

Aplikace technologie MSO pro přepracování radioaktivních odpadů

Ing. Jaroslav Stoklasa, Ph.D., Ing. Jan Hadrava, Ing. Vojtěch Galek, Centrum výzkumu Řež;
e-mail: jaroslav.stoklasa@cvrez.cz; jan.hadrava@cvrez.cz; vojtech.galek@cvrez.cz

Souhrn

Technologie oxidačního spalování v roztavené soli (MSO) byla ověřena pro využití při zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměníčů. Porovnání jednostupňové a dvoustupňové technologie MSO, zhodnocení vlivu změn rozměrů zařízení na probíhající pochody, distribuce sledovaných kovů zařízením a potenciální využití této technologie.

Klíčová slova: alkalické soli, pevné odpady, oxid uhličitý, oxid uhelnatý, iontoměníče

Úvodní informace

V průběhu minulého roku byla dokončena výstavba čtvrt provozního zařízení v rámci projektu SUSEN. Při zprovoznění zařízení, které probíhalo při 800°C, jako tavenina byla použita směs Na_2CO_3 a K_2CO_3 . Později byly použity tyto uhličitany samostatně. Boritanové taveniny byly na základě nepříznivých výsledků zkoušek na laboratorním zařízení a dalších doprovodných experimentů prozatím vyřazeny ze zkoušení pro teploty pod 1000°C. Technologie je vhodná k likvidaci organických odpadů kontaminovaných radionuklidy a organických nebezpečných odpadů. Organický základ odpadu je oxidován tak, aby uhlík byl převeden na oxid a vodík na vodu. Halogeny a další látky, nejčastěji mají významný obsah síry, jsou převedeny na kyselé spaliny, které jsou následně zachyceny v alkalické tavenině jako halogenidy respektive sírany. Ostatní nespalitelné anorganické látky, např. těžké kovy a radionuklidy, jsou zachyceny v tavenině.

Zařízení

Postavená technologie MSO (Molten Salt Oxidation - Oxidace v tavenině soli) je dvou reaktorová a pracuje v rozmezí teplot od 400 do 950°C. Řízení teplot v reaktorech je samostatné a umožňuje nastavit v každém reaktoru jinou teplotu. Úloha druhého stupně je často proměnlivá, ale v zásadě doplňuje 1. stupeň v některé schopnosti (např. dopálení rozkladných produktů, pohlcení aerosolů a pevných látek) nebo působí jako určitá pojistka například bezpečnostní, jak vyplývá ze zpracovaných literárních rešerší kolem jedno- i dvou- reaktorového uspořádání s různou taveninou.

Druhý reaktor je zejména využit k vysokoteplotní oxidaci spalin (odplynu) s vysokým obsahem oxidu uhelnatého CO, uhlovodíkových zbytků a pro zachyt úletových popelovin s obsahem radionuklidů. Pro dosažení optimálního průběhu oxidace teplota musí být vyšší než 800°C, přičemž je výhodnější provozovat reaktor alespoň při 900°C s cílem snížení nutné doby prodloužení reaktantů v reaktoru [8].

Také dvoustupňová čtvrt provozní technologie MSO se dá provozovat jako jednostupňová. Bylo provedeno několik experimentů při tomto uspořádání. Změna spočívala v tom, že roztavená sůl byla jen v 1. reaktoru. Druhým reaktorem bez roztavené soli procházeli spaliny z prvního reaktoru přímo do části sledující plynné produkty, zachycující aerosoly a těkavé kovy. Byly potvrzeny některé výsledky naměřené už na laboratorním aparatuře. Byly zaznamenány rozdíly vyplývající z odlišného uspořádání a některé jsou zachyceny v tabulce 1.

Byly provedeny také zkoušky na alternativních zařízeních a laboratorní aparatuře, které doplňovaly poznatky o technologii MSO.

V průběhu procesu probíhá značné množství nezávislých pochodů, z nichž některé byly identifikovány [1] v průběhu dřívějších laboratorních zkoušek a další se objevují při zvětšení zařízení z laboratorního na čtvrt provozní [4]. Například po otevření výstupu plynů z reaktoru zaznamenáváme na analyzátoru spalin, že i bez intenzivního proudění přehřátého vzduchu dochází pohybu plynného CO_2

systémem. Zdrojem jsou zahříváné uhličitanové soli. Počátek se projeví nárůstem množství CO_2 , kdy je postupně snížen obsah kyslíku ze vzduchu až k nule.

Tabulka 1: Zjištěné rozdíly mezi jednostupňovým a dvoustupňovým reaktorem

Sledované profily	Jednostupňové provedení	dvoustupňové provedení
Tavenina soli s optimální viskozitou	Omezen unik aerosolu, těkavých kovů a kyselých plynů	Zachycena většina (více než 99%) aerosolu, a těkavých kovů a kyselých plynů
Spaliny při nastaveném přebytku kyslíku	Obsah CO v řádu kolísá od jednotek do stovek až výjimečně tisíců ppm	Obsah CO v řádu jednotek ppm
Filtry	Zachyceno více unikajících aerosolů a kovů v hmotnostních jednotkách	Omezeno množství unikajících aerosolů a kovů v hmotnostních jednotkách
Náklady na pořízení zařízení	Jsou nižší při zaplnění stejného prostoru	Jsou vyšší při zaplnění stejného prostoru
Účinnost procesů MSO	Nejednoznačné, dle literatury vždy závisí na velikosti podstatných částí zařízení a celé sestavě	
Ovladatelnost zařízení	Mírně jednodušší příprava experimentu	Složitější příprava celé sestavy pro experimenty
Reaktorová část	Dostatečná kapacita pro zachycení kovů z odpadů a radioaktivity, ale musí zde být nakumulován zachycený celek	Zvýšená kapacita pro účinnější zachycení kovů z odpadů s možností rozdělení radioaktivity do dvou částí, pokud není zachyceno vše už v 1. reaktoru

Základní změny při přípravě čtvrt provozního zařízení je při plnění reaktoru definovanou solí, kdy je nutné v dolní části každého reaktoru vytvořit tzv. studenou zátku. Po jejím utvoření se zahajuje roztavení soli v celém zbytku reaktoru. Následně se obdobně postupuje u druhého reaktoru.

Pro dávkování spalované pevné složky se zásobník naplní palivem (iontoměniče). Vyhodnocovacím systémem je možné zaznamenávat průběh dávkování paliva, neboť je zásobník pomocí tenzometrických vah vážen. Pro spalované kapalně palivo, například kontaminované oleje, se použije jiná nezávislá dávkovací cesta.

Součástí přípravy zařízení je i příprava dávkování vzduchu (oxidační složky), jeho předeřívání, nastavení a sledování tlaku a průtoku.

Spaliny odcházející z reaktorů, při správné optimalizaci, by měly obsahovat pouze CO_2 , H_2O , a N_2 . Zařízení je experimentální a ve spalinách se mohou nacházet jak nezureagované plynné látky, tak pevné částice. Technologie čtvrt provozního zařízení MSO obsahuje proto systém čištění spalin, který je tvořen cyklónem, dvěma tepelnými výměníky a separátorem kondenzátu. Posledním krokem je absorpce na aktivním uhlí. Součástí jsou detektory umožňující sledovat a monitorovat odcházející plyny. Výstupy jsou kondenzáty a plyny odváděné vzduchotechnikou z haly.

Velmi důležité je věnovat náležitou pozornost vlhkosti pevného paliva (iontoměniče) v zařízení. Optimálních vlastností vhodných pro manipulaci a pohyb paliva v zařízení s ohledem na vlhkost se dosáhne jen sušením. Důležité je i to, že po sušení iontoměniče částečně do sebe pohlcují vodu z okolí a stávají se zpět navzájem lepivými. Aby nebyly příliš ovlivněny jiné vlastnosti paliva (tvar, rozměry, pevně vázaná voda, natavování povrchu apod.) bylo sušení prováděno při 65°C .

Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměníčů

Na zařízení MSO nebylo možné použít reálné radioaktivní aktivní odpadní iontoměníče, proto byly připraveny modelové kontaminované iontoměníče. V principu však pro jejich přípravu byly použity informace o chemickém složení odpovídajících odpadů jaderných elektráren, kde iontoměníče slouží jako čistící komponenta pro odpadní vodu primárního okruhu.

Bylo sledováno chování vysyceného iontoměníče se simulovanou aktivitou PUROLITE C100-H a anexu PUROLITE A400MB-OH a byly připraveny speciální směsi. Pro zkušební vzorky dle [5] bylo určeno množství kationtů cesia, stroncia a kobaltu, aby se dosáhlo 1 hmotnostní procento každého prvku z hmotnosti čistého (vlhkého) iontoměníče. Zbytek kapacity katexu byl vysycený ionty Na^+ a K^+ . Anex byl vysycený ionty BO_3^- a NO_3^- v molárním poměru 1:1. Jejich konzistence byla po částečném odvodnění a vysušení lepivá až plastická. S ohledem na předpokládané ale spíše nežádoucí chování lepivých materiálů v dávkovacím zařízení, technologie MSO si vyžadovala další úpravy vlastností iontoměníčů, zejména snížením vlhkosti.

Výsledky, získané s neaktivními modifikovanými kontaminovanými iontoměníči, kde radioaktivní izotopy odpadních iontoměníčů byly zaměněny ve stejném poměru neaktivními izotopy, z pohledu fyzikálně chemického na celý proces při ověřování technologie tyto zkoušky nahradily. Stejně jako je doplnily další doprovodné laboratorní zkoušky. Nebylo však možné provést úplné ověření technologie s aktivními látkami z důvodu legislativních požadavků na práci s aktivními látkami. Zejména jde o vytvoření a schválení systému kontrolovaného pracoviště pro práci s aktivními látkami.

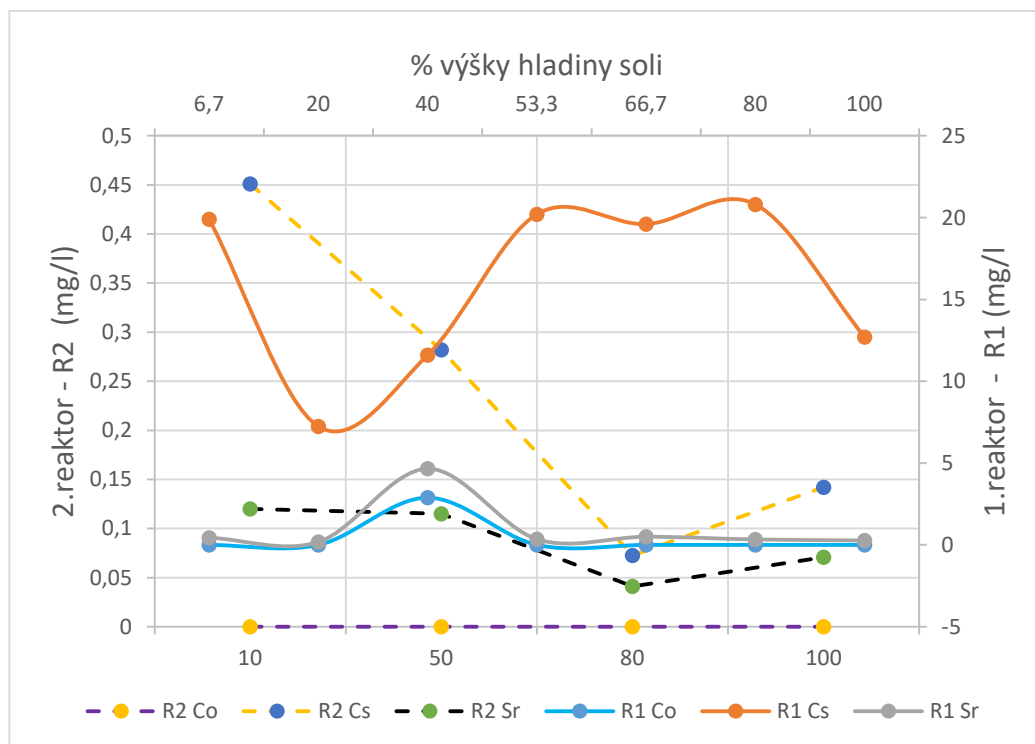
Pohyb sledovaných kovů

Je značně odlišná distribuce sledovaných kovů v roztavené soli. Hodnota 0 je přiřazena mezi detekce <0.020 mg/l metody chemického rozboru (W-METMSFX). Zejména u kobaltu je viditelné, že byl zaznamenán v menší koncentraci než ostatní kovy. Vysvětlení je jednak v tom, že odběr vzorku byl prováděn vzorkováním z toku roztavené vypouštěné soli a kobalt se nahromadil v části mezi 25 až 50% výšky hladiny u prvního reaktoru, jak je vidět na obrázku 1. Lze předpokládat, že může být pod mezí detekce i v ostatních vzorcích. Další co musíme vzít v úvahu je, že kobalt je metalofilní a snadněji uvízne na kovových stěnách reaktoru. To je odlišnost od cesia a stroncia, které jsou struskofilní, což znamená, že zůstávají spíše v tavenině. Při tomto experimentu zdaleka nedošlo k nasycení roztavené soli.

Z hlediska experimentálních výsledků je vhodné porovnat relativní zastoupení sledovaných kovů Co, Cs a Sr, které projdou společně se spaliny až na filtry, kde jsou zachyceny, viz tabulka 2. Absolutní množství záleží na metodě odběru vzorků, na způsobu provozování reaktorů a na době usazování. Protože data byla získána různými postupy, lze v tomto případě poměrně dobře porovnávat jen relativní zastoupení kovů mezi sebou. Protože ve spalovaném materiálu bylo stejné hmotnostní procento každého prvku, je zřetelné z tabulky 3, že spaliny je odnášeno nejvíce Cs a výrazněji méně Co a nejméně Sr.

Tabulka 2: Relativní zastoupení nejvýznamnějších kovů z testu zachycených na filtru ze spalin

	Co	Cs	Sr	Co	Cs	Sr
	Zastoupení chemické			Relativní zastoupení Co/Cs/Sr mezi		
Čtvrt provozní MSO Metoda W-METMSFX	mg/l	mg/l	mg/l	1	1	1
	0,872	1,590	0,74	0,272	0,497	0,231
Laboratorní MSO Metoda XRF	%	%	%	1	1	1
	0,008	0,0775	0,004	0,089	0,866	0,045



Obrázek 1: Distribuce koncentrace kovů v tavenině v reaktoru 1 a reaktoru 2 při stejném experimentu těsně před vypuštěním pomocí studené zátky

Ověření technologie

V návaznosti na výsledky laboratorní zkoušek technologie MSO s kontaminovanými iontoměniči, proběhly zkoušky zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměničů na poloprovozním zařízení při použití dvou reaktorů MSO řazených za sebou. Byly použity modelové kontaminované iontoměniče, kde radioaktivní izotopy sledovaných chemických prvků byly nahrazeny jejich neradioaktivními izotopy. Při ověřovacím experimentu byla aplikována roztavená sůl Na_2CO_3 při udržované teplotě taveniny 900°C .

Po protokolárním proběhnutí ověřovacího experimentu technologie zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměničů oxidací v tavenině soli bylo konstatováno, že technologií lze aplikovat v průmyslovém měřítku. Byla hodnocena objemová bilance celé technologie snížením objemu zpracovávaného pevného kontaminovaného iontoměniče převodem nespálitelných složek do roztavené soli a spálitelných složek do odplynů, dále účinnost oxidace spálitelných látek z kontaminovaného iontoměniče při jejich převodu do odplynů, minimalizací obsahu oxidu uhelnatého oproti obsahu oxidu uhličitého a dále stupeň zachycení nespálitelných složek zejména kovů v roztavené soli. Dalším krokem pro úspěšnou aplikaci je však nutnost splnit všechny legislativní požadavky a najít vhodné využití u potenciálních producentů odpadních radioaktivních iontoměničů.

Potenciální využití technologie

Možné použití roztavené soli lze rozdělit do skupin 1) obecné likvidace odpadů, 2) specifické úpravy odpadů z konkrétních zařízení a 3) využití jako úpravnické zařízení. Lze zpracovávat materiály, které je možné považovat za palivo, jak v pevné fázi v definované zrnitosti, tak kapalné látky definované různou viskozitou.

Obecné likvidace odpadů se týkají zejména perchlorethylenu, hexachlorbenzenu, polychlorovaných bifenylů (PCB); a dále likvidace směsných odpadů s nebezpečnými, tak radioaktivními vlastnostmi; a dále zneškodnění výbušnin a jiných nebezpečných látek (PCE, TCE).

Specifické úpravy odpadů z konkrétních zařízení se týkají zejména výstupů z jaderných elektráren [9] (znehodnocené sorbenty, iontoměniče, oleje, dekontaminační roztoky a čisticí materiály, scintilační roztoky, vzduchotechnické filtry), z fúzní elektrárny [3] (tritiované odpadní látky a prachy, filtry, dekontaminační roztoky a čisticí materiály), z chemických provozů (radiofarmaka, těžké kovy)

Při užití MSO technologie jako úpravnického zařízení v případné kombinaci i s jinými technologiemi půjde o velmi sofistikované technologie (frakcionace specifických izotopů prvků včetně konstrukčních materiálů, různé typy recyklace a koncentrování specifických materiálů).

Shrnutí

Byly prováděny zkoušky se simulovaným složením neaktivních modelových iontoměničů v uhlíčanových a boritanových taveninách a získány poznatky o reálných znehodnocených ionexech. Provozování čtvrt provozní technologie MSO v boritanových taveninách je pro daný rozsah teplot značně nevýhodné, proto bylo uskutečněno tavení v uhlíčanových taveninách. Protokolární ověření technologie proběhlo v tavenině uhlíchanu sodného s úspěšným výsledkem. Při experimentech byly sledovány odpadní plynné produkty, zachyceny unášené sledované kovy a byla provedena jejich analýza.

Literatura

- [1] Stoklasa J., Pražák P.: Zkoumání pochodů probíhajících při oxidačním spalování odpadů v roztavené soli metodou MSO, Konference Odpadové fórum 2015, Hustopeče u Brna, ISBN 978-80-85990-26-3 (CD) 10 (2015)
- [2] Stoklasa J.; Pražák P.; Karásková Nenadálová L: Dílčí procedury, chování a charakter komponent během procesu oxidačního spalování v roztavené soli, Konference Odpadové fórum 2016, Hustopeče u Brna, ISBN 978-80-85990-28-7 (CD) 114 (2016)
- [3] Stoklasa J., Karásková Nenadálová L.: Problematika recyklace odpadních materiálů ve spojitosti se zařízením pro jadernou fúzi, Konference Odpadové fórum 2017, Hustopeče u Brna, ISBN 978-80-85990-30-0 (CD) 130 (2017)
- [4] Stoklasa J.; Pražák P.; Karásková Nenadálová L. Galek V., Hadrava J.: Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměničů oxidací v tavenině soli, Dílčí zpráva projektu TA04021660 za rok 2017, Oddělení Jaderný palivový cyklus, Centrum výzkumu Řež s.r.o. (2018)
- [5] Grič L., Fabián P.: Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměničů oxidací v tavenině, Dílčí zpráva projektu TA04021660 za rok 2017, ID 00.466.963, Chemcomex Praha, a.s. (2017)
- [6] Pohořelý M., Šyc M., Stanovský P., Stoklasa, J., Karásková Nenadálová, L., Pražák, P., Svoboda Š., Grič L., Fabián P.: Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměničů oxidací v tavenině soli – dílčí výsledky projektu. Sborník konference TVIP 2016. České technologické manažerské centrum, Hustopeče, ISBN 978-80-85990-28-7(2016)
- [7] Galek, V.; Stoklasa, J.; Pražák, P.: Technologie MSO. Ekologická možnost likvidace odpadů s vysokou korozní rychlostí materiálů, Konference Odpadové fórum 2017, Hustopeče u Brna, ISBN 978-80-85990-30-0 (CD) 131 (2017)
- [8] Stanovský P., Pohořelý M., Krček M., Tošnarová M., Šyc M.: Termální likvidace vybraných iontoměničů (Purolit A-400 MB OH a Purolit C-100 H) s neaktivními odpadními nuklidy v procesu MSO. Dílčí zpráva projektu „Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměničů oxidací v tavenině soli“ (TA04021660) za rok 2016, Laboratoř procesů ochrany prostředí, Ústav chemických procesů Akademie věd ČR, v.v.i (2016)
- [9] Kovařík P.: Vývoj pokročilých technologií pro nakládání s organickými radioaktivními odpady, disertační práce, FJFI ČVUT Praha (2014)

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory programu aplikovaného výzkumu a experimentálního vývoje ALFA organizovaného Technologickou agenturou České republiky jako součást projektu TA04021660/ Zneškodňování radioaktivně kontaminovaných iontoměníčů oxidací v tavenině soli.

Presentované výsledky byly finančně podpořeny Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy - projekt LQ1603 Výzkum pro SUSEN. Práce byla realizována na velké infrastruktuře Udržitelná energetika (SUSEN) vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0108 a CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_008/0000293, která je finančně podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy - projekt LM2015093 Infrastruktura SUSEN.

This paper has been published as a part of the research with financial support of TACR within the project TA04021660/ Processing of radioactively contaminated ion exchangers by oxidation in molten salts.

The presented work was financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sport Czech Republic - project LQ1603 Research for SUSEN. This work has been realized within the SUSEN Project (established in the framework of the European Regional Development Fund (ERDF) in project CZ.1.05/2.1.00/03.0108 and of the European Strategy Forum on Research Infrastructures (ESFRI) in the project CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_008/0000293, which is financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports - project LM2015093 Infrastructure SUSEN.

Application of MSO technology for radioactive waste reprocessing

Ing. Jaroslav Stoklasa, Ph.D., Ing. Jan Hadrava, Ing. Vojtěch Galek, Centrum výzkumu Řež;
e-mail: jaroslav.stoklasa@cvrez.cz; jan.hadrava@cvrez.cz; vojtech.galek@cvrez.cz

Summary

The oxidative burning technology in molten salt (MSO) has been verified for use in the disposal of radioactive contaminants. Comparison of single-stage and two-stage MSO technology, assessment of the impact of device size changes on ongoing processes, distribution of monitored metals by equipment and potential use of this technology.

Keywords: alkaline salts, solid waste, carbon dioxide, carbon monoxide, ion exchanger