

ZNEŠKODŇOVÁNÍ RADIOAKTIVNĚ KONTAMINOVANÝCH IONTOMĚNIČŮ OXIDACÍ V TAVENINĚ SOLI – DÍLČÍ VÝSLEDKY PROJEKTU

Doc. Ing. Michael Pohořelý, Ph.D., Ing. Michal Šyc, Ph.D., Ing. Petr Stanovský, Ph.D. - ÚCHP AV ČR
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6

Ing. Jaroslav Stoklasa Ph.D., Ing. Bc. Lucie Karásková Nenadálová, Ph.D., Petr Pražák
Centrum výzkumu Řež, s.r.o., Husinec-Řež č.p. 130, 250 08

Ing. Štěpán Svoboda, Ing. Lukáš Grič, Ing. Petr Fabián
Chemcomex Praha, a.s., Elišky Přemyslovny 379, 156 00 Praha 5

Technologie MSO (Molten Salt Oxidation - Oxidace v tavenině soli) je slibnou technologií pro kompletní rozklad radioaktivních a toxických odpadů oxidací v tavenině soli. Její bezprecedentní výhodou v případě likvidace radioaktivních látek je, že během oxidace dochází k zachytu radionuklidů a kyselých plynů v tavenině soli, v důsledku čehož tyto látky nepřecházejí do odplynů.

V prvním roce řešení projektu byly stanoveny důležité palivo-energetické a fyzikálně-chemické vlastnosti vytipoovaných iontoměničů s ohledem na transport a dávkování do technologie a byly vytipovány uhlíčitanové soli vhodné k použití jako tavenina. Dále byly zkoušeny modelové směsi boritanové, které byly přizpůsobeny složení odpadních materiálů.

MODELOVÉ IONEXY

K přípravě modelové směsi ionexů byla použita směs ionexů, konkrétně katexu PUROLITE C100 a anexu PUROLITE A400MB, které byly v poměru 2:1. Tato směs musela být před svým dalším použitím vysycena. Vysycení ionexů bylo provedeno na 90 % jejich celkové kapacity. Pro laboratorní zkoušení byly užity i jednotlivé vysycené ionexy.

PUROLITE A-400MB-OH je silně bazický anex typu I. s vysokou užžitnou kapacitou a schopností dosáhnout nízkých hodnot zbytkového křemíku. Tento anex má vynikající kinetiku, která umožňuje snížit obsah aniontů jak silných tak i slabých kyselin na velice nízké hodnoty a umožňuje dosažení příznivé výměnné kapacity.

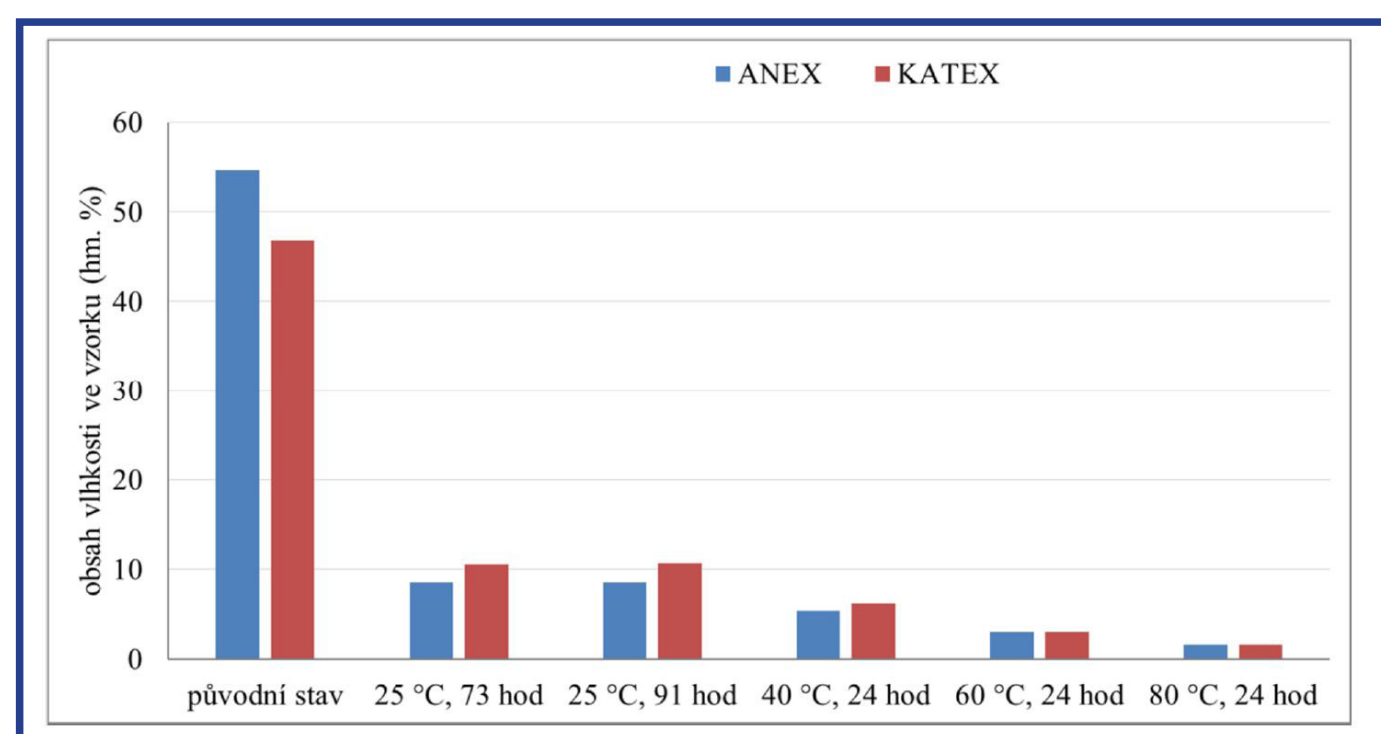


Vlhké ionexy před sušením.
Vlevo anex A-400 (světlý), vpravo katex C-100.

PUROLITE C-100-H je silně kyselý gelový katex se sulfonovou skupinou. Tento katex je vhodný pro použití v demineralizačních procesech, především v úpravě vody.

Odvodňování ionexů

- 3.1 Odvodňování ionexů scezením na síť
- 3.2 Odvodňování ionexů odsáváním vodné fáze na filtrační nuči
- 3.3 Dekantační odstředování
- 3.4 Sušení ionexů – samovolné – při vyšších teplotách



Úbytek hmotnosti anexu A-400 MB-OH a katexu C-100-H

Palivo-energetické vlastnosti vybraných iontoměničů

Výsledky význačných palivo-energetických rozborů anexu ukazují, že studovaný anex je spalitelný i v původní (vlhké) formě. Obsah vlhkosti byl větší než 50 %. Obsah popela se pohyboval v intervalu od 4,1 do 16,1 hm. %, což naznačuje, že vzorek je nehomogenní. Hořlavina je dominantně tvořená prchavou hořlavinou, což naznačuje velkou reaktivitu anexu. Výsledky palivářského rozboru byly doplněny termickou analýzou. Z výsledků vyplývá, že vzorek obsahuje těžko spalitelný podíl uhlíku, respektive neprchavé hořlaviny. U vzorku spáleném za teploty 815 °C byla po odebrání svrchní vrstvy zjištěna sintrace popela a materiálu pokusné misky.

Z termické analýzy vyplývá, že vzorek se rozkládá ve dvou teplotních intervalech: 280–420 °C a 390–450 °C. První rozklad je doprovázen intenzivním vývinem tepla, druhý je naopak endotermní, což je zásadní pro návrh dávkovací tratě směsného ionexu přímo do taveniny.

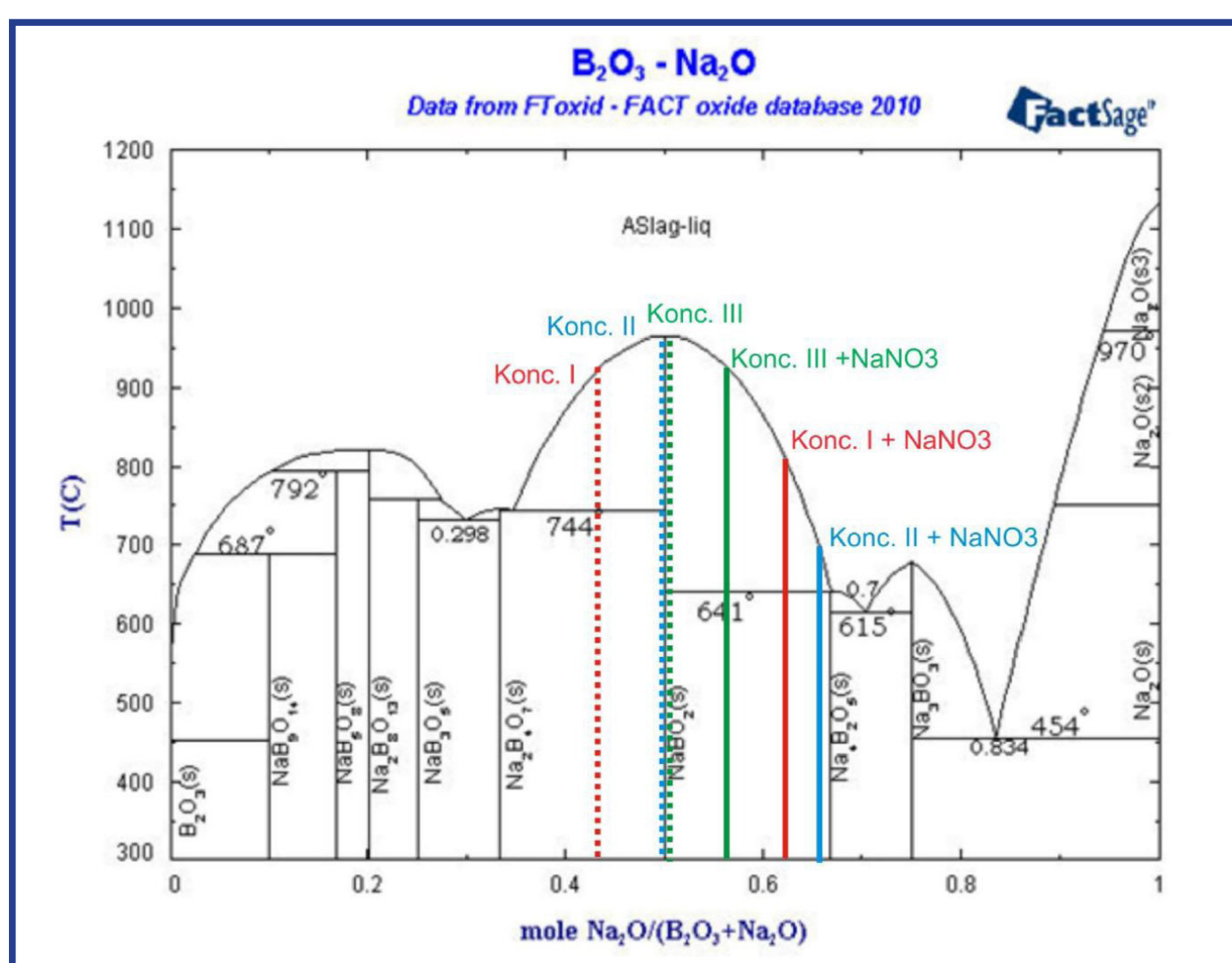


Vzorek popela anexu (550 °C)

MODELOVÉ KONCENTRÁTY PRO PŘÍPRAVU TAVENINY

	modelový koncentrát			
	komplexní	I	II	III
	navážka (g)			
H ₃ BO ₃	56,0	100,0	100,0	100,0
NaCl	2,8			
Na ₂ CO ₃	35,32			
NaNO ₃	20,56	125,0	125,0	42,5
Na ₂ SO ₄	3,84			
Na ₂ oxalate	4,22			
NaNO ₂	2,37			
KNO ₂	17,41			
NaOH	24	48,6	62,6	65,7

Složení modelových boritanových koncentrátů



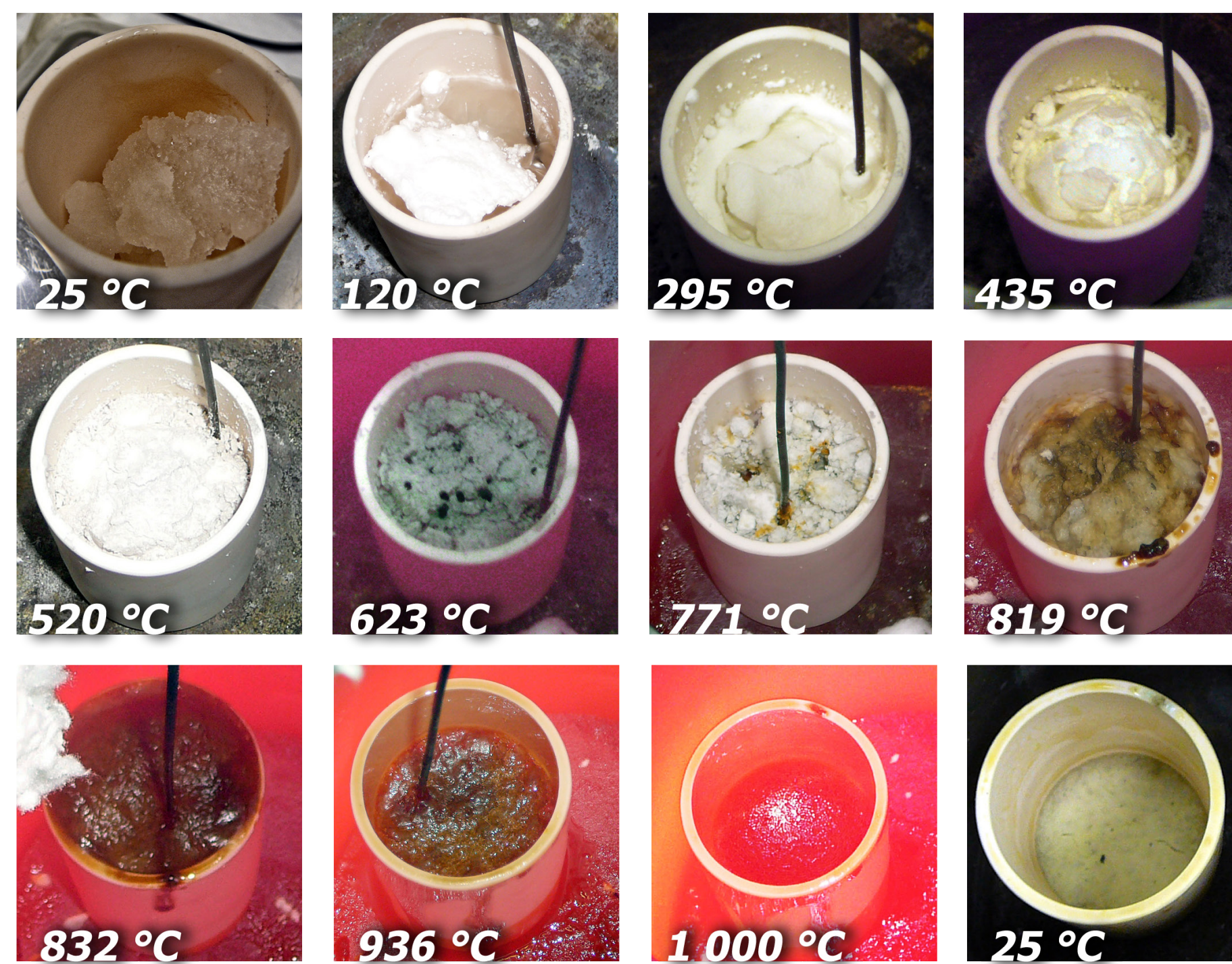
Fázový diagram systému Na₂O-B₂O₃ pro modelové koncentráty

OVĚŘOVÁNÍ NA LABORATORNÍ APARATUŘE MSO

Na laboratorní aparatuře byl odzkoušen průběh procesu oxidačního spalování v roztavené soli. Sledovalo se také složení spalin. Byly prověřovány některé poznatky získané jednotlivými samostatnými postupy.

Vytipovaly a vyzkoušely se materiály určené k užití jako tavenina technologii MSO. Šlo o uhlíčitany sodné a draselné, užitě jednotlivě. Byla sledována i eutektická směs uhlíčanů sodného, draselného a lithného.

Dále se experimentovalo s modelovými boritanovými směsmi, které byly připraveny tak, aby modifikovaly složení potenciálních odpadních látek. Byly stanoveny jejich některé relevantní fyzikálně-chemické a reologické vlastnosti se zřetelem na další aplikování.



Průběh přípravy roztavené soli ve složení boritanového modelového komplexního koncentrátu. Do malého keramického kelímku naváženo 66,8 g vzorku soli (vlhká krusta), na peci nastaveno 1 020 °C.



Odebraný vzorek roztavené soli



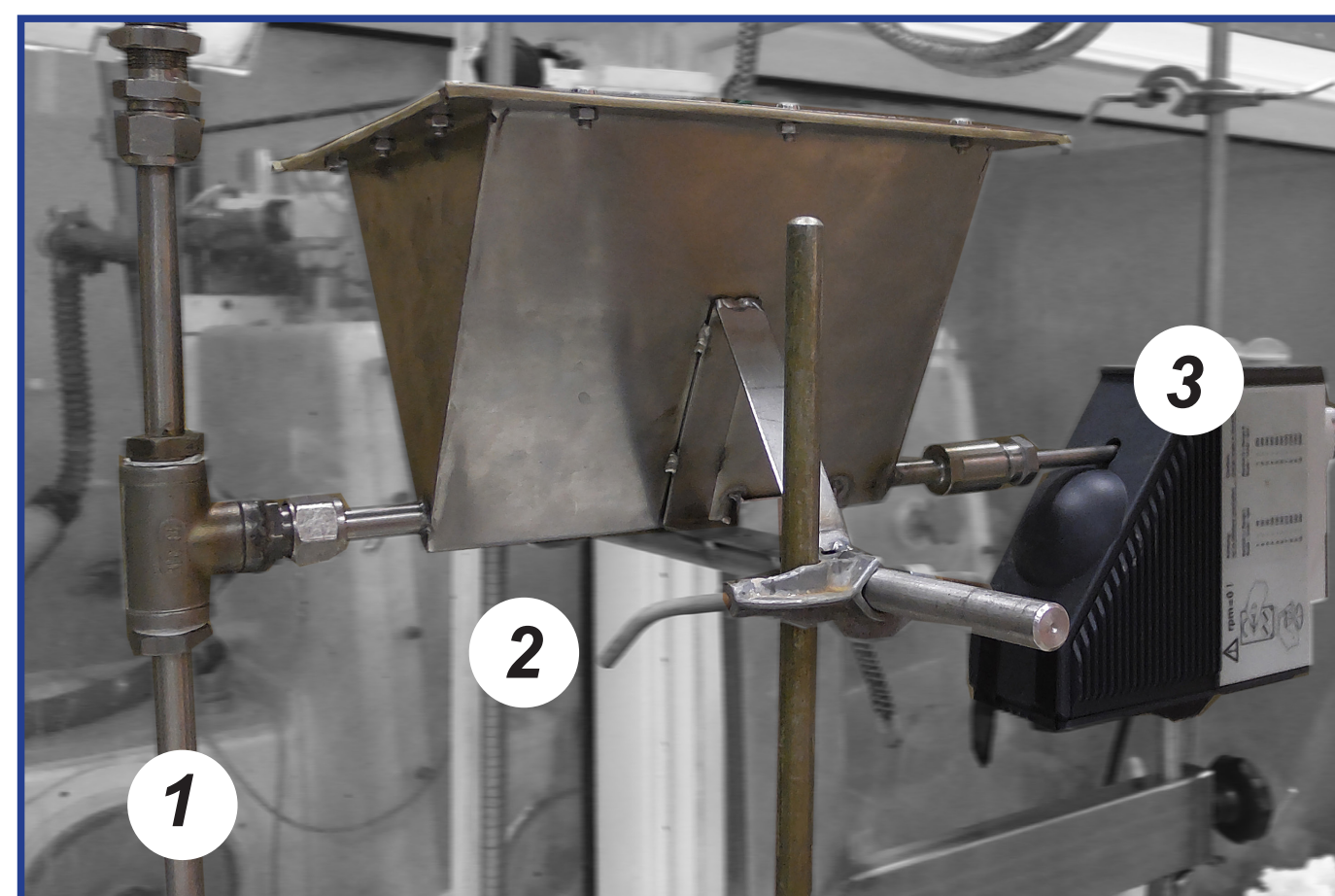
Ztuhlý vzorek modelové soli

Dávkování paliva

U iontoměničů byly studovány klíčové vlastnosti pro jejich transport a dávkování do technologie jako paliva. Sledovala se schopnost uvedení malé vrstvy materiálu do pohybu. Největší význam měla vlhkost materiálu.

Sledoval se sypaný uhlí skloubový pro běžný vysušený ionex. Chování katexu i anexu bylo velmi podobné. U dávkovací části aparatury se měřila odchylka od roviny. Pokud této uhlí nedosahoval alespoň hodnoty 30°, materiál se bez mechanické pomoci nepohnul. Pro velmi vlhké materiály tato hodnota dosahovala až 45°. Hodnotu sypaného uhlí také ovlivňoval granulometrický charakter materiálu. Pokud šlo o kuličky stejné velikosti, hodnoty byly o cca 3 až 5° menší.

Dále se sledoval vliv průtoku vzduchu na dávkování ionexu. V souvislosti s tím byla několikrát přestavována tato část aparatury. Získaly se jen orientační výsledky. Zjistilo se, že větší průtok vzduchu nebo větší tlak než je pro dané upořádání optimální nevede vždy k lepšímu strhávání částic do proudu plynu, ale naopak může až bránit toku pevných částic paliva (ionexu). Příliš nízký průtok vzduchu zase nestrhává optimálně částice do proudu nebo v jiném případě není dodržen optimální spalovací poměr a roste obsah CO ve spalinách nebo se do taveniny dostává nespálený uhlík.



Dávkovací systém:

1. směšovací spojka
2. nádoba s ionexem
3. pohon dopravního šneku

Sledování koroze



Byly prováděny zkoušky se vzorky kovových slitin a byly porovnávány korozní rychlosti komplexní boritanovou taveninou, které byly získané z úbytku hmotnosti. Nižší úbytky materiálů byly u slitin. Nejnížší byly u materiálů Inconel 713, větší u ASTM 316Ti. Z výsledků pozorování postupu koroze vzorku na mikroskopu je zřetelné, že významný vliv má prvotní povrchová úprava. Byly porovnávány stejné materiály hladké s nezřetelnými stopami broušení povrchu plochy a s plochou s viditelnými stopami po broušení. Čím mají materiály hladší povrch, tím jsou v počátku dlouhodobě odolnější zejména proti důlkové a hladinové korozi. S prodlužujícím časem se odolnost vyrovná.

U materiálů typu Inconel 713 byl na mikroskopu v závislosti na čase zaznamenán nárůst koroze ovlivněné vrstvy materiálu, kdy rostla celková tloušťka, ale zároveň ubývala hmotnost materiálu. Korozní vrstva drží kompaktní a neodpadává. Je to odlišné u materiálu ASTM 316Ti, kde korozní vrstva odpadá a celková koroze je rychlejší. Bylo pozorováno, že se v materiálu slitiny selektivně rychleji rozpouštějí některé jeho součásti více než jiné.

SHRNUTÍ

Byly studovány a popsány podstatné materiály s ohledem na technologii oxidace v tavenině soli. Stanoveny důležité palivo-energetické a fyzikálně-chemické vlastnosti vytipoovaných iontoměničů a sledovány jejich důležité vlastnosti s ohledem na transport a dávkování do technologie. Byly vytipovány uhlíčitanové soli vhodné k použití jako tavenina a dále byly zkoušeny modelové směsi boritanové, které byly přizpůsobeny složení odpadních materiálů. Bylo sledováno jejich chování a fyzikálně-chemické a reologické vlastnosti pro užití pro technologii MSO.

Projekt (TA04021660/ Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměničů oxidací v tavenině soli) je řešen s finanční podporou TA ČR.

Seznam dílčích zpráv:

[1] Ing. Jaroslav Stoklasa, Ph.D., Petr Pražák, Ing. Bc. Lucie Karásková Nenadálová, Ph.D., Ing. Pavel Kús Ph.D., Ing. Vojtěch Galek: Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměničů oxidací v tavenině soli, Dílčí zpráva projektu TA04021660, Oddělení Jaderný palivový cyklus, Centrum výzkumu Řež s.r.o. (2015)

[2] Doc. Ing. Michael Pohořelý, Ph.D., Ing. Michal Šyc, Ph.D., Ing. Petr Stanovský, Ph.D., Ing. Martin Krček, Ing. Tomáš Durda, Ing. Markéta Tošnarová: Palivo-energetické vlastnosti vybraných iontoměničů (Purolit A-400 MB OH a Purolit C-100 H) a důležité vlastnosti vhodných tavenin pro proces MSO, Dílčí zpráva projektu TA04021660- Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměničů oxidací v tavenině soli za rok 2015, Laborator procesů ochrany prostředí, Ústav chemických procesů Akademie věd ČR, v.v.i. (2015)

[3] Ing. Lukáš Grič, Ing. Petr Fabián: Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměničů oxidací v tavenině soli, Dílčí zpráva projektu TA04021660, Chemcomex Praha, a.s. (2015)