

**CNEN/SP**

---

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

**RETENÇÃO DE GASES NITROSOS EM COLUNAS LAVADORAS  
DE GÁS**

Atsuko Kumagai Nakazono, Rubens Celi Costa, Afonso dos Santos Tomé Lobão, Harko  
Tamura Matsuda e Bertha Fioh de Araújo

IPEN - PUB - - 169

**PUBLICAÇÃO IPEN 169**

**JULHO/1988**

**SÃO PAULO**

**RETENÇÃO DE GASES NITROSOS EM COLUNAS LAVADORAS DE GÁS**

**Atsuko Kumagai Nakazone, Rubens Celi Costa, Afonso dos Santos Tomé Lobão  
Herko Tamura Matsuda e Bertha Fioh de Araújo**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO - BRASIL**

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B11.20**

**NITRIC ACID  
GASES  
CHEMISORPTION  
CHEMILUMINESCENCE  
GAS FLOW**

---

**IPEN - Doc - 3033**

**Aprovado para publicação em 18/03/88.**

**Note: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).**

## RETENÇÃO DE GASES NITROSOS EM COLUNAS LAVADORAS DE GÁS

Atsuko Kumagai Nakazone, Rubens Celi Costa, Afonso dos Santos Tomé Lobão  
Harko Tamura Matsuda e Bertha Floh de Araujo

### RESUMO

Na dissolução de óxido de urânio com solução de ácido nítrico há a formação de gases nitrosos, de diversas estequiometrias, que recombina- dos retornam ao sistema ou são removidos, conforme as especificações da solu- ção 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  $\text{NO}_x$ , 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 de- terminantes 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  $\text{UO}_2$  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  $\text{NO}_2$ .

### $\text{NO}_x$ RETENTION IN SCRUBBING COLUMN

#### ABSTRACT

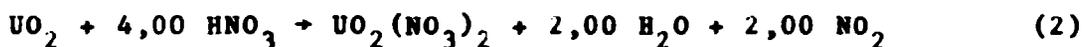
During the  $\text{UO}_2$  dissolution in nitric acid, some different species of  $\text{NO}_x$  are released. The off gas can either be refluxed to the dissolver or be released and retained on special columns. The final composition of the solution is the main parameter to take in account. A process for nitrous gases retention using scrubber columns containing  $\text{H}_2\text{O}$  or diluted  $\text{HNO}_3$  is presented. Chemiluminescence measurement was employed to  $\text{NO}_x$  evaluation before and after scrubbing. Gas flow, temperature, residence time are the main parameters considered in this paper. For the dissolution of 100g  $\text{UO}_2$  in 8M nitric acid, a 6NL/h  $\text{O}_2$  flow was the best condition for the  $\text{NO}/\text{NO}_2$  oxidation with maximum absorption in the scrubber columns.

( \* ) Trabalho apresentado no II Congresso Geral de Energia Nuclear, rea- lizado no Rio de Janeiro de 24 a 27 de Abril de 1988.

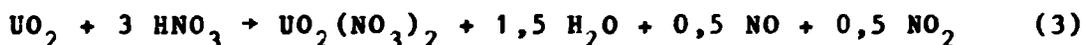
## INTRODUÇÃO

Durante a dissolução de  $UO_2$  com  $HNO_3$  formam-se gases ni trosos ( $NO_x$ ) que se recombinam 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 estequiometrias representadas nas reações (4,5), de pendem da concentração de  $HNO_3$ , da temperatura, da adição de  $O_2$  e da geometria do dissolvedor. Tal dependência decorre da complexidade das reações de ôxido-redução ocorridas durante o processo de dissolução. Neste trabalho, variando-se o gás pa ra 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 dissolvedor de vidro (500mL) com sistema de condensação do tipo Friedrichs, termômetro 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 25NL/h, marca Omel. O controle qualitativo dos  $\text{NO}_x$  e quantitativo de NO e  $\text{NO}_2$  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  $\text{N}_2$ .

**Reagentes:**

- Pastilhas de  $\text{UO}_2$  sinterizadas: diâmetro médio= 9,6mm; altura média= 14,3mm; massa aproximada= 10,3g; densidade = 10,8g/cm<sup>3</sup>.

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  $\text{N}_2$ , com 2250 ppm de NO, procedência Oxigênio do Brasil.

**Procedimento:** dissolveram-se 100g de  $\text{UO}_2$  em 330mL de  $\text{HNO}_3$  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, 2h a 80°C, 2h a 100°C ),
- gás para agitação, arraste e transformação de NO em  $\text{NO}_2$  : 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  $\text{NO}_x$ , logo na primeira hora de dissolução (3400 ppm no pico). As demais curvas expressam a composição em  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$  dos  $\text{NO}_x$  liberados durante a dissolução e aqueles  $\text{NO}_x$  não absorvidos nas colunas d'água. Observa-se que, praticamente, todo o  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  e, conseqüentemente, 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  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  (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  $\text{NO}_x$  e conversão de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  não é suficientemente produtiva. Na Figura 7 observam-se as curvas de  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  após a passagem pelas colunas de água e de ácido nítrico. Nota-se que em ambos os casos a quantidade de  $\text{NO}$  é superior à de  $\text{NO}_2$ , 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  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$  durante a dissolução, mostrando que o  $\text{O}_2$  é mais eficiente que o ar. Concluiu-se, então, que todo o NO foi oxidado a  $\text{NO}_2$  e este a  $\text{N}_2\text{O}_4$ , retornando sob a forma de ácido nítrico ao dissolvente. Neste caso, o controle do sistema é facilitado, pois a reação desenvolveu-se de maneira menos vigorosa.

## CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a utilização de aquecimento progressivo e de  $\text{O}_2$  como gás de agitação, arraste e conversão é mais eficiente que o ar. Entretanto, a utilização de  $\text{O}_2$  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.

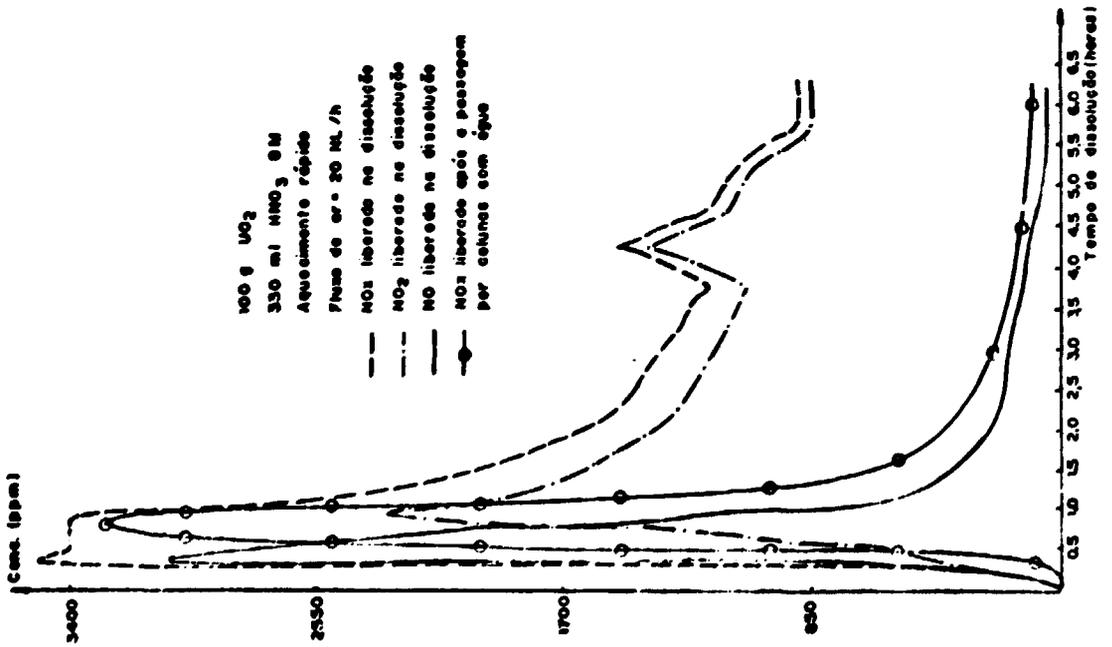


FIGURA 2 FORMAÇÃO E LIBERAÇÃO DE NOx DURANTE A DISSOLUÇÃO

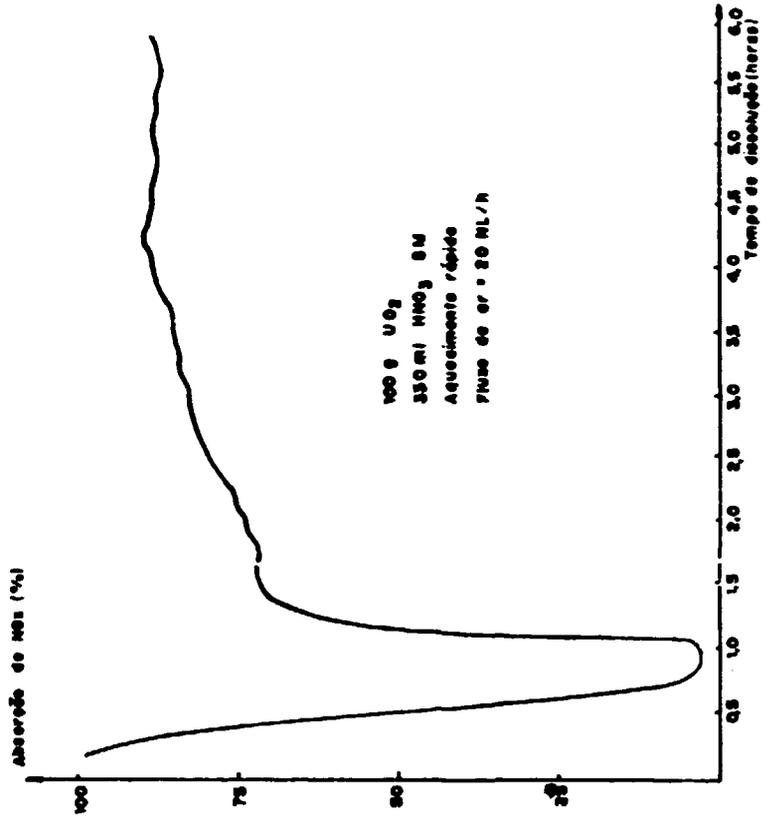


FIGURA 3 ABSORÇÃO DE NOx EM COLUNAS COM ÁGUA

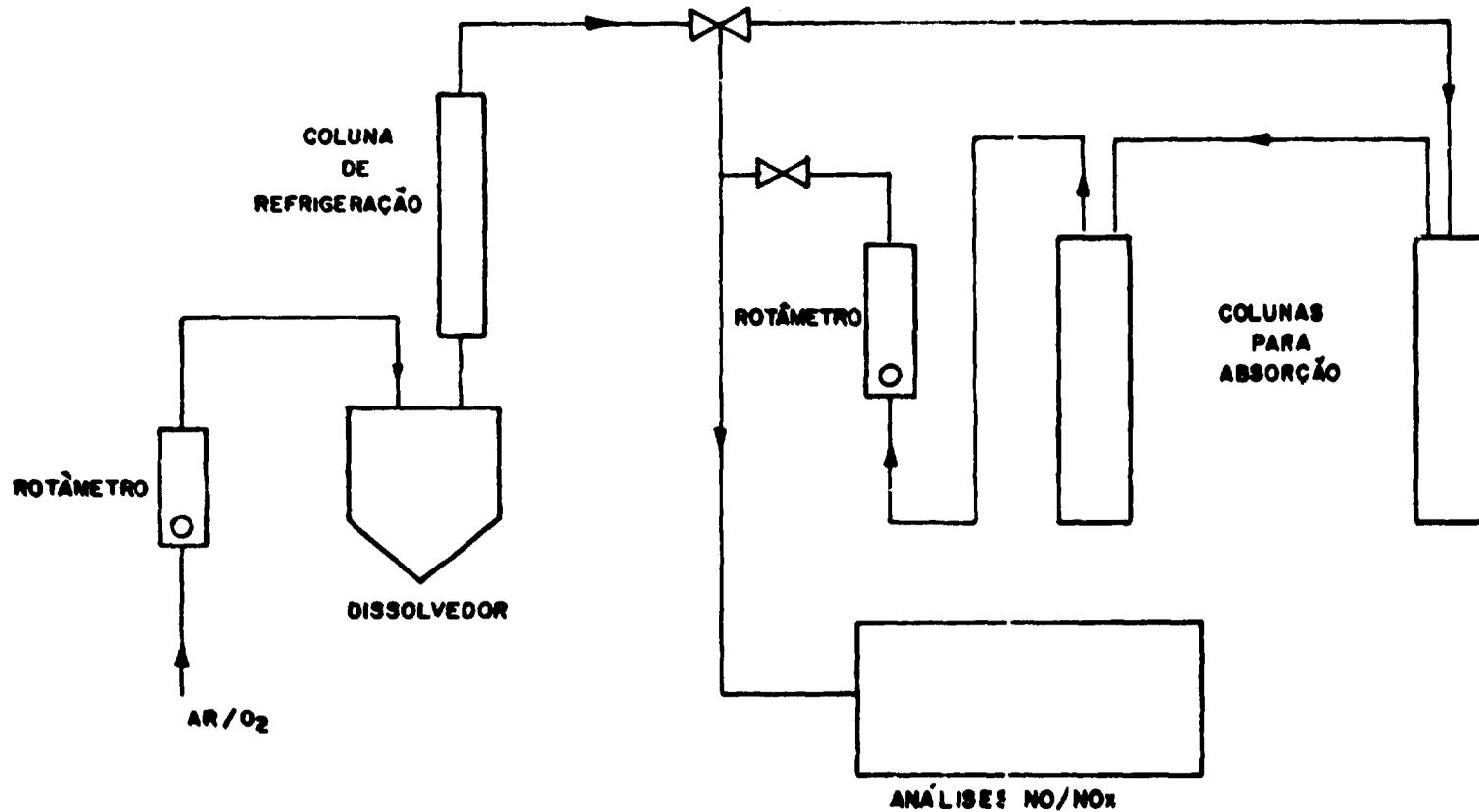


FIGURA 1 ESQUEMA DO SISTEMA DE DISSOLUÇÃO, CAPTAÇÃO E ANÁLISE DE NO<sub>x</sub>.

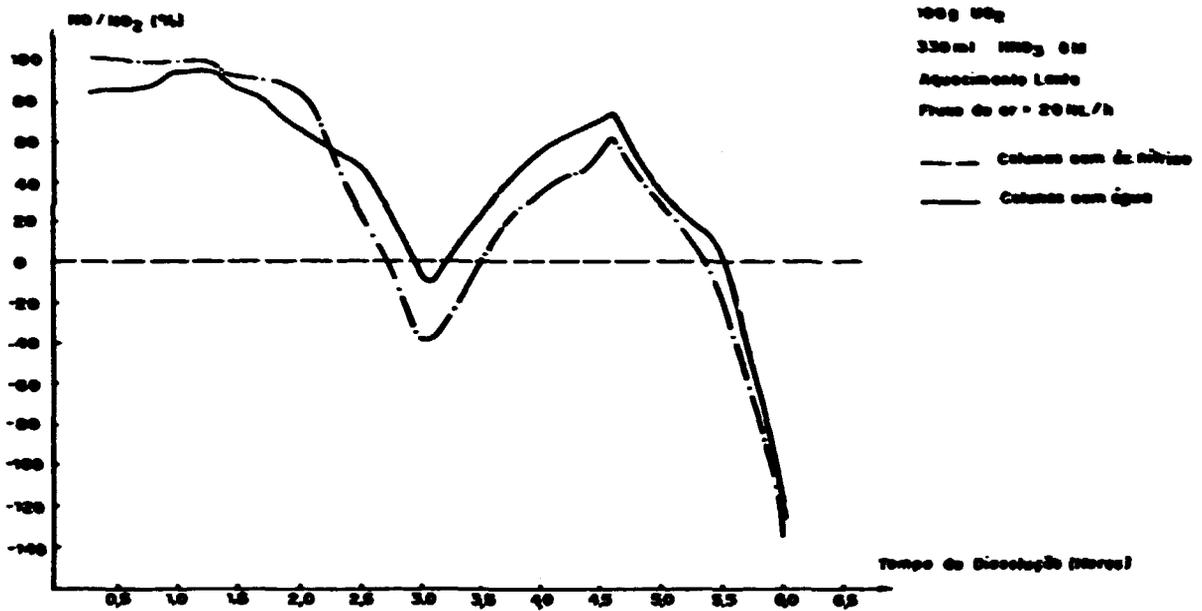


FIGURA 6 EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO E ABSORÇÃO DE  $NO/NO_2$  DURANTE A DISSOLUÇÃO.

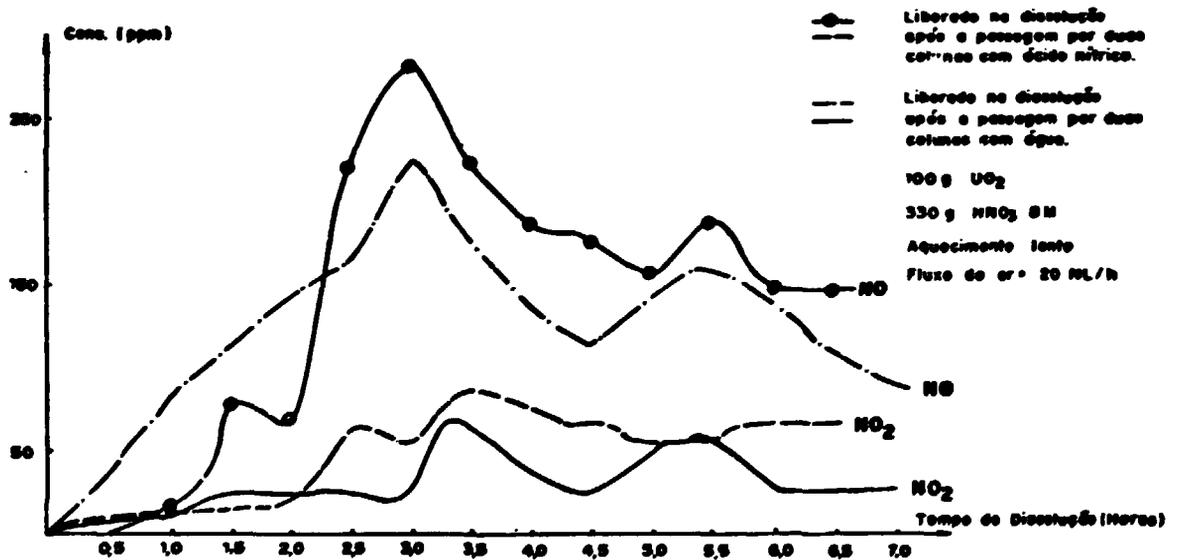
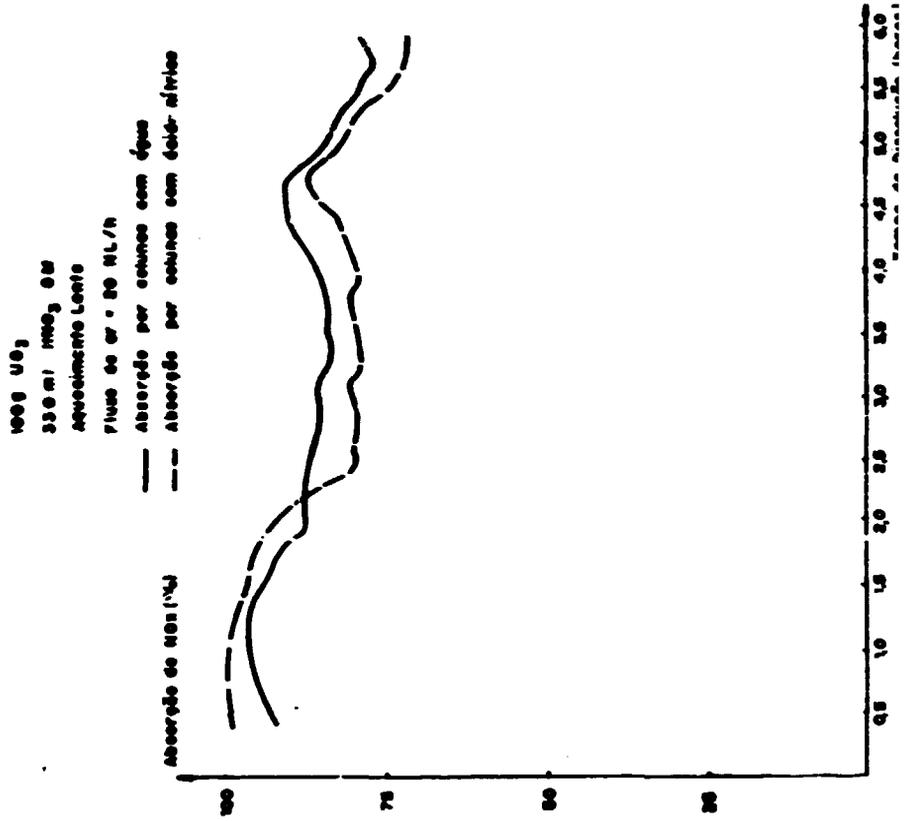
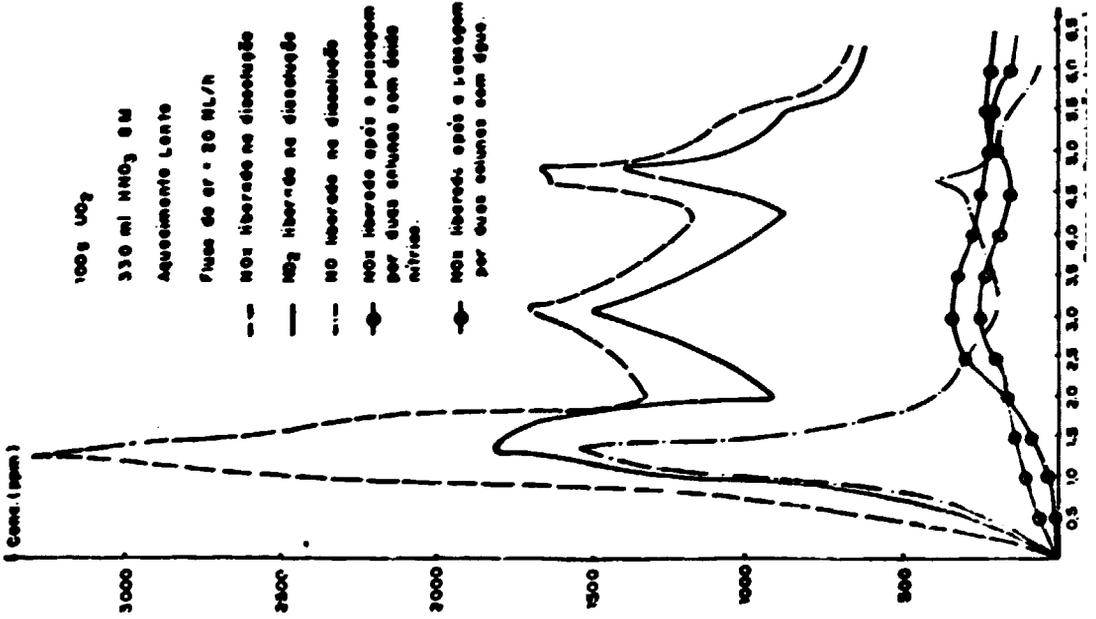


FIGURA 7 LIBERAÇÃO DE  $NO$  E  $NO_2$



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PEARSON, T.E. & COUNCE, R.N. NO<sub>x</sub> scrubbing at ORNL.  
In: UCC-ND and GAT Waste management seminar, held in Ohio, April 22-23, 1980. (CONF-800416-6).
2. COUNCE, R.M.; GROENIER, W.S.; JUBIN, R.T. Experimental evaluation of NO<sub>x</sub> and I<sub>2</sub> retention during the scrubbing of dissolver off-gas. In: NUCLEAR air cleaning conference, held in Seattle-Washington, Aug. 17-21 1986. (CONF-860820-1).
3. HERRMAN, B.; BUMILLER, W.; HENRICH, E.; AMMON, R. IHch Zur chemie der Auflosung von UO<sub>2</sub> in Salpetersaure. KFK Nachr. Jahrg. 16:2-84,; 87-93.
4. HOSTBJOR, G.J. & HIGUCHI, K. Evaluation of NO<sub>x</sub> scrubber for dissolver off-gas streams. San Diego, Ca., Gulf General Atomic, Sep. 1982. (GA-A 16852).
5. HENRICH, E.; HUFNER, R.; WEIRICH, F. Studies in the dissolver off-gas systems for a spent FBR fuel reprocessing plant. In: BRITISH NUCLEAR ENERGY SOCIETY. Fast reactor fuel cycles: proceedings of the international conference held in London, 9-12 Nov., 1981. London, Thomas Telford, 1982. p.369-79.