# OXIDAÇÃO EM SAIS FUNDIDOS

## UM PROCESSO SEGURO PARA DECOMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS PERIGOSOS

**Paulo Ernesto de Oliveira Lainetti**

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP*

*lainetti@ipen.br*

Ministério da Ciência e Tecnologia



GOVERNO FEDERAL BRASIL PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA

CNEN Comissão Nacional de Energia Nuclear

# Sumário da Apresentação

- **Resíduos Perigosos – Processos de tratamento e problemas**
- **Oxidação em Sais Fundidos – Descrição do processo de tratamento de resíduos desenvolvido no IPEN-CNEN/SP**
- **Resultados e Aplicações**

# Disposição de Resíduos Perigosos

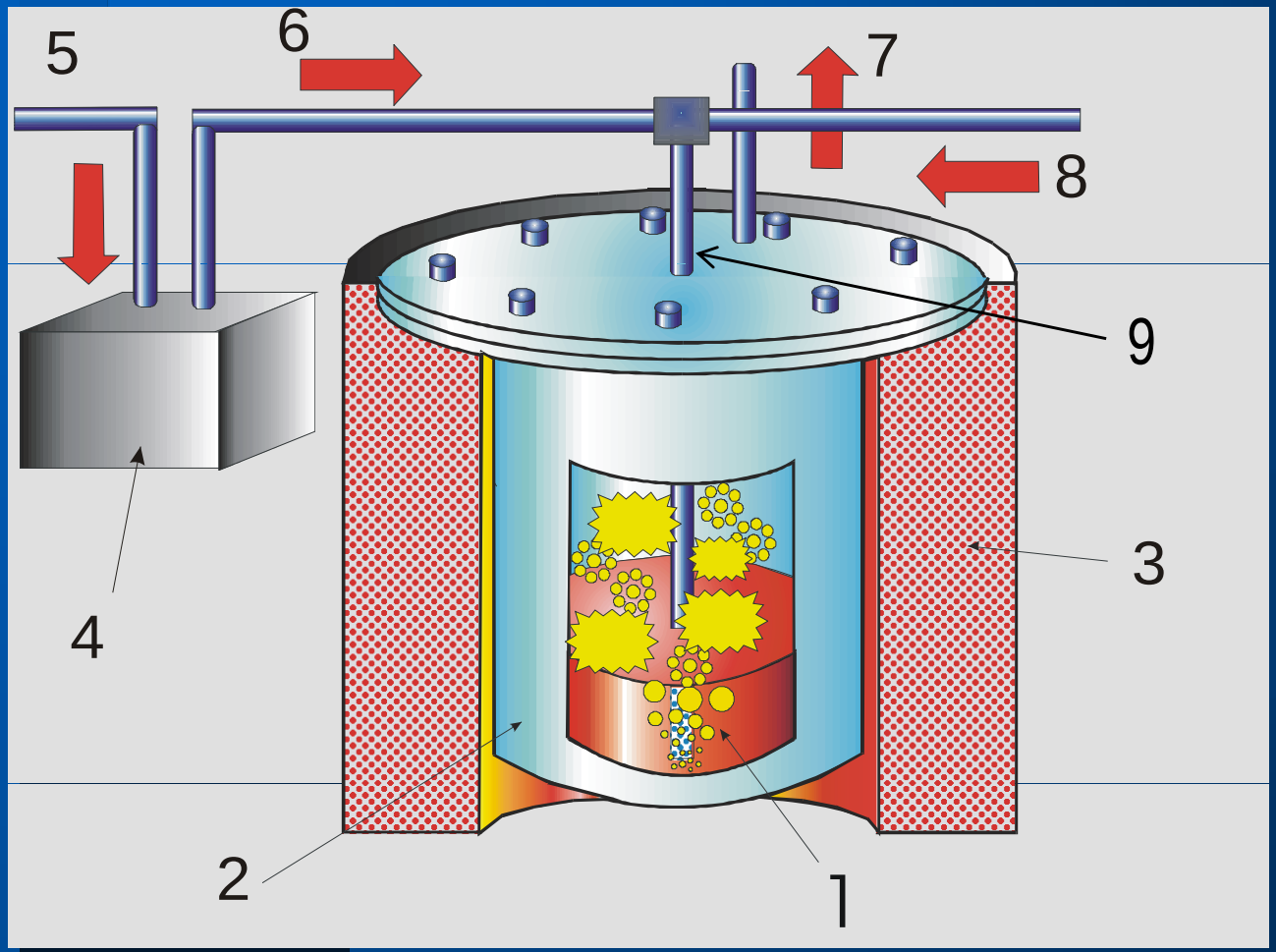
- Diversos métodos de disposição de resíduos, usados extensiva/e no passado, não atendem requisitos atuais
- Tendência global: legislação progressivamente mais restritiva
- Resíduos orgânicos perigosos: em algum ponto do seu ciclo de vida devem ser "destruídos"* ("cradle to grave")
- Exemplos: PCBs, pesticidas, herbicidas, rejeito hospitalar, rejeitos orgânicos radioativos, explosivos, propelentes, munição, fogos de artifício ► requerem procedimentos especiais (particular/e os organoclorados)
- * "Destruição": termo comum na literatura = decomposição completa com formação de compostos mais simples e inócuos

# Decomposição Térmica de Resíduos

- Fogo é usado há séculos como “agente purificador“
- Decomposição térmica tem sido usada para decomposição de resíduos (comercial/e), principalmente a incineração (combustão com chama)
- Incineradores podem liberar substâncias tóxicas: metais pesados, PCBs, PAHs, dioxinas e furanos

# Oxidação em Sais Fundidos

**Oxidação em sais fundidos é um processo térmico com capacidade de "destruir" completamente um resíduo perigoso, oxidando seus constituintes orgânicos a $CO_2$ and $H_2O(v)$, sem formação de chama.**




**Resíduo e oxigênio são misturados abaixo da surperfície de uma massa de sais em fusão**

1- Sal fundido
2- Vaso de reação - reator
3- Sist. de aquecimento
4- Reservatório pressuriz.
5- Ar comprimido
6- Resíduo liquido/gás
7- Exaustão dos gases
8- Ar ou O2 (oxidação)
9- Lança de injeção

# Funções e Propriedades do Sal Fundido

- **Grande massa térmica proporciona um meio estável de transferência de calor: *T~constante* (rápida distribuição do calor de oxidação)**
- **Meio líquido e turbulência proporcionam ótimo contacto entre resíduo e $O_2$, promovendo reações mais completas**
- **Carbonato de sódio - $Na_2CO_3$ - puro, ou misturado com outros sais ($Na_2SO_4$ , $K_2CO_3$, NaCl), proporciona diferentes propriedades**
- **$Na_2CO_3$ é estável, funde a 851ºC, não é perigoso, tem baixo custo, é compatível com $CO_2$ e $H_2O$ produzidos nas reações de oxidação e pode ser recuperado (por dissolução, filtração e recristalização)**

# Produtos das Reações de Oxidação em Sais Fundidos

- **Decomposição de moléculas orgânicas complexas em $H_2O$ e $CO_2$ (exaustão), além de sais e óxidos inócuos (retidos no sal)**
- **Sal neutraliza espécies ácidas (HCl, HF…), resultando nos sais correspondentes: NaCl, NaF, etc.**
- ***P, As, S, Cl, F, Br, I reagem com $Na_2CO_3$ formando $Na_3PO_4$, $Na_3AsO_4$, $Na_2SO_4$, NaCl, NaF, NaBr e NaI, respectivamente (retidos no sal, em vez de serem librados com os gases da exaustão – Exemplo: HCl, HF)***
- ***Fe, Ni, Cr, Mn, Co, Pb e outros metais presentes são retidos como seus respectivos óxidos (podem ser separados por dissolução do sal e filtração)***

# Composição do Sal e Produtos das Reações

- ***Carbonato de sódio ($Na_2CO_3$) puro ou misturado com outros sais ($Na_2SO_4$, $K_2CO_3$, NaCl) proporciona um amplo espectro de composições e propriedades***

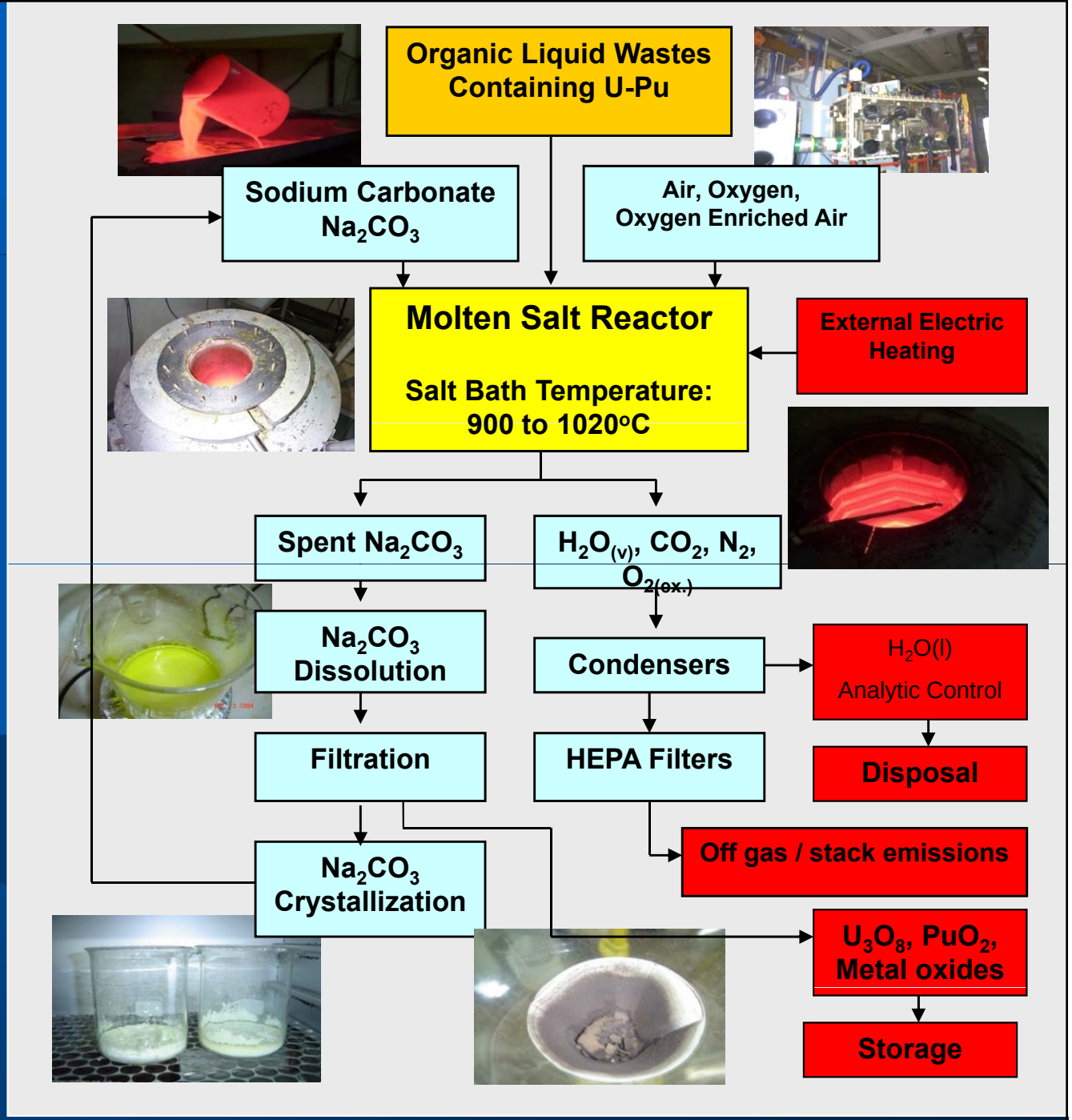
| *Elemento no resíduo* | *Produto da oxidação* |
|---|---|
| Carbono | $CO_2$ |
| Hidrogênio | $H_2O$ |
| Nitrogênio, nitrato | $N_2$, Nox (ppm) |
| Cl, F | Cloreto e fluoreto de sódio |
| P, As, S, Si | Fosfato, arsenato, sulfato, silicato* |
| Metais | Óxidos metálicos* |

** Retidos no sal fundido como sais ou óxidos*

# Possíveis Aplicações

- PCBs
- Óleos (Ascarel), tintas, solventes (tolueno, benzeno, etc.)
- Pesticidas, herbicidas
- Munição, explosivos, propelentes, fogos de artifício
- Armas químicas (Gás Sarin, gás de Mostarda, Clark I e II)
- POPs - *Persistent Organic Pollutants* (Organoclorados, Freon, dicloretano)
- Rejeito hospitalar
- Carbeto de silício
- Resinas de troca iônica
- Rejeito radioativo (material contaminado: PVC, solventes, roupas)

# Diagrama de fluxo de processo



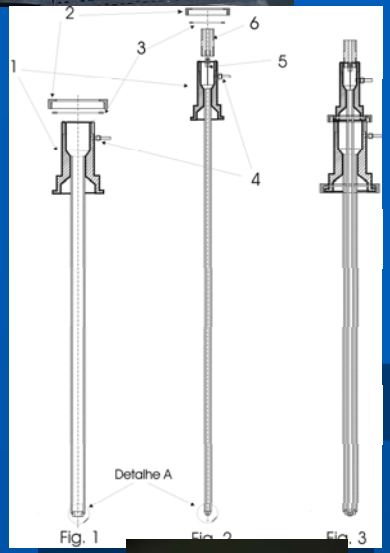

Dr. Paulo Lainetti
CQMA / IPEN-CNEN/SP
Maio 2011

Ministério da Ciência e Tecnologia

GOVERNO FEDERAL BRASIL PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA

CNEN Comissão Nacional de Energia Nuclear

# Estágios de Desenvolvimento no IPEN




***Corrosividade do sal 900 – 1020ºC***

***Atmosfera oxidante***

***Turbulência***

**Aço inoxidável**
**ASTM 304**

Dr. Paulo Lainetti
CQMA / IPEN-CNEN/SP
Maio 2011

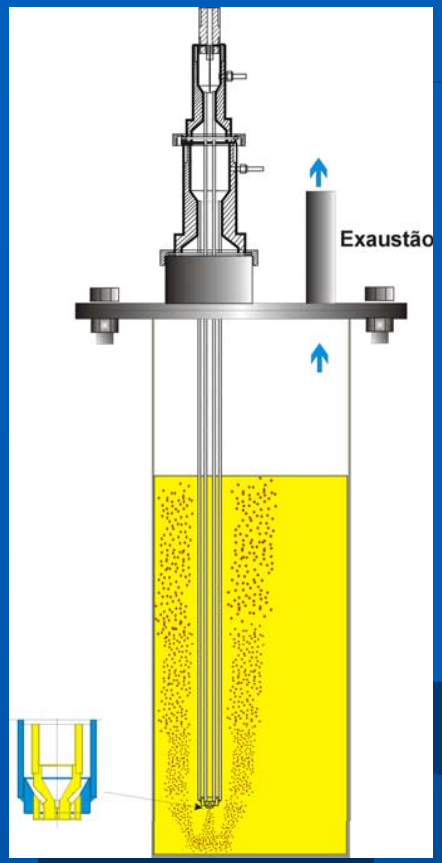
ipen

Ministério da Ciência e Tecnologia

GOVERNO FEDERAL BRASIL PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA

CNEN Comissão Nacional de Energia Nuclear

# Sistema de Injeção



Diferentes bocais aspersores desenvolvidos e testados

- **Fator decisivo para o desempenho do processo**
- **Controla tamanho e formato das bolhas, que por sua vez determinam as transferências de calor e tempo de residência**
- ***Patente requerida para a lança de injeção: INPI nº. 020050098261***
- **Eficácia da decomposição: análise dos gases da exaustão com GC/MS – determinação dos compostos e/ou fragmentos moleculares presentes**

**Eficácia da decomposição obtida: *99,999986%***

***Resolução CONAMA nº. 316 de 29/Out./2002 Processos térmicos (>800ºC): EDR ≥ 99,99% p/ o PCOP (principal composto orgânico perigoso)***

# Oxidação em Sais Fundidos: Vantagens e Benefícios

- **Processo usado para resíduos** gasosos, líquidos, sólidos
- **Redução significativa do volume dos rejeitos**
- **Não são liberados compostos ácidos nos gases da exaustão ► não requer tratamento ou lavagem dos gases** (reações formam compostos inócuos – exemplo: NaCl)
- **Propriedades dos sais e reações previnem inerentemente a formação de compostos extremamnete tóxicos** (como dioxinas e furanos, além de PAHs – hidrocarbonetos aromáticos e PCIs – produtos da combustão incompleta)
- **Retenção no sal de metais e radionuclídeos presentes no rejeito** (Ex. U, Pu, Cs, Am) na forma dos respectivos óxidos
- **Pode ser construído em unidades grandes ou pequenas e montado sobre unidades móveis** (caminhões, navios, etc.)

# Agradecimentos


**Este desenvolvimento teve/tem o apoio:**

- **IAEA – *International Atomic Energy Agency***

  ***Research Project* BRA 12800**

- **FAPESP**

  **Projeto PIPE 07/51603-6**

- **CNPQ**

  **Projeto 567892/2008-5**