

Zpracování odpadů s tetrachloethylenem technologií MSO

Vojtěch Galek, Anna Černá, Jan Hadrava, Petr Pražák

vojtech.galek@cvrez.cz

Centrum výzkumu Řež s.r.o., Řež, Hlavní 130, Husinec-Řež, Česká republika

Souhrn

Technologie Molten Salt Oxidation (MSO) využívá taveniny anorganických solí a vysokých teplot k bezplamenné oxidaci pod hladinou soli. V laboratorním měřítku je technologie využívána k likvidaci neozkoušených odpadů. Experimenty probíhaly při teplotě 980 °C a jako tavenina byl využit Na_2CO_3 . Jako odpad byl dávkován čistý C_2Cl_4 a spaliny byly analyzovány přístrojem Testo 350. Byla sledována účinnost záchytu Cl_2 analýzou vzorků taveniny. Příprava a průběh experimentů sloužily k ověření funkčnosti laboratorní aparatury a její další využití k likvidaci chlorovaných látek.

Klíčová slova: MSO, chlorované odpady, organické odpady

Úvod

Každý rok vzniká po celém světě více a více nebezpečných odpadů, které jsou výsledkem rozvoje infrastruktury a ekonomiky. Běžně jsou tyto odpady likvidovány fyzikálními a chemickými procesy ve spalovnách nebo jsou ukládány na skládky odpadů. Ukládání není vhodný způsob likvidace odpadů obsahujících nebezpečné látky, které mohou loužením proniknout do spodních vod. Spalování těchto odpadů je vhodné díky nízké ceně spalovacího procesu a možnosti recyklace produktů. Nicméně tyto procesy jsou náročné z hlediska čištění odpadů a odplynů. Do kategorie těchto nebezpečných odpadů spadají chlorovaná organická rozpouštěla a organické odpady. V rozmáhajícím se průmyslu je jejich využití vyšší než dříve. Kvůli vysokým nárokům na čištění spalin a celkově nižším emisím je proto vhodné využít nové typy likvidace nebezpečných chlorovaných látek (1,2,3).

Technologie Molten Salt Oxidation (MSO) je proces využívající vysokých teplot a alkalických solí pro likvidaci organických odpadů. Při procesu jsou odpady dávkovány spolu s oxidačním médiem pod hladinu taveniny alkalických solí, kde dochází k bezplamennému spalování. Snížení emisí chlorovaných látek je dosaženo díky reakci halogenů s taveninou za vzniku halogenidů. Ostatní nespalitelné anorganické látky, např. těžké kovy a radionuklidy, jsou zachyceny v tavenině a mohou být snadno separovány. Při použití Na_2CO_3 , jako alkalické taveniny, jsou odplyny neutralizovány na NaCl . Dle literatury je záchyt plynného Cl_2 při použití taveniny alkalické soli více než 90 % a probíhá podle neutralizační reakci uvedených v následujících rovnicích, kde X značí halogeny (4):



Pro přímou reakci spalování tetrachlorethylenu:

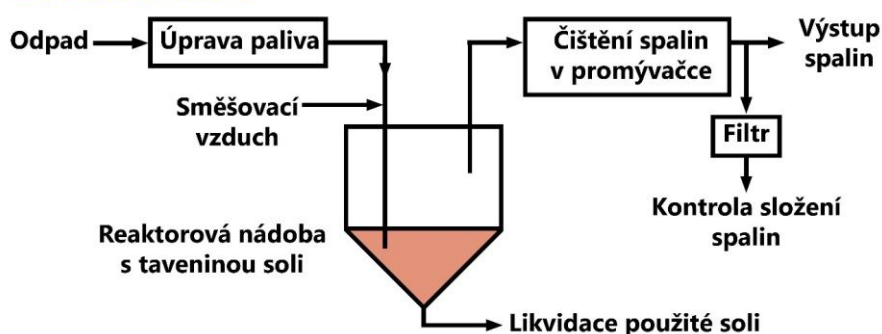


Proces MSO má oproti spalování několik výhod. Pracovní teplota závisí na použití alkalické soli, ale celkově je nižší než při přímém spalování. Alkalické uhličitany a jejich směsi mají teploty tání od 400 do 950 °C a čím nižší teplota, tím lepší ekonomičnost celého procesu. Alkalické taveniny také působí jako skrúbr pro kyselá látky a eliminují tím potřebu použití čištění koncových plynů. Tavenina soli má funkci stabilního teplosměnného média, které odolává teplotním šokům. I přes řadu výhod má technologie své nedostatky. Jedním z hlavních nedostatků je nižší ekonomická výhodnost oproti spalovacím procesům, protože je pro provoz využíván elektrický ohřev. Další nevýhodou je vysoká korozivita prostředí. Konstrukční materiály nemají vysokou životnost, pokud jsou kontaktu s taveninou za vysokých teplot a v oxidačním prostředí. (5,6).

Laboratorní aparatura MSO

V laboratořích Centra výzkumu v Řeži je k dispozici jedno-reaktorová aparatura MSO. Je tvořena reaktorovou nádobou s válcovou reaktorovou vložkou ze slitiny Inconel 703. Další části aparatury tvoří odnímatelná dávkovací hlava s výměnným injektorovým systémem a peristaltické čerpadlo k dávkování kapalného paliva. Ohřev reaktorové nádoby je zabezpečen pomocí laboratorní pece LAC LMW 05/12 s regulátorem Industry. Oxidační médium je dávkováno z tlakové lahve na vzduch. Schéma zařízení je uvedeno na obr. 1:

Schéma MSO



Obrázek 1: Schéma jedno-reaktorové aparatury MSO

Dávkování C_2Cl_4 probíhalo pomocí peristaltického čerpadla do injektorové části, kde byl odpad smíchán se vzduchem a společně byly vedeny do reakční nádoby pod hladinu soli. Vzduch, který zároveň slouží jako chladiivo, byl veden silnější trubičkou, aby nedocházelo ke vzniku strusky a ucpání dávkovací trubičky. Otvorem ve víku byly spaliny vedeny do expandéru, kde docházelo k záchytu pevných látek a dehtu. Následně byly spaliny vedeny do promývačky, kde byly probublávány v roztoku $AgNO_3$. Roztok $AgNO_3$ byl po každém experimentu vyměněn. Složení odplynů bylo kontinuálně analyzováno přenosným přístrojem Testo 350.

Experimentální část

Použité chemikálie a materiály

Pro experimenty byl jako kapalný odpad použit čistý C_2Cl_4 . Jako tavenina byl použit Na_2CO_3 s teplotou tání $851\text{ }^\circ\text{C}$ a celková navážka činila 2130,5 g pro první tři experimenty. Pro čtvrtý experiment byla připravena nová navážka 2230 g Na_2CO_3 . K čištění spalin v promývačce byl použit roztok 30 hm.% $AgNO_3$.

Příprava vzorků a analýza

Po odebrání byly vzorky ponechány vychladnout na laboratorní teplotu a následně zváženy na analytických vahách RADWAG AS 60/220.R2. Po zvážení byly vzorky rozpuštěny ve 100 ml 20 hm.% HNO_3 . Koncentrace chloridů byla provedena argentometrickou titrací a následně byla vypočítána celková účinnost jednotlivých experimentů.

Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci •

Průběh experimentů

Byly provedeny čtyři experimenty. Teplota taveniny při dávkování kapalného odpadu byla stejná u všech experimentů, 980 °C a průtok vzduchu byl 4,5 l/min. Nadávkované množství kapalného odpadu u jednotlivých experimentů je uvedeno v tabulce 1. Rozdílně nadávkované množství bylo provedeno z důvodu zamezení rychlého nasycení taveniny vznikajícím NaCl a limitním množstvím plynného chloru, které bylo možné zachytit v promývačce. Pomocí analyzátoru spalin byly v průběhu experimentů zaznamenávány hodnoty koncentrací O₂, CO, CO₂, SO₂ a NO_x. Po ukončení dávkování kapalného odpadu, byly odebrány vzorky taveniny pro analýzu obsahu chloridů.

Tabulka 1: Přehled parametrů jednotlivých experimentů

Experiment	Teplota taveniny (°C)	Průtok vzduchu (l/min)	Nadávkováno C ₂ Cl ₄ (g)
1	980	4,5	13,1
2			53,5
3			34,6
4			19,6

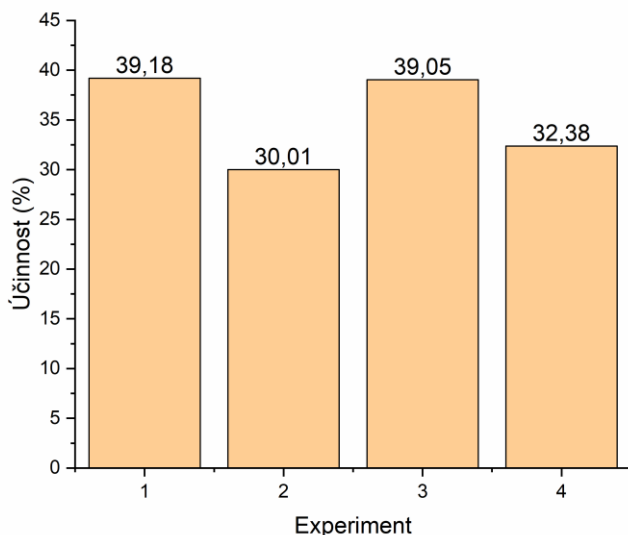
Výsledky a diskuze

Cílem experimentů bylo zachytit co nejvíce plynného Cl₂ do pevné chloridové formy, aby emise byly co nejnižší. Experimenty proběhly celkově 4. Pro první 3 byla použita stejná tavenina, tedy koncentrace chloridů narůstala. Poslední experiment proběhl s novou navážkou Na₂CO₃, aby nedocházelo k uvolnění velkého množství korozních produktů z injektorové části. Stanovení složení odplynů pomocí analyzátoru sloužilo spíše ke kontrolním účelům průběhu spalování. Bylo kontrolováno množství O₂ v odplynech, abychom byli schopni stanovit začátek reakce.

Před odběrem vzorků byla tavenina promíchána ocelovou naběračkou a až následně byl odebrán vzorek. Výsledky experimentů byly přepočítány tak, aby se účinnost záchytu vždy vztahovala na daný experiment. Pro stanovení účinnosti bylo uvažováno s rovnoměrnou distribucí Cl⁻ v celém objemu roztavené soli. Na obr. 2 jsou uvedeny účinnosti záchytu Cl⁻ v tavenině podle jednotlivých experimentů.

Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci •
Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci •
Zde může být upoutávka na vaši firmu, stane-li se PATRONEM ČÍSLA, a její jméno bude na každé stránce!

Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci •



Obrázek 2: Záchyt chloridů v tavenině soli

Jak je vidět z obr. 2, tak záchyt Cl⁻ v tavenině byl průměrně kolem 35 %. Při posledním experimentu se projeví nečekané jevy, které zapříčinily předčasný konec experimentu a nutnost vyměnit trubičky v injektorovém systému. Proto nebyly provedeny další experimenty.

Účinnost záchytu Cl⁻ v tavenině je poměrně nízká. Při předpokladu chemické reakce (2) by měla být účinnost záchytu podstatně vyšší, než je uvedená. Je tedy pravděpodobné, že celý jev probíhá dle jiné reakce nebo je záchyt plynného Cl₂ ovlivněn fyzikálními parametry procesu jako jsou vysoká teplota, nízká hladina taveniny a velké množství dávkovaného vzduchu.

Celkově se ale musí brát v potaz jedno-reaktorové uspořádání aparatury. Účinnost spalovacího procesu MSO je určena počtem reaktorů, což bylo zjištěno jak z literatury, tak ze získaných zkušeností z předchozích experimentů. Celková účinnost záchytu by byla vyšší při použití dalšího reaktoru s taveninou soli. V dalších výzkumech se chceme zaměřit na experimenty s více reaktory, s úpravou taveniny soli a se stanovením vlivu teploty na účinnost záchytu Cl₂.

Závěr

Byly provedeny čtyři experimenty se spalováním C₂Cl₄ v tavenině Na₂CO₃ při teplotě 980 °C v jedno-reaktorovém uspořádání MSO. Během experimentů bylo celkově nadávkováno do první vsázky soli 101,2 g C₂Cl₄, resp. 19,6 g C₂Cl₄ do druhé vsázky. Silná koroze injektorové části dávkovací hlavy zamezila dalším experimentům s novou vsázkou. Po každém experimentu byl odebrán jeden vzorek, který byl následně rozpuštěn v HNO₃ a koncentrace chloridů byla stanovena pomocí argentometrické titrace.

Účinnost záchytu plynného Cl₂ do pevné formy NaCl byla průměrně 35 %. Tato účinnost není moc vysoká, pokud vezmeme v potaz data z literatury, že likvidace chlorovaných odpadů a celkový záchyt plynného Cl₂ má být přibližně 90 %. Je tedy možné, že záchyt neprobíhá pouze dle rovnice, ale může simultánně probíhat reakce jiná, při které dochází k úniku plynného Cl₂. Musí se ale brát zřetel na jedno-

Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci •
Zde může být upoutávka na vaši firmu, stane-li se PATRONEM ČÍSLA, a její jméno bude na každé stránce!

Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci • Záhlaví vyhrazeno pro redakci •

reaktorové uspořádání aparatury. Z literatury a experimentálních zkušeností víme, že pro úplnou likvidaci je potřebné nejméně dvou-reaktorové uspořádání.

V dalších experimentech se chceme zaměřit na úpravu taveniny a ověření vlivu fyzikálních vlastností na účinnost záchytu plynného Cl_2 . Dále se chceme zabývat vlivem průtoku vzduchu do taveniny a složením taveniny. Chceme se také zabývat likvidací dalších chlorovaných odpadů např: chlorbenzen, PVC atd. Pro možnost ověření dat získaných z literatury máme v plánu vylepšit laboratorní aparaturu na dvou-reaktorové uspořádání, které nám umožní lépe porovnávat získaná data.

Literatura

- 1) Lin, C., Chi, Y., Jin, Y., Jiang, X., Buekens, A., Zhang, Q., & Chen, J. (2018). Molten salt oxidation of organic hazardous waste with high salt content. <https://doi.org/10.1177/0734242X17748364>
- 2) Yang, H., Cho, Y., Eun, H., & Kim, E. (2019). Destruction of chlorinated organic solvents in a two-stage molten salt oxidation reactor system, (September 2007). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.055>
- 3) Flandinet, L., Tedjar, F., Ghetta, V., & Fouletier, J. (2012). Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts. *Journal of Hazardous Materials*, 213–214, 485–490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.037>
- 4) Yao, Z., Li, J., & Zhao, X. (2011). Molten salt oxidation: A versatile and promising technology for the destruction of organic-containing wastes. *Chemosphere*, 84(9), 1167–1174. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.061>
- 5) Volkovich, V. A., Gri, T. R., Fields, M., & Fray, D. J. (1998). Oxidation of ceramic uranium dioxide in alkali metal carbonate-based melts : a study using various oxidants and comparison with UO_2 powder. *Journal of Nuclear Materials*, 256(0022), 131–138.
- 6) Yang, H., Cho, Y., Eun, H., & Kim, E. (2008). Destruction of chlorobenzene and carbon tetrachloride in a two-stage molten salt oxidation reactor system, 73. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.045>

Naformátováno: Bez podtržení, Barva písma: Automatická

Poděkování

↪ Předložená práce vznikla díky projektu podporovaného TA ČR č. TN0100007 v rámci Programu Národní centra kompetence - 1. VS.

Naformátováno: Standardní písmo odstavce, Písmo: (výchozí) Arial, Tučné, Barva písma: Text 1

Naformátováno: Normální, Odsazení: První řádek: 0,5 cm

Naformátováno: Normální, Zarovnat do bloku, Odsazení: První řádek: 0,5 cm, Mezera Před: 6 b., Za: 6 b., Řádkování: Násobky 1,15 ř., Bez odrážek a číslování

Naformátováno: Písmo: (výchozí) Arial, 11 b.

Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci • Zápatí vyhrazeno pro redakci •
Zde může být upoutávka na vaši firmu, stane-li se PATRONEM ČÍSLA, a její jméno bude na každé stránce!