

RETENÇÃO DE GASES NITROSOS EM COLUNAS LAVADORAS DE GÁS

Atsuko K. Nakazone, Rubens C. Costa, Afonso dos S.T. Lobão,
Harko T. Matsuda e Bertha F. de Araujo.

Departamento de Engenharia Química

Comissão Nacional de Energia Nuclear - IPEN/CNEN-SP

SUMÁRIO

Na dissolução de óxido de urânio com solução de ácido nítrico há a formação de gases nitrosos, de diversas estequiometrias, que recombinados retornam ao sistema ou são removidos, conforme as especificações da solução final. Apresenta-se um processo de captação de gases nitrosos por absorção em colunas especiais, contendo água ou solução de ácido nítrico. A quantificação dos NO_x , antes e após a passagem pelas colunas lavadoras, foi realizada por quimiluminescência. Os parâmetros tempo de residência e vazão de ar ou oxigênio durante o processo de dissolução, são fatores determinantes na eficiência de retenção dos gases. Observou-se que para se aumentar a eficiência do sistema é necessário que se introduza, durante a dissolução de 100g de UO_2 com ácido nítrico 8M, um fluxo médio de 6NL/h de oxigênio, para uma retenção máxima de gases formados, havendo uma transformação total de NO em NO_2 .

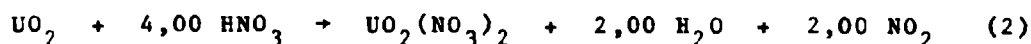
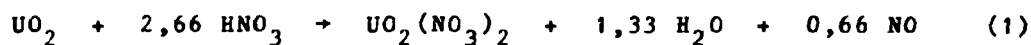
ABSTRACT

During the UO_2 dissolution in nitric acid, some different species of NO_x are released. The off gas can either be refluxed to the dissolver or be released and retained on special columns. The final composition of the solution is the main parameter to take in account. A process for nitrous gases retention using scrubber columns containing H_2O or diluted HNO_3 is presented. Chemiluminescence measurement was employed to NO_x evaluation before and after scrubbing. Gas flow, temperature, residence time are the main parameters considered in this paper. For the dissolution of 100g UO_2 in 8M nitric acid, a 6NL/h O_2 flow was the best condition for the NO/NO_2 oxidation with maximum absorption in the scrubber columns.

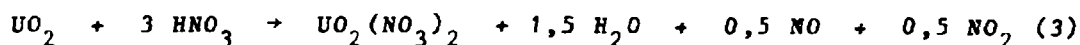
INTRODUÇÃO

Durante a dissolução de UO_2 com HNO_3 formam-se gases nitrosos (NO_x) que se recombina e permanecem no sistema. Entretanto, há necessidade de um sistema especial de retenção dos gases, seja como medida de segurança seja para reter aqueles gases não condensados.

As reações mais importantes que ocorrem durante a dissolução são (1,2,3):



Para efeito de cálculos práticos utiliza-se a seguinte reação:



As estequimétricas representadas nas reações (4,5), dependem da concentração de HNO_3 , da temperatura, da adição de O_2 e da geometria do dissolvente. Tal dependência decorre da complexidade das reações de óxido-redução ocorridas durante o processo de dissolução. Neste trabalho, variando-se o gás para agitação e arraste e as condições de aquecimento durante a dissolução, estudou-se a absorção de NO_x em colunas contendo água ou ácido nítrico.

PARTE EXPERIMENTAL

Sistema de Dissolução: constituído de dissolvente de vidro (500mL) com sistema de condensação do tipo Friedrichs, termómetro de $-20^\circ C$ a $150^\circ C$, alimentação de gás de agitação e dispositivo para retirada de amostra. A temperatura, durante o processo, foi controlada por manta de aquecimento provida de termostato. A representação esquemática encontra-se na Figura 1.

Sistema de Retenção: constituído de duas colunas de vidro, com recheio de anéis de Raschig em vidro, solução absorvedora, dispostas em série, com as seguintes dimensões: 3,5cm de diâmetro por 30cm de altura (Figura 1).

Sistema de Controle e de Medição dos Gases: utilizaram-se rotâmetros especiais para gases corrosivos, de 0 a 25 NL/h, marca Omel. O controle qualitativo dos NO_x e quantitativo de NO e NO_2 liberados, durante os experimentos, foram executados pelo método de quimiluminescência, usando-se um analisador, modelo 951A, marca Beckman, calibrado com nitrogênio super seco e mistura padrão de NO em N_2 .

Reagentes:

- Pastilhas de UO_2 sinterizadas: diâmetro médio= 9,6mm; altura média= 14,3mm; massa aproximada= 10,3g; densidade= 10,8g/cm³.

Procedência: IPEN/CNEN-SP

- Gases: oxigênio, procedência White Martins; ar sintético, procedência White Martins; nitrogênio super-seco, procedência White Martins; mistura padrão de NO em N_2 , com 2250 ppm de NO, procedência Oxigênio do Brasil.

Procedimento:

Dissolveram-se 100g de UO_2 em 330mL de HNO_3 8M, com aquecimento até 100°C, durante 6 horas, sob condições de agitação, variando-se os seguintes parâmetros:

- aquecimento: rápido até 100°C ou progressivo (2h a 60°C, 2 h a 80°C 2 2h a 100°C)

- gás para agitação, arraste e transformação de NO em NO_2 : ar sintético e oxigênio

- soluções absorvedoras: água e ácido nítrico 3M.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1) Dissolução com aquecimento rápido, fluxo de ar (20NL/h) e absorção em colunas de água.

Os resultados representados na Figura 2 mostram a liberação de grande quantidade de NO_x , logo na primeira hora de dissolução (3400 ppm no pico). As demais curvas expressam a composição em NO_2 e NO dos NO_x liberados durante a dissolução e aqueles NO_x não absorvidos nas colunas d'água. Observa-se que, praticamente, todo o NO_x liberado na dissolução não sofreu absorção nas colunas d'água, conforme a curva da Figura 3. Este comportamento deve-se à evolução enérgica dos gases produzidos na dissolução que

promove um arraste violento, com redução do tempo de residência, resultando em baixo fator de conversão do NO a NO₂ e, consequentemente, baixa eficiência de retenção.

- 2) Dissolução com aquecimento progressivo, fluxo de ar (20NL/h) e absorção em colunas de água e colunas de ácido nítrico 3M.
Nestes experimentos houve, também, liberação de NO_x durante a dissolução com um pico acentuado (3300 ppm) na 1ª hora e com liberação gradual até a 5ª hora (1600 ppm). Entretanto, a liberação dos gases não foi tão enérgica quanto no experimento anterior, possibilitando maior oxidação do NO a NO₂ (Figura 4), com uma absorção variando de 80 a 95% em água e de 70 a 98% em ácido nítrico, durante as 6 horas de dissolução (Figuras 5 e 6). Este desempenho demonstra que a utilização de ar para a agitação, arraste de NO_x e conversão de NO a NO₂ não é suficientemente produtiva. Na Figura 7 observam-se as curvas de NO e NO₂ após a passagem pelas colunas de água e de ácido nítrico. Nota-se que em ambos os casos a quantidade de NO é superior à de NO₂, mostrando novamente a necessidade de maior eficiência de conversão durante a dissolução.

- 3) Dissolução com aquecimento rápido, fluxo gasoso de oxigênio (6NL/h) e absorção em colunas de água e colunas de ácido nítrico 3M.
Pela substituição do ar pelo oxigênio, obtiveram-se resultados mais efetivos, havendo uma liberação de 200 ppm de NO_x durante a dissolução, que foram totalmente absorvidos tanto em água quanto em ácido nítrico 3M. Entretanto, a reação também se desenvolve de maneira violenta, dificultando o controle do sistema.

- 4) Dissolução com aquecimento progressivo, fluxo gasoso de oxigênio (6 a 25NL/h) e absorção em colunas de água e colunas de ácido nítrico 3M.
Neste experimento não ocorreu liberação de NO_x durante a dissolução, mostrando que o O₂ é mais eficiente que o ar. Conclui-se, então, que todo o NO foi oxidado a NO₂ e este a N₂O₄, retornando sob a forma de ácido nítrico ao dissolvente. Neste caso, o controle do sistema é facilitado, pois a reação desenvolve-se de maneira menos vigorosa.

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a utilização de aquecimento progressivo e de O_2 como gás de agitação, arraste e conversão é mais eficiente que o ar. Entretanto, a utilização de O_2 implica em reações com outras espécies presentes nos combustíveis irradiados, demonstrando que a decisão final será função da composição do combustível, da geometria do sistema de dissolução e da qualidade dos produtos ao final do processamento dos combustíveis irradiados.

REFERÊNCIAS

- 1- PEARSON, T.E.; COUNCE, R.N. NO_x Scrubbing at ORNL. UCC-ND and GAT Waste Management Seminar, Ohio, 1980.
- 2- COUNCE, R.M.; GROENIER, W.S. and JUBIN, R.T. Experimental evaluation of NO_x and I₂ retention during the scrubbing of dissolver off-gas. CONF-860820--1, DE86 013404.
- 3- HERRMAN, B.; BUMILLER, W.; HENRICH, E.; v. AMMON, R.; IHCh. Zur Chemie der Auflösung von UO_2 in Salpetersäure. KfK-Nachr. Jahrg. 16, 2-84, 87-93.
- 4- HOSTBJOR, G.J.; HIGUCHI, K. Evaluation of NO_x scrubber for dissolver off-gas streams. General Atomic PROJECT 3261, sept. 1982.
- 5- HENRICH, E.; HÜFNER, R. and WEIRICH, F. Studies in the dissolver off-gas system for a spent FBR fuel reprocessing plant. Fast Reactor Fuel Cycles. BNES, London, 1982.

- 97A -

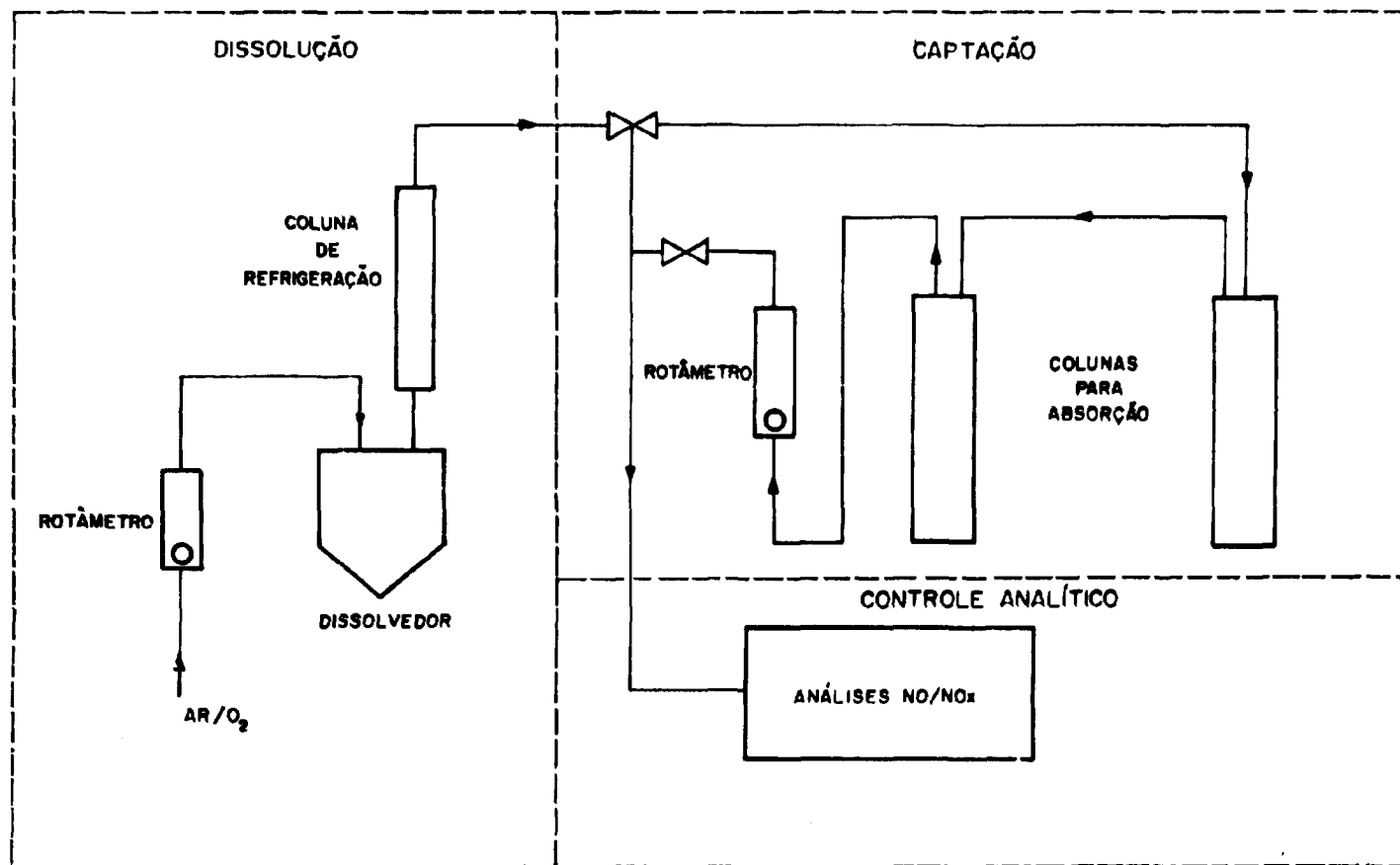


FIGURA 1 ESQUEMA DO SISTEMA DE DISSOLUÇÃO, CAPTAÇÃO E ANÁLISE DE NO_x.

-275-

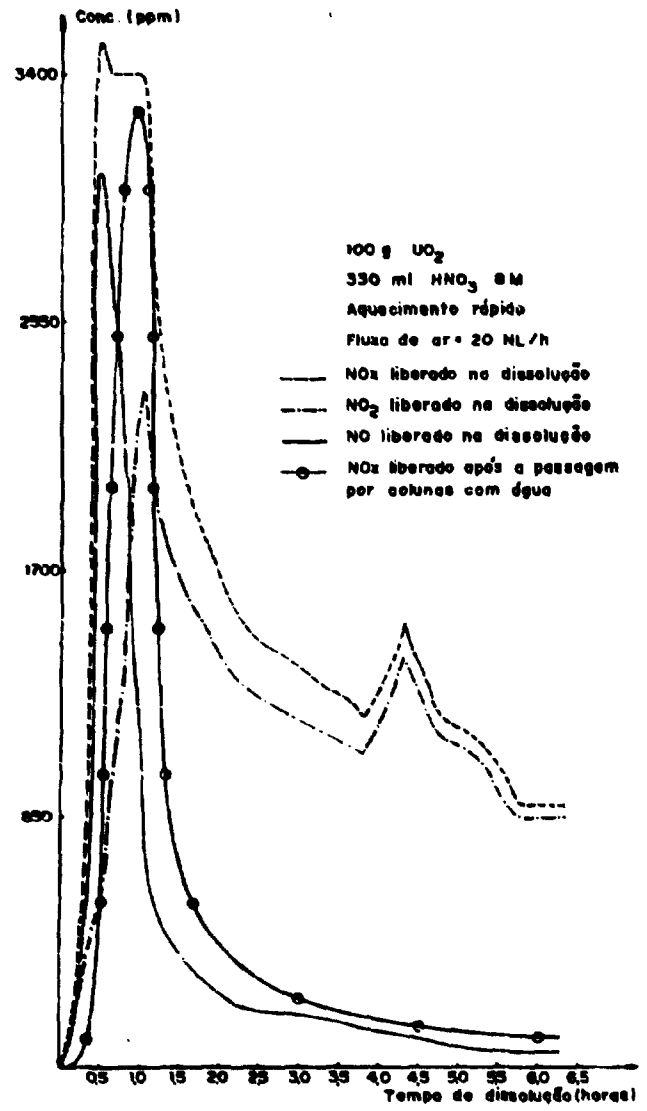


FIGURA 2 FORMAÇÃO E LIBERAÇÃO DE NO_x DURANTE A DISSOLUÇÃO

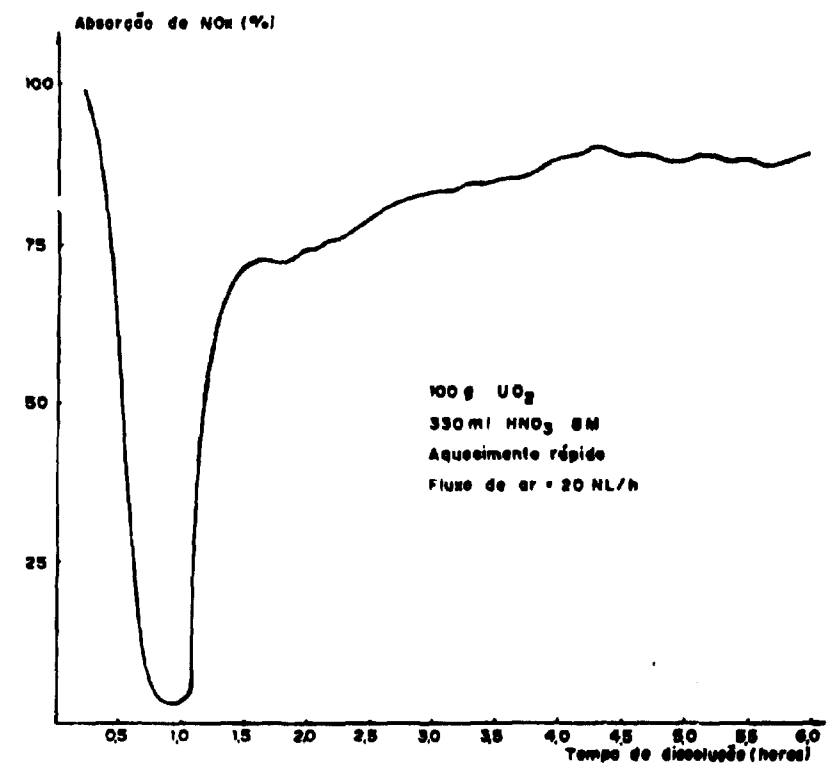


FIGURA 3 ABSORÇÃO DE NO_x EM COLUNAS COM ÁGUA

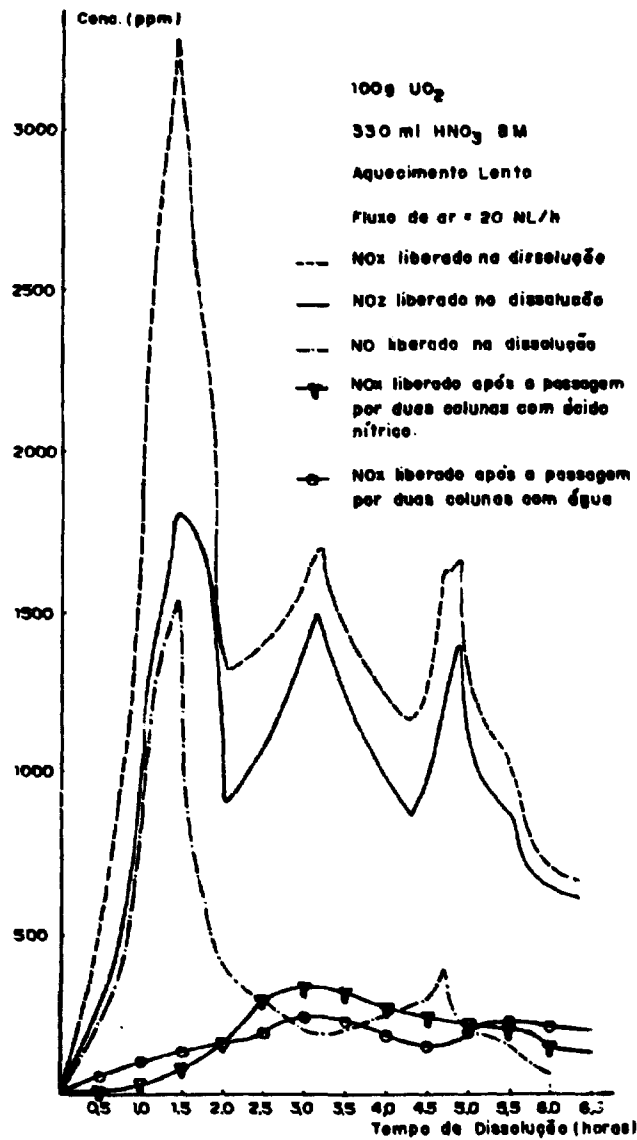


FIGURA 4 FORMAÇÃO E LIBERAÇÃO DE NOx.

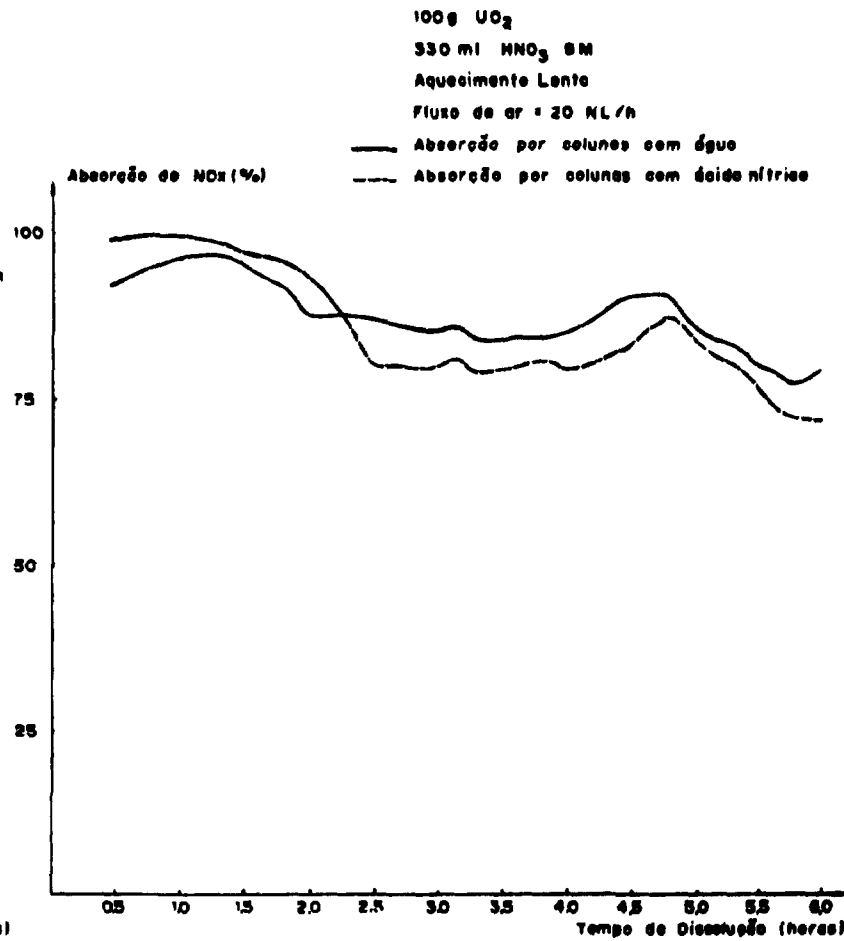


FIGURA 5 ABSORÇÃO DE NOx EM COLUNAS COM ÁGUA E COM ÁCIDO NÍTRICO.

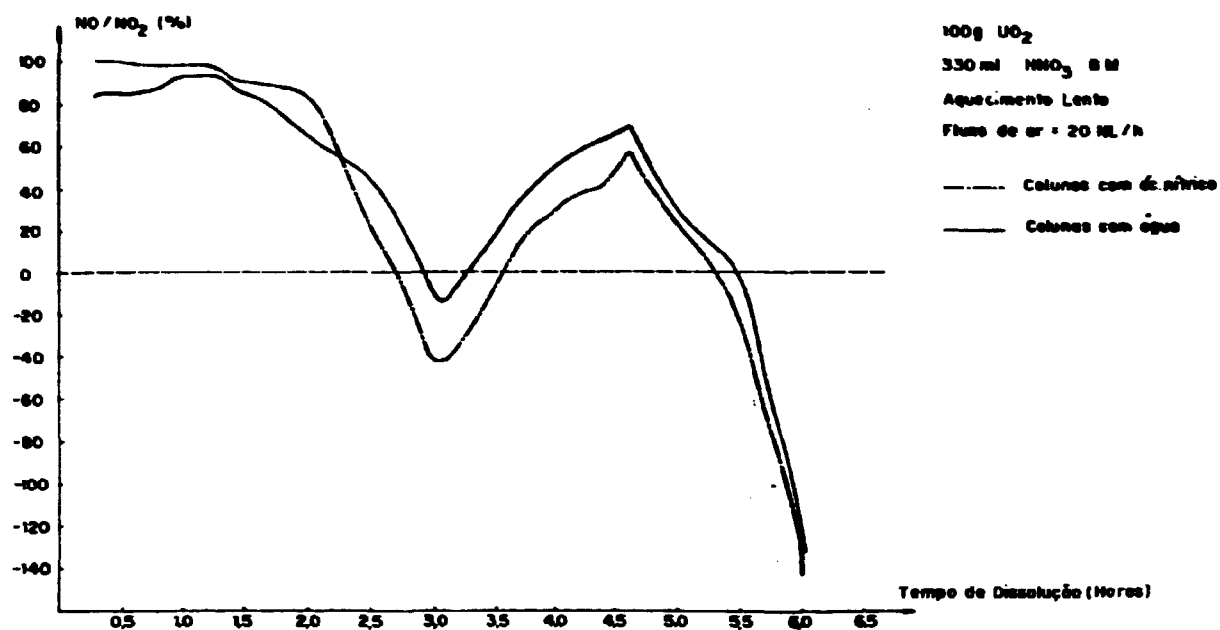


FIGURA 6 EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO E ABSORÇÃO DE NO/NO₂ DURANTE A DISSOLUÇÃO.

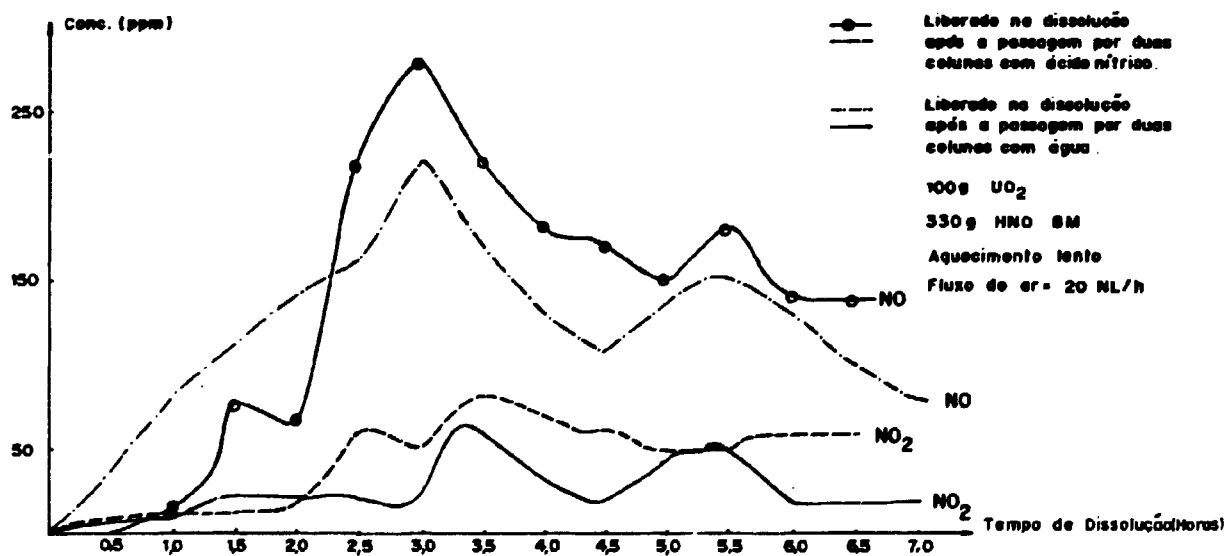


FIGURA 7 LIBERAÇÃO DE NO E NO₂