

# DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS ORGÂNICOS CONTENDO RADIONUCLÍDEOS POR MEIO DE OXIDAÇÃO EM SAIS FUNDIDOS

Paulo Ernesto O. Lainetti, Alcídio Abrão

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP  
Av. Lineu Prestes 2.242  
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

## RESUMO

Ao longo das últimas décadas, o IPEN realizou uma série de pesquisas com vistas ao domínio do ciclo do combustível nuclear. Os processos de produção, as atividades de desenvolvimento e os métodos de caracterização físico-química geraram uma gama de efluentes na forma de soluções aquosas, incluindo-se os que apresentam radionuclídeos com baixa atividade: LLW – “Low Level Wastes”, que, após decaimento radioativo, podem perfeitamente ser descartados. Contudo, apesar da baixa atividade presente, em alguns casos os resíduos são constituídos de solventes orgânicos cujo descarte em esgoto não é permitido pela legislação. Pelo seu alto potencial de risco, resíduos constituídos, por exemplo, de tolueno ou piridina, freqüentemente empregados, deveriam ser destruídos. Porém, a sua destruição em incineradores não é possível, pois estes resíduos químicos não são aceitos, devido ao seu histórico de geração, com presença de radionuclídeos. Um processo alternativo para esta decomposição seria a oxidação submersa em banhos de sais fundidos, que, em virtude da ausência de chama, não é considerada incineração. Este trabalho descreve as atividades que vêm sendo conduzidas para o desenvolvimento, no IPEN, de uma unidade em escala de bancada para estudos de decomposição térmica de uma vasta gama de resíduos orgânicos perigosos.

Keywords]: molten salt, organic wastes, decomposition

## I. INTRODUÇÃO

Durante as décadas de 70 e 80, o IPEN realizou um grande esforço de desenvolvimento voltado ao domínio tecnológico de diversas etapas do Ciclo do Combustível Nuclear. Parte significativa destes desenvolvimentos foi conduzida no então denominado Departamento de Engenharia Química. Com a redução das demandas relativas ao Ciclo, ocorreu um longo e intenso processo de discussão interna. Estas discussões resultaram em uma reordenação dos objetivos das áreas anteriormente voltadas ao desenvolvimento de processos físico-químicos e aos métodos de caracterização do Ciclo do Combustível.

Identificou-se, neste processo, a área ambiental como uma das vocações do Departamento e uma oportunidade interessante, como conseqüência das crescentes preocupações, por parte da nossa sociedade, com relação às questões que envolvem a preservação do meio ambiente. Com a reordenação dos objetivos na direção do desenvolvimento de processos para solução de problemas ambientais, tem-se evidenciado a necessidade de adequar totalmente a infra-estrutura laboratorial existente e de reciclar os profissionais envolvidos. A estratégia de implantação dos novos objetivos tem sido uma gradual

reorientação das linhas de pesquisa tradicionais, voltadas ao ciclo do combustível e atividades correlatas (primordialmente, processos químicos), enfatizando-se a aplicação das técnicas desenvolvidas no contexto da área ambiental como, por exemplo, no tratamento de resíduos e efluentes.

Sem dúvida, um dos maiores problemas com que as sociedades modernas se defrontam é a disposição de alguns resíduos industriais, particularmente os resíduos tóxicos e perigosos, sejam eles provenientes de atividades nucleares ou não. Em algum ponto do seu ciclo de uso, estes rejeitos deverão ser destruídos, em razão do risco que representam para o ser humano, animais e plantas. A sua não destruição provocará o acúmulo de um passivo ambiental importante para as próximas gerações.

Os processos de produção, as atividades de desenvolvimento e os métodos de caracterização físico-química ligados ao Ciclo do Combustível geraram uma gama de efluentes na forma de soluções aquosas, incluindo-se os que apresentam radionuclídeos com baixa atividade: LLW – “Low Level Wastes”, que, após decaimento radioativo, podem perfeitamente ser descartadas. Contudo, apesar da baixa atividade presente, em alguns casos os resíduos são constituídos de solventes orgânicos cujo

descarte em esgoto não é permitido pela legislação. Pelo seu alto potencial de risco, resíduos constituídos, por exemplo, de tolueno ou piridina, freqüentemente empregados, deveriam ser destruídos. Porém, a sua destruição em incineradores não é possível, pois estes resíduos químicos não são aceitos, devido ao seu histórico de geração, com presença de radionuclídeos.

Cabe ressaltar que a preocupação maior deste trabalho não é o resíduo radioativo propriamente dito, já que existe um Departamento no IPEN/CNEN-SP dedicado ao problema. O foco da Divisão de Tecnologia Química e Ambiental é o desenvolvimento do processo que, neste caso, utiliza um equipamento específico, que pode ser aplicado na solução de diversos problemas de resíduos.

## II. PROBLEMAS ASSOCIADOS À DESTRUIÇÃO DE RESÍDUOS

A incineração convencional, cuja característica mais importante é a combustão com chama, apresenta algumas restrições como meio de destruição, considerando-se a tendência atual, por parte dos organismos ambientais, de implantar legislação progressivamente mais restritiva quanto às emissões geradas nos processos de destruição de resíduos. Alguns problemas associados à incineração decorrem da baixa eficiência, em nível molecular, com que as espécies químicas reagentes são colocadas em contato direto com o oxigênio, retardando a reação de destruição[1].

Portanto, algumas limitações estão associadas ao processo de incineração de resíduos. Incineradores podem liberar pelas chaminés compostos químicos tóxicos, dentre os quais poderiam ser citados: metais pesados, material orgânico parcialmente queimado como cloreto de polivinila (PVC) ou outros produtos resultantes da combustão incompleta (PCIs), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) [2]. Além disso, compostos extremamente perigosos, como dioxinas e furanos, podem ser formados durante o resfriamento dos gases (produtos da recombinação de fragmentos moleculares), exigindo sistemas capazes de reduzir muito rapidamente a temperatura dos produtos finais da combustão. Esta redução brusca da temperatura - cerca de 1.200 °C para 80 °C em poucos segundos - seria um meio de evitar a formação dos citados compostos, exigindo um controle rígido do processo e equipamentos especiais - "quencher" [3]. Sabe-se que diversos PAHs, dioxinas e furanos são agentes cancerígenos para seres humanos, além de serem considerados tóxicos em valores na faixa de partes por trilhão.

À medida que a disposição de resíduos perigosos, em aterros sanitários e por meio de incineração, tem se tornado um problema gradualmente mais complexo, seja pela diminuição do espaço disponível para o armazenamento, seja pelo aumento das exigências dos regulamentos governamentais ou pelo aumento da consciência do público em relação ao impacto da contaminação do meio ambiente pelas substâncias perigosas, alguns métodos alternativos

vêm sendo desenvolvidos para converter estes resíduos de forma adequada.

## III. OXIDAÇÃO SUBMERSA EM SAIS FUNDIDOS

Uma alternativa à incineração, para o tratamento de uma vasta gama de resíduos perigosos ou não, é a decomposição por meio da oxidação submersa em banhos de sais fundidos. Stelman e Gay [4] comparam as características da incineração convencional e a decomposição de resíduos em banho de sais fundidos. Apesar de ser um processo de decomposição térmica, este último não é considerado um processo de incineração. Diferentemente da incineração, o processo não requer uma chama para iniciar ou continuar a reação.

Navratil e Stewart [5] descrevem resultados obtidos na destruição de diferentes tipos de resíduos. Dentre os resíduos que podem ser satisfatoriamente destruídos por meio desta técnica, destacar-se-iam os seguintes: PCBs, lixo hospitalar, propelentes, explosivos, agentes de guerra químicos e biológicos, fogos de artifício, redução do volume de rejeitos radioativos mistos de baixa atividade, gases, óleos, plásticos, pesticidas, etc.

A oxidação em sais fundidos foi desenvolvida, nos anos 50, pela Rockwell International para a U.S. Atomic Energy Commission usando fluoretos fundidos. Inicialmente, foi desenvolvida para atividades do ciclo do combustível não voltadas à destruição de resíduos. Este trabalho evoluiu posteriormente para experimentos empregando carbonato de sódio para a lavagem de dióxido de enxofre proveniente de gases da combustão do carvão e como catalisador da gaseificação do carvão. Devido à capacidade do processo de oxidar completamente materiais orgânicos ou à base de carbono, a Rockwell Int. tentou a oxidação de resíduos orgânicos perigosos, mas a atividade foi interrompida em 1982 [6].

Devido à existência de tecnologias de incineração de resíduos menos onerosas, tendência a estocar resíduos em vez de dispô-los adequadamente e preocupações ambientais menos severas com relação aos produtos perigosos da incineração, o desenvolvimento da técnica permaneceu estagnado praticamente até o fim dos anos 80.

A oxidação de resíduos em banho de sais fundidos - "Molten Salt Oxidation" - MSO, consiste em uma incineração submersa de materiais orgânicos que permite que as moléculas dos hidrocarbonetos sejam imediatamente oxidadas a dióxido de carbono e água na forma de vapor. Neste processo, o resíduo e o oxidante (normalmente ar) não são separados, mas misturados em um leito turbulento de sais fundidos. As condições da oxidação em sais fundidos proporcionam temperaturas de processo mais baixas que as da incineração convencional, que associadas à fase líquida em que ocorrem as reações, permitem uma redução significativa na produção de óxidos de nitrogênio, além da retenção de componentes inorgânicos, inclusive materiais radioativos, no banho salino. O sal, sendo de natureza alcalina, "lava" e neutraliza quaisquer gases ácidos

como, por exemplo, os ácidos sulfúrico e clorídrico, eventualmente produzidos na oxidação.

Na oxidação em sais fundidos, um sal alcalino fundido como, por exemplo, carbonato de sódio -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - age como catalisador da conversão de um material orgânico e oxigênio em água e dióxido de carbono. Espécies ácidas são retidas no banho como sais inorgânicos, em vez de serem liberados como gases e/ou partículas na atmosfera. Elementos metálicos, radioativos ou não, reagem com o sal fundido e o oxigênio, formando óxidos metálicos ou sais, e são retidos no banho como cinzas, evitando-se os processos de lavagem dos gases de saída e, conseqüentemente, a geração de resíduos líquidos no processo.

Pelas suas características químicas e de projeto, a formação de dioxinas e furanos pode ser negligenciada. Portanto, a oxidação em banho de sais fundidos proporciona uma queima muito mais eficiente de resíduos orgânicos considerados perigosos que a incineração convencional. Rejeitos de instalações nucleares, tais como: fosfato n-tributílica, resinas de troca iônica, carbetto de silício, luvas contendo chumbo, materiais orgânicos contaminados, podem ser destruídos de forma eficiente e segura [7].

De acordo com Yosim et alii, citados em [8], a destruição de pesticidas como DDT e Malathion foi maior que 99,99 %. Não puderam ser detectados pesticidas no sal. Havia traços de pesticidas nos gases de saída do processo, mas em valores muito abaixo dos limites estabelecidos.

Também não puderam ser detectados organoclorados ou cloretos hidrogenados no banho de sal ou nos gases de exaustão do processo.

Simplificadamente, poder-se-ia descrever a técnica como um processo simultâneo de oxidação e lavagem dos produtos das reações. Isto pode ser obtido pela injeção do material a ser queimado e ar em excesso abaixo da superfície de um banho fundido de um sal ou mistura salina como, por exemplo, carbonato de sódio e sulfato de sódio, mantido em temperaturas da ordem de 900 a 1.000°C. Este processo não envolve a combustão com a formação de uma chama. Em virtude da ação catalisadora dos sais, que não são consumidos no processo, a oxidação ocorre segundo um padrão que pode ser definido como de fase líquida, e que se desenvolve centenas de graus Celsius abaixo da temperatura atingida em um incinerador de chama. Além disso, os gases introduzidos e/ou gerados no processo são forçados através do banho salino antes de saírem do equipamento, o que proporciona uma ação de "lavagem".

#### IV. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a execução do estudo, foi projetada e montada uma unidade de dimensões reduzidas ("bench scale") para realização de testes de oxidação dos resíduos. Desenhos esquemáticos e descritivos operacionais foram obtidos na literatura [9,10,11,12], embora o projeto da unidade tenha sido baseado em detalhes construtivos que não estão disponíveis na bibliografia. Um desenho ilustrativo do processo de decomposição de resíduos em banho de sais fundidos, com o vaso de reação e o sistema de aquecimento, pode ser observado na Figura 1.

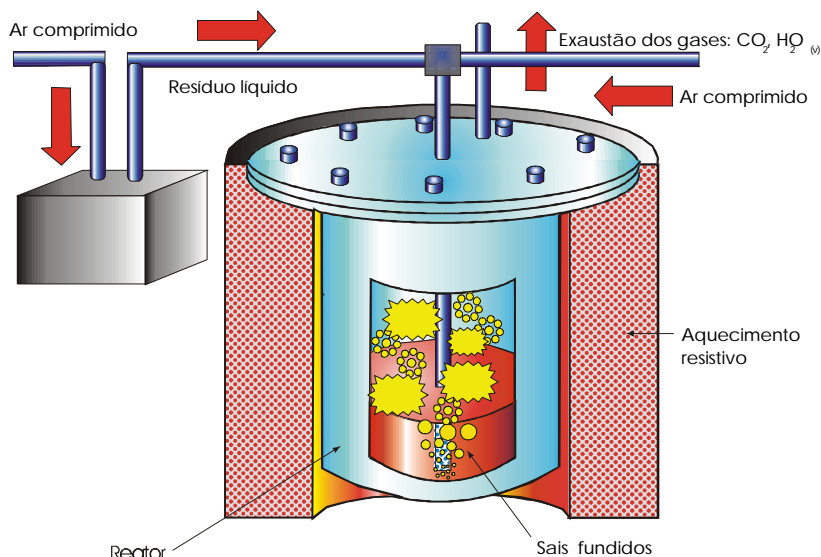


Figura 1. Desenho ilustrativo do processo de decomposição de resíduos em banho de sais fundidos.

Esta unidade é constituída basicamente de:

- Um reator, com aproximadamente 200 mm de diâmetro e 400 mm de altura;
- Uma "lança", com altura regulável, com 16 mm de diâm. interno, para introdução da mistura ar-resíduo no interior do banho salino;
- Sistema de aquecimento resistivo;
- Sistema pressurizado para alimentação de líquidos;
- Sistema de saída de gases;
- Sistema para coleta de amostras de gases;
- Sistema de exaustão, tipo coifa, para coleta e emissão segura dos gases liberados pelo processo.

**Construção do vaso do reator.** Um problema fundamental neste desenvolvimento foi a construção do vaso do reator, já que as condições de operação (alta temperatura e corrosividade dos sais em fusão) determinavam a necessidade de materiais especiais.

Dever-se-ia escolher um material que apresentasse boa resistência a um ambiente constituído de sais alcalinos e, eventualmente, suas misturas em estado de fusão. A liga também deveria possuir boa resistência a uma mistura de ar, vapor d'água e dióxido de carbono

As ligas com elevado conteúdo de níquel foram consideradas em razão da sua elevada resistência em ambientes corrosivos, tais como os que ocorrem na presença de, por exemplo, cloretos ou soluções alcalinas. Já a presença do cromo proporciona boa resistência aos ambientes oxidantes. Na Figura 2 pode ser observada uma fotografia do vaso do reator montado, bem como da lança para introdução da mistura resíduo-ar. O material construtivo escolhido foi uma liga níquel-cromo denominada Alloy 600, fabricada por Philip Cornes Group.. Entre as principais propriedades desta liga destacam-se a boa resistência à oxidação a altas temperaturas e a ambientes corrosivos em temperaturas elevadas. A temperatura máxima de utilização recomendada é de 1.100 °C e o material não apresenta maiores dificuldades quanto à soldagem. A composição da liga pode ser observada na Tabela 1.

**Testes operacionais.** Em razão da necessidade do estabelecimento de uma série de parâmetros operacionais para os diferentes tipos de resíduos e para otimização do equipamento, os primeiros testes vêm sendo executados com materiais inertes do ponto de vista da toxicidade química e radiológica. O óleo de soja puro, ou diluído com solventes como água raz (denominação comercial de solvente de nafta constituída por hidrocarbonetos alifáticos com faixa de destilação entre 150 e 210 °C e composição aproximada de: aromáticos - 18%; naftênicos - 40 %; parafínicos - 42 %), vem sendo empregado nestes testes para verificar as condições de queima. Na Figura 3 pode ser observada uma foto do sal em fusão e na Figura 4 o equipamento montado.

Estes testes têm como principal objetivo estabelecer a capacidade de oxidação do equipamento, em termos de quantidades de resíduo que podem ser processadas por hora, o que depende em grande parte das quantidades de ar que podem ser injetadas no reator. Outra variável importante é o calor de oxidação dos diferentes tipos de resíduos. Alguns resíduos com baixos valores requerem o uso de um combustível suplementar para auxiliar a oxidação, devendo, portanto, receber adições de querosene ou outra substância similar.



Figura 2. Vaso do reator e lança para introdução do resíduo.

Tabela 1. Composição química de uma liga do tipo da utilizada no reator.

Elemento %	Ni	Cr	Fe	Mn	Cu	Si	C
Nominal	72#	14 a 17	6 a 10	1 *	0,5 *	0,5 *	0,15 *
Análise	74,2	15,5	8,9	0,2	0,1	0,1	0,01

\* Valores máximos # Valores mínimos

**Simulação para materiais radioativos.** Para avaliar a possibilidade de emprego da técnica em diferentes situações de decomposição de resíduos radioativos, estão sendo programados testes de simulação da combustão utilizando materiais contendo isótopos não-radioativos. Isso decorre da dificuldade da colocação do equipamento, nesta fase do desenvolvimento, em caixa-de-luvas. Além das maiores dificuldades operacionais, haveria um aumento substancial nos custos. Por exemplo, a presença de produtos de fissão típicos em resíduos pode ser simulada pela adição de iodeto de sódio ou nitrato de estrôncio, európio ou céscio, avaliando-se as condições de retenção dos elementos citados no banho salino. Também serão simuladas as condições de retenção utilizando-se radioisótopos de meia-vida curta e traçadores. A piridina e o tolueno, que constituem problemas reais em termos de resíduos radioativos existentes, serão alvo de testes, para avaliar-se a eficiência da queima. Estes resíduos são provenientes de métodos analíticos, nos quais misturas de etanol-piridina-água, por exemplo, são empregadas como meio de dissolução para determinação de U por espectrofotometria.



Figura 3. Carbonato de sódio fundido a 1.000 °C.



Figura 4. Montagem do equipamento para oxidação em sais fundidos.

**Tipos de resíduos que podem ser decompostos no sistema.** Materiais orgânicos contendo Cl, F, N, O, P, S podem ser decompostos termicamente de forma segura no equipamento. Cl, F, P e S são convertidos em sais de sódio. Já o oxigênio e o nitrogênio serão liberados na forma de  $O_2$ ,  $N_2$  e, eventualmente,  $NO_x$ . Alguns dos materiais orgânicos constituídos por estes elementos, e que são efetivamente decompostos, são o tricloroetileno, o tetracloroetileno, o tricloroetano, tetracloreto de carbono, freon, nitrometano, piridina, uréia, álcool, etileno glicol, fosfato n-tributílica [13]. Agentes extratores de emprego generalizado no processamento de materiais nucleares, como, por exemplo, fosfato n-tributílica e querosene são decompostos, ocorrendo retenção dos elementos radioativos presentes, como o U, retido no sal como óxido insolúvel. Materiais sólidos também podem ser decompostos, desde que sejam previamente triturados. Estes sólidos incluem: resinas de troca iônica na forma de

microesferas, plásticos ABS, grânulos de carbono ativado, luvas e botas de borracha trituradas.

**Tratamento do sal.** Depois de determinados períodos de operação o sal deve ser substituído, devido à presença de quantidades elevadas de cinzas e mudanças de composição. Radionuclídeos e metais pesados, presentes na forma de óxidos insolúveis, podem ser separados do sal. Após sua retirada do reator, o  $Na_2CO_3$  e o  $Na_2SO_4$  podem ser dissolvidos em água. O resíduo radioativo, após filtração, pode ser imobilizado. A solução salina pode ser concentrada e os sais recuperados por precipitação, sendo reutilizados no processo posteriormente.

## V. CONCLUSÕES

Uma tecnologia que vem sendo empregada de maneira generalizada para tratar resíduos, perigosos ou não, é a incineração, que consiste basicamente em queimar o resíduo a temperaturas elevadas para destruir compostos tóxicos específicos e/ou reduzir o volume do resíduo pela queima de algum dos seus componentes. Entretanto, há alguns problemas envolvendo a incineração, tanto no aspecto geral como na queima de resíduos radioativos mistos. A incineração não destrói a radioatividade do rejeito, nem metais pesados presentes. A incineração pode dar origem a novos compostos tóxicos, por vezes mais perigosos que os resíduos iniciais. A incineração produz quantidades significativas de gases e material particulado. Portanto, em alguns casos, apesar da flexibilidade da técnica, a incineração não atende os requisitos para a disposição de determinados resíduos.

As características que distinguem a oxidação submersa em sais fundidos de outras técnicas podem ser descritas resumidamente como: existência de elevados coeficientes de transferência de calor e baixas flutuações de temperatura, proporcionados pelo sal em fusão; neutralização e absorção de gases ácidos no banho; retenção de metais e cinzas no sal; existência de ação catalítica de determinados sais, que compõem o banho, para a oxidação de compostos orgânicos.

Após a decomposição do resíduo, o sal retém os metais presentes na forma de óxidos. No caso da destruição de resíduos contendo isótopos radioativos, o sal solidificado pode ser dissolvido e reciclado, com o material radioativo sendo removido por filtração, ou ser imobilizado química ou fisicamente, em uma condição não sujeita a lixiviação (imobilização por vitrificação ou incorporação em matriz de concreto ou polimérica).

## REFERÊNCIAS

- [1] Bach, R. D. and Nagel, C. J., "Destruction of Toxic Chemicals", U.S. Patent 4,574,714, March, 1986.
- [2] Schwinkendorf, W.E., Musgrave, B.C., Drake, R.N.: "Evaluation of Alternative Nonflame Technologies for

**Destruction of Hazardous Organic Waste**", INEL/EXT-97-00123, April, 1997.

[3] Furtado, M. "**Rigor Ambiental Aumenta Demanda por Incineradores**", Química e Derivados, n.º. 384, 36-48, julho, 2000.

[4] Stelman, D. and Gay, R. L., "**Fundamental Chemical and Process Differences Between Molten Salt Oxidation and Incineration**", Rockwell International Internal Report, Canoga Park, CA, August, 1993.

[5] Navratil, J. D. and Stewart<sup>a</sup> E., "**Waste Treatment Using Molten Salt Oxidation**", Nukleonika Vol. 41 No. 4 pg 29-42, 1996.

[6] Cooley, C. e Knight, G. "**Review of Molten Salt Oxidation at LLNL**", Relatório para o DOE, October, 1998.

[7] Dustin, D.F., Riordam, M., Vigus, E. Wagner, A.: "**Applications of Molten Salt Incineration to the Demilitarization and Disposal of Chemical Material**", EM-TR-76099, Edgewood Arsenal Technical Report, February, 1977.

[8] "**Molten Salt Decomposes Pesticides Wastes**", Chem. & Eng. News, September 12, 1977.

[9] **Molten-Salt Oxidation of Wastes – An Attractive Alternative to Incineration**. Department of Energy - US, Lawrence Livermore National Laboratory. Disponível em Technology Profiles <http://www.llnl.gov/IpandC/op96/03/3h-mol.html>. Acesso em 06 de setembro de 2000.

[10] **Waste Management – Final Environmental Impact Statement – Savannah River Site**. Disponível em <http://nepa.eh.doe.gov>. Acesso em Feb. 2001.

[11] **Low Level Waste Technical Dictionary 5. Mixed Low Level Waste Technologies**. Idaho Falls, Idaho – US. Idaho National Engineering Laboratory. Disponível em [http://nllw.inel.gov/dictionary\\_mllw\\_section5.htm](http://nllw.inel.gov/dictionary_mllw_section5.htm). Acesso em 02 de Janeiro de 2001.

[12] Hsu, P., Adamson, G. Hipple, D.L., Hopper, R. W. **FY98 Final Report for the Expedited Technology Demonstration Project: Demonstration Test Results for the Integrated MSO Waste Treatment System**. Livermore, CA – US. Lawrence Livermore National Laboratory, Expedited Technology Demonstration Project. Relatório para o DOE – U. S. Department of Energy. November, 1998.

[13] Hsu, P., Hipple, D. L., Foster, K. G., Ford, T.D., Adamson, M. G.: **Molten Salt Oxidation for Treating Low-level Mixed Wastes**, WM'99 Conference, February, 1999.

## ABSTRACT

During the last decades, IPEN has performed different research developments to dominate the nuclear fuel cycle. The production processes, the development activities and the physical-chemical characterization methods have generated some effluents in the form of aqueous solutions containing radioactive elements that could be discarded after radioactive decay. Nevertheless, in spite of the possibility of waste discharging from a radiological point of view, as consequence of the low activity, some wastes containing organic solvents cannot be discarded in the sewerage system due to legislation restrictions. Some wastes, with high potential risk, such as pyridine or toluene, should be destructed. However, their destruction in incinerators is not permitted since the presence of radioactive elements. An alternative process would be the oxidative decomposition in molten salts that is not considered incineration, because there is no flame. This work describes the developments conducted in IPEN, in bench scale, to perform tests of thermal decomposition of different hazardous wastes.