

Využití technologie MSO k likvidaci tetrachlorethylenu

www.cvrez.cz

Vojtěch Galek, Anna Černá, Jan Hadrava, Petr Pražák, Libor Mastný*

vojtech.galek@cvrez.cz

Centrum výzkumu Řež, *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

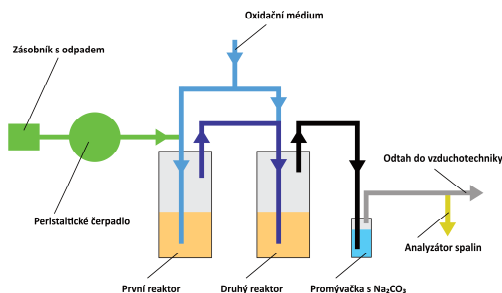
Úvod

Ve světě vzniká každý rok více a více nebezpečných odpadů, které jsou výsledkem rozvoje infrastruktury a ekonomiky. Běžné jsou tyto odpady likvidovány ve spalovnách nebo jsou ukládány na skládky odpadů. Technologie Molten Salt Oxidation (MSO) představuje alternativu ke konvenčním metodám likvidace odpadů. Jedná se o bezplamenný proces využívající vysokých teplot a alkalických solí jako taveniny. Při procesu jsou odpady dávkovány spolu s oxidačním médiem pod hladinu taveniny, kde dochází k bezplamenné oxidaci. Při likvidaci chlorovaných odpadů dochází k reakci mezi halogeny a taveninou za vzniku halogenidů, a tím je dosaženo snížení objemu emisí chlorovaných látek. Ostatní nespalitelné anorganické látky, např. těžké kovy nebo případné radionuklidy, jsou zachyceny v tavenině a mohou být snadno separovány. Záchyt plynného Cl₂ probíhá neutralizační reakcí podle rovnice (1):



Proces MSO má oproti spalování několik výhod. Pracovní teplota závisí na použité alkalické soli, ale celkově je nižší než při přímém spalování. Alkalické uhličitany a jejich směsi mají teploty tání od 400 do 950 °C. Alkalická tavenina také funguje jako skrubr pro další kyselé látky a eliminuje tím potřebu použití čistění 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. Další nevýhodou je vysoká korozivita prostředí. Konstrukční materiály nemají vysokou životnost, pokud jsou v kontaktu s taveninou za vysokých teplot a v oxidačním prostředí.



Experimentální část

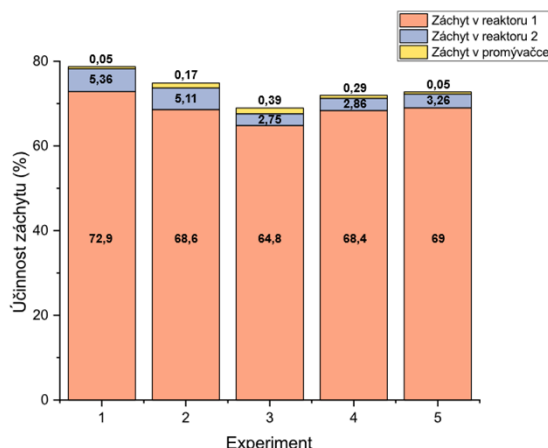
Jako tavenina jsme použili čistou sůl Na₂CO₃ s teplotou tání 851 °C. Navážka soli byla 2200 g v prvním reaktoru a 2200 g v druhém reaktoru. Vsázka v obou reaktorech byla použita pro pět experimentů. Dávkování C₂Cl₄ probíhalo pomocí peristaltického čerpadla do injektorové části prvního reaktoru. V injektorové části došlo ke smíchání odpadu se vzduchem a společně byly vedeny do reakční nádoby pod hladinu soli. Spaliny byly následně vedeny do injektorové části druhého reaktoru, kde došlo k jejich dávkování pod hladinu taveniny soli. Následovala reakce spalin v promývačce, kde probublávaly skrz roztok Na₂CO₃. Po každém experimentu byl připraven nový roztok a jeho koncentrace byla vždy 130 g/l.

Analýza složení odplynů probíhala kontinuálně přenosným přístrojem Testo 350. Po každém experimentu byl odebrán vzorek taveniny z každého reaktoru. Vzorky byly zváženy a rozpuštěny ve 100 ml 20 hm. % HNO₃. Stanovení koncentrace chloridů probíhalo pomocí argentometrické titrace a poté byla vypočítána účinnost záchytu Cl₂.

Experiment	Teplota taveniny (°C)	Průtok vzduchu (l/min)	Nadávkováno C ₂ Cl ₄ (g)
1	1050	4,5	158,19
2			91,40
3			108,22
4			105,95
5			94,31

Výsledky a diskuze

Cílem experimentů bylo zachytit co nejvíce uvolněného Cl₂ do pevné chloridové formy, aby emise plynného Cl₂ byly co nejnižší. Experimentů bylo ve dvou-reaktorovém uspořádání provedeno celkové pět. U všech experimentů bylo dávkováno stejné množství vzduchu. Experimenty se lišily v nadávkovaném množství odpadu. Stanovení složení odplynů pomocí analyzátoru sloužilo spíše ke kontrolním účelům průběhu spalování.



Jak ukazuje graf, tak se záchyt Cl₂ v celém systému pohyboval kolem 70 %. Účinnost záchytu byla nejvyšší v prvním reaktoru, kde se pohybovala od 65 do 73 %. Účinnost s dalšími experimenty mírně klesala. Záchyt v druhém reaktoru byl nižší a pohyboval se od 2,7 % do 5,4 %. Jako poslední možnost pro záchyt Cl₂ byla za druhý reaktor umístěna promývačka s roztokem Na₂CO₃. Roztok byl po každém experimentu také analyzován, ale záchyt do Cl₂ formy byl nízký. Jako jednou z možností, proč není záchyt odpovídající rovnici (1) je možnost krátké retence odpadu v tavenině soli a tím nedojde k jeho celkové oxidaci. Další možností je vznik jiných chlorovaných uhlovlodků, které nebyly zachyceny v tavenině. Tyto alternativy budou více zkoumány v budoucích experimentech.

Závěr

Celkově bylo provedeno pět experimentů se spalováním C₂Cl₄ v alkalické tavenině Na₂CO₃ při nastavené teplotě 1050 °C ve dvoureaktorovém uspořádání MSO. Po každém experimentu byl odebrán vzorek taveniny z každého reaktoru, který byl následně rozpuštěn v HNO₃ a koncentrace chloridů byla stanovena pomocí argentometrické titrace.

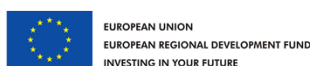
Účinnost záchytu plynného Cl₂ do pevné formy NaCl byla průměrně 70 %. V porovnání s daty získanými z literatury by měla být účinnost záchytu přibližně 90 %. Námí získané hodnoty jsou nižší, nicméně je účinnost vyšší než průměrná. Celkově jsou výsledky uspokojující, neboť při poloprovazní realizaci nemusí být kladeny tak vysoké nároky na systém čištění spalin. Záchyt může být ovlivněn parametry procesu jako je retence v tavenině soli nebo rozkladem odpadu na jiné chlorované uhlovlodky. Tyto možnosti budou předmětem dalšího zkoumání.

Poděkování

Předložená práce vznikla díky projektu podporovaného TA ČR č. TN01000007 v rámci Programu Národní centra kompetence - 1. VS.

Literatura

- 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>
- 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.chemosphere.2019.05.061>
- 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>
- 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>
- 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 UO₂ powder. *Journal of Nuclear Materials*, 256(0022), 131–138.
- 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>



CENTRUM VÝZKUMU ŘEŽ S.R.O.

Hlavní 130, Řež, 250 68 Husinec, Czech Republic
T: +420 266 173 181, F: +420 266 172 398
E: cvrez@cvrez.cz, W: www.cvrez.cz

