

OS COMPOSTOS NÃO FLUORADOS NOS PROCESSOS DA CONVERSÃO DO URÂNIO: ANÁLISE DE RISCOS E PROPOSIÇÃO DE PICTOGRAMAS

Adroaldo Clovis Jeronimo¹ – acejota18@yahoo.com.br

Afonso Rodrigues de Aquino² – araquino@ipen.br

Wagner dos Santos Oliveira¹ – oliveira@feq.unicamp.br; wagner@ipen.br

1 – Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

2 – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

RESUMO

As plantas químicas que integram a etapa da Conversão do Urânio, e que são partes integrantes do Ciclo do Combustível Nuclear, apresentam pontos de risco, que estão associados, entre outros, aos compostos não fluorados manipulados nesses processos. Este estudo faz a análise dos riscos associados a estes compostos, isto é, aos reagentes e produtos não fluorados, manuseados nas diferentes plantas de processamento químico, que integram a produção do hexafluoreto de urânio, ao mesmo tempo em que enfatiza as responsabilidades e atuações que cabem ao Engenheiro Químico no que toca à minimização dos riscos durante as diversas fases do processo. O trabalho tem como base a experiência adquirida durante o desenvolvimento e domínio da tecnologia da produção do hexafluoreto de urânio, no IPEN/CNEN-SP, durante os anos 80, com o apoio da COPESP – Marinha do Brasil.

Descritores: Concentrados de urânio, nitrato de urânio, trióxido de urânio, dióxido de urânio, riscos químicos.

INTRODUÇÃO

A manipulação dos compostos não fluorados, nas plantas químicas que integram os processos da conversão de urânio, apresenta riscos potenciais relacionados à saúde, segurança e meio ambiente, que devem absorver a atenção do Engenheiro Químico, desde a definição do projeto químico conceitual, dimensionando as hipóteses de risco, avaliando as possibilidades e direcionando suas definições.

Nesse sentido, cabe analisar todos os

ABSTRACT

The plants comprising the chemical conversion of uranium, which are part of the Nuclear Fuel Cycle, present some risks, among others, because are associated with the non-fluorinated compounds handled in these processes. This study is the analysis of the risks associated with these compounds, ie, the non-fluorinated reactants and products, handled in different chemical processing plants, which include the production of uranium hexafluoride, while emphasizing the responsibilities and actions that fit to the Chemical Engineer with regard to minimizing risks during the various stages. The work is based on the experience gained during the development and mastery of the technology of production of uranium hexafluoride, the IPEN/CNEN-SP, during the '80s, with the support of COPESP - Navy of Brazil.

Keywords: concentrates of uranium, uranyl nitrate, uranium trioxide, uranium dioxide, chemical risks.

pontos de risco de cada etapa, definido-os nas diversas etapas do projeto químico, (conceitual, básico e detalhado) de maneira a tornar possível a minimização dessas ocorrências. Cabe também definir as operações unitárias, as especificações dos equipamentos, instrumentos e controle dos processos que levem em conta a mínima ocorrência de acidentes.

Como a planta de conversão de urânio é constituída de uma ampla gama de processos químicos, com as mais diversificadas

operações unitárias, operando em processo contínuo, são necessários estudos complexos que levem à validação de planos de ação preventiva e corretiva. Assim, quando da análise e gerenciamento dos riscos nesses sistemas, busca-se em primeiro lugar definir graus de liberdade, sob uma óptica probabilística que direcionarão as tomadas de decisão relativas à prevenção de prováveis impactos.

O objetivo deste trabalho é fazer uma análise dos riscos associados à manipulação dos compostos não fluorados, no processo de produção dos compostos intermediários que integram as etapas da conversão de urânio, pretendendo-se salientar questões que concernem locais associados aos pontos de risco.

Tomando-se como base a sequencia dos processos químicos que integram a Conversão de Urânio, e levando-se em conta as plantas químicas onde não há presença de compostos fluorados, as principais etapas são: recebimento e estocagem dos concentrados de Urânio, dissolução dos

concentrados de urânio, separação da sílica por filtração, purificação do urânio, precipitação do diuranato de amônia nuclearmente puro, produção do trióxido de urânio e, produção do dióxido de urânio. Esta é apenas uma divisão de caráter prático, porque na realidade a Conversão abrange as etapas desde a chegada dos concentrados de urânio até a produção, estocagem e transporte do hexafluoreto de urânio até as Unidades de Enriquecimento.

PLANTA DE CONVERSÃO – PROCON (IPEN/CNEN-SP)

A conversão do urânio inicia com o recebimento e estocagem adequada de tambores contendo concentrados de urânio. Faz-se primeiramente a dissolução ácida desses concentrados finalizando-se com a produção do dióxido de urânio. Na figura 1 apresenta-se um diagrama de bloco com as etapas da conversão de urânio, até a etapa da produção do dióxido de urânio.

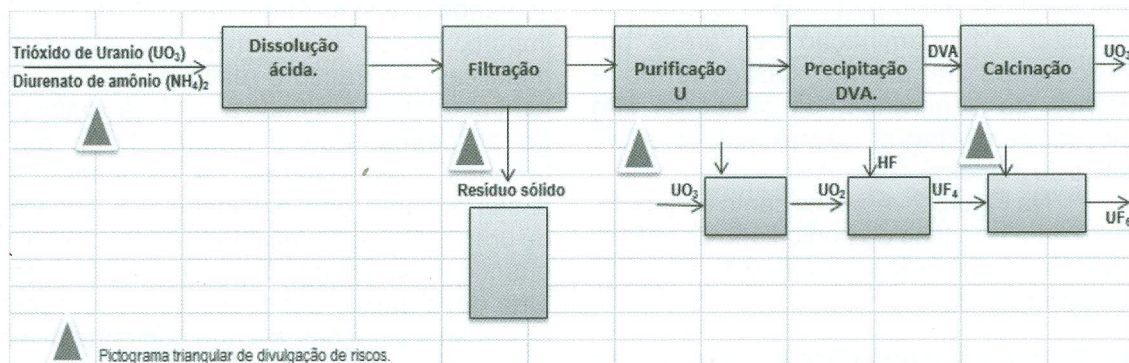


Figura 1: Diagrama da Conversão de Urânio para não fluorados.

ESTOCAGEM E DISSOLUÇÃO DOS CONCENTRADOS DE URÂNIO.

O concentrado de urânio é transportado em tambores, especialmente projetado para acondicionar de maneira segura esse composto, evitando sua contaminação. A Figura 2 mostra os tambores contendo concentrado de urânio que alimenta o reator de dissolução.

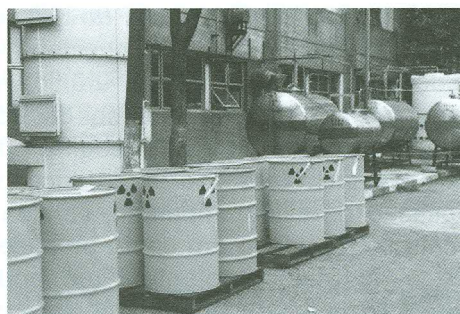


Figura 2: Concentrados de urânio a entrada do PROCON.

ESTOCAGEM DOS CONCENTRADOS.

Os concentrados de urânio apresentam-se sob a forma de pó fino e devem ser estocados adequadamente em galpões, antes de serem alimentados ao processo. Dentre os diversos cuidados a serem tomados nessas etapas iniciais da Planta de Conversão do Urânio, devem ser consideradas algumas alternativas no Projeto Conceitual que levem em conta a ocorrência de espalhamento dos pós de urânio na área da estocagem. Assim, os galpões devem obedecer a alguns critérios de projeto supondo que pode haver contaminação do piso e posterior limpeza, isentando-os dos pós de urânio.

Na Figura A.1 do Apêndice A propõe-se um pictograma referente aos riscos dos concentrados de urânio.

Operações como manuseio dos tambores para retirada de amostras, dosagem e alimentação no reator de dissolução, lavagem dos tambores, conduzem a definições do projeto químico com características muito particulares, de modo a minimizar a contaminação das áreas por particulados de urânio. Obedecendo a critérios de segurança, os tambores são estocados em pilhas de no máximo três, sobre pallets de madeira.

Na Figura 2 vê-se, no canto esquerdo, o filtro para retenção do particulado de urânio, através do qual se faz a purificação do ar da sala de amostragem.

PROCESSO DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA DOS CONCENTRADOS

Na etapa da Conversão do Urânio, o primeiro processo químico a considerar é a dissolução do concentrado de urânio, feita pela adição de solução aquosa de ácido nítrico. Neste processo faz-se reagir o pó de urânio, bolo amarelo, com o ácido nítrico, para precipitação da sílica, impureza, contida no concentrado. Levando em conta os riscos à saúde e ao meio ambiente, que podem resultar do manuseio inadequado, toda a atenção deve estar voltada para o fato de que, se está operando ao mesmo tempo com um

ácido forte e com a presença de particulado fino de urânio.

No apêndice A, figura A.2 é mostrado o pictograma de divulgação de riscos do ácido nítrico, como sugestão deste trabalho para facilitar a percepção dos riscos deste composto no ponto de reação do processo.

Nesta etapa do processo o engenheiro químico deve definir se a dissolução se dá em batelada ou processo contínuo. Ao escolher uma dessas operações, os procedimentos relativos à segurança da unidade seguem caminhos diferentes, já que as maneiras de se alimentar os concentrados é diferente exigindo diferentes definições no projeto químico e, conseqüentemente, diferenciados cuidados quanto à segurança. Durante a dissolução no reator tipo vaso agitado, liberam-se vapores nitrosos, que devem ser encaminhados para colunas de absorção, originando efluentes ácidos que devem ser tratados.

Com a precipitação da sílica em meio ácido, na forma de flocos, segue-se a etapa de filtração, separando-os da solução ácida contendo urânio na forma de nitrato de urânio impuro, devido à presença das impurezas metálicas. A filtração é realizada em filtro de tambor rotativo. O filtrado é a solução principal do processo, que é encaminhada para tanques intermediários de estocagem e, posteriormente, para a unidade de purificação de urânio. Como o precipitado silicoso contém quantidades significativas de urânio, essa torta deve passar por processo de lavagem, lixiviação e filtrações até que contenha níveis mínimos de urânio e possa ser liberada para o meio ambiente.

Na figura 3 mostra-se o processo em batelada de dissolução dos concentrados de urânio.

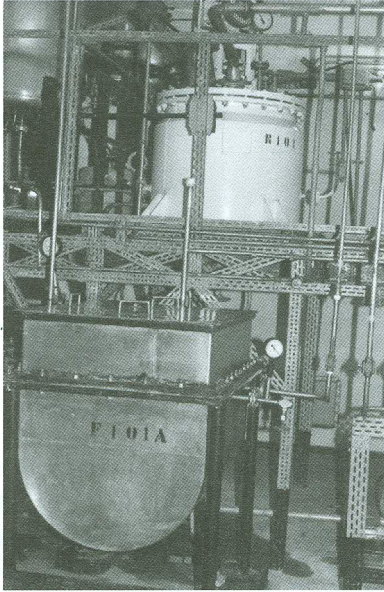


Figura 3: Unidade de dissolução de concentrados de Urânio.

A dissolução é feita em um reator tipo vaso agitado, no topo do qual se adiciona a solução e o concentrado em quantidades previamente pesadas. A temperatura é mantida em torno de 40o C, por meio de trocadores de calor, camisas externas e serpentinas no interior do reator. Com a adição do ácido, as impurezas metálicas são dissolvidas iniciando-se o processo de floculação da sílica. A Figura 3 mostra a unidade com o reator e dois filtros que separam a solução de nitrato de urânio impuro (NUi) da torta silicosa. Esta solução ácida é bombeada para a unidade de purificação de urânio.

Na etapa da dissolução é importante dar a devida atenção aos riscos causados pela presença de particulados de urânio, assim como à manipulação do ácido nítrico e aos vapores nitrosos (NOx).

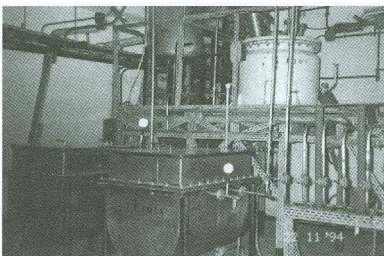


Figura 4: Planta de dissolução de concentrados constituída por reator e dois filtros.

ETAPA DA PURIFICAÇÃO DO URÂNIO

O filtrado obtido na etapa da dissolução ácida, formado por solução aquosa nítrica contendo urânio e impurezas metálicas, tais como ferro, níquel, crômio, é alimentado na Planta de Purificação de Urânio, mostrada na figura 5.



Figura 5: Planta de produção de Nitrato de Urânio nuclearmente puro (NUP).

A purificação de urânio é realizada por extração por solventes, num processo contínuo, em que se utilizam colunas pulsadas, com pratos perfurados. Os pulsos são gerados por bombas pulsantes e podem ser originados por ar comprimido ou por bombas alternativas. É aconselhável que toda a unidade seja rodeada por pequenas muretas, formando uma bacia de contenção e que o piso seja projetado de modo a facilitar a boa drenagem das soluções, em caso de vazamentos, com posterior lavagem e descontaminação. É preciso levar em consideração que principalmente durante o arranque da unidade, quando se está em regime instável podem ocorrer pequenos transbordamentos.

Como nesta etapa do processo se manipulam compostos orgânicos como Varsol e o TBP (tributil fostato), além da solução de alimentação da unidade formada por solução aquosa de ácido forte, a escolha dos materiais de construção, tanto para os equipamentos como para os pisos, deve ser feita de acordo com critério rígidos.

Na figura A.3 do apêndice A propõe-se um pictograma de divulgação de riscos do solvente.

PRODUÇÃO DO DUA NUCLEARMENTE PURO

A produção do diuranato de amônia dá-se pela reação da amônia gasosa ou hidróxido de amônia com o nitrato de urânio puro (NUp), que foi produzido na Planta de Purificação. O nitrato ao entrar em contato com NH_3 ou NH_4OH precipita o urânio em pH básico, originando o diuranato de amônia (DUA). A figura 6 mostra a Planta de Precipitação de DUA, o filtro de tambor rotativo para obtenção da torta de DUA e, na sequência, o forno de calcinação para produção do trióxido de urânio. Na figura A.4 do Apêndice A propõe-se o pictograma de riscos referentes ao DUA

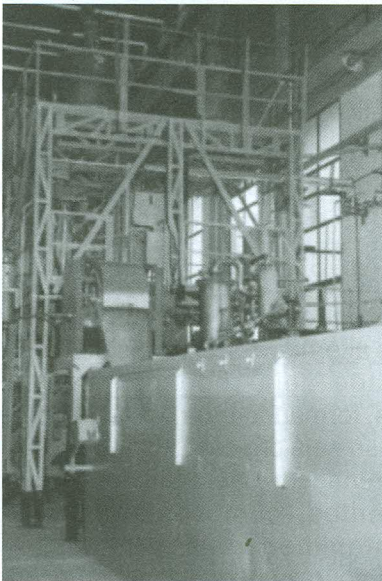


Figura 6: Plantas de Produção de DUA e de Trióxido de Urânio.

Nesta etapa do processo deve-se dedicar atenção especial ao sistema de estocagem da amônia gasosa, armazenada na forma líquida e a pressão elevada. A figura 7, a seguir, ilustra um tanque estacionário de estocagem de amônia. Sugere-se o pictograma para essa área como o que consta na Figura A.5 do Apêndice.

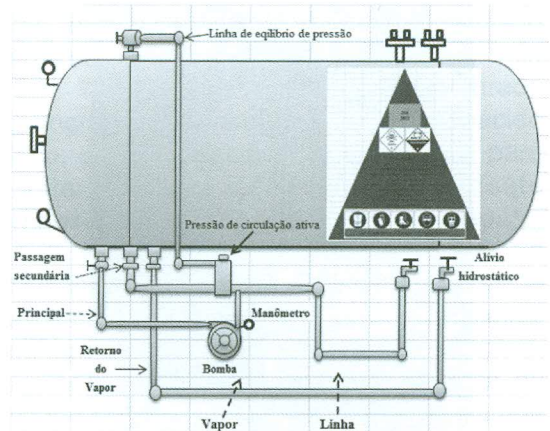


Figura 7: Tanque estacionário de armazenagem de amônia.

OBTENÇÃO DO TRIÓXIDO DE URÂNIO

A obtenção do trióxido de urânio dá-se pela decomposição térmica do DUA, a uma temperatura de por volta de 400°C , em presença de oxigênio, denominando-se o processo de Calcinação. A figura No forno de calcinação há a considerar as seguintes etapas: presecagem, secagem e calcinação.

A figura 6 anterior, mostra o forno de calcinação, tipo esteira, sendo neste caso o aquecimento do material DUA feito por radiação, através do uso de resistências elétricas expostas.

Mediante a condução destes processos, o composto de urânio apresentará maior ou menor facilidade de formar particulado de pequenas dimensões, tanto durante o processo de fabricação do trióxido de urânio, como nas etapas posteriores de fabricação do dióxido de urânio e do tetrafluoreto de urânio.

Por esse motivo, toda atenção deve ser dada às temperaturas utilizadas nesses três processos, responsáveis pela granulometria e a consistência mecânica do material. Caso o tri óxido de urânio não obedeça às exigências de granulometria adequada e consistência mecânica, deverá ser recolhido ainda no forno de calcinação e recirculado ao processo de dissolução ácida.

As unidades de produção de DUA e de trióxido de urânio se integram quase como se fosse um processo único. O precipitado de DUA produzido num reator tipo vaso agitado é

separado da solução básica, num filtro tipo tambor que, através de uma calha, descarrega o precipitado, com elevado grau de umidade, na esteira do forno de calcinação.

PRODUÇÃO DO DIÓXIDO DE URÂNIO.

A produção do dióxido de urânio (UO₂) é realizada em reator tubular de leito móvel descendente em processo contínuo. Como a reação é altamente exotérmica, faz-se o controle do reator acompanhando-se os perfis de temperaturas, tanto no sentido axial como no radial.

Seguidamente, o reator alimentado no topo recebe o trióxido de urânio oriundo do processo de calcinação da planta de produção de UO₃, que, em contato com o hidrogênio, dá origem ao dióxido de urânio e vapor de água, a uma temperatura em torno de 500°C.

A figura A.6 do Apêndice A mostra a proposição do pictograma de riscos para o dióxido de urânio.

O hidrogênio pode ser produzido pela decomposição térmica da amônia gasosa no interior do reator, aproveitando-se a energia térmica oriunda da formação do UO₂, ou ser alimentado a partir de tanques de estocagem do hidrogênio.

Embora, devido à presença do hidrogênio, haja sempre o perigo de explosão, em caso de contato com o oxigênio do ar, pode-se dizer que esse tipo de acidente é geralmente de pequena proporção, porque o reator opera com uma leve sobrepressão de processo, o que minimiza a quantidade de entrada de ar no sistema.

CONCLUSÕES

Em decorrência do que foi exposto, percebe-se que no processamento do urânio é necessário levar em conta as expectativas relacionadas às probabilidades de emissões de produtos perigosos, em função das reações de compostos químicos como o ácido nítrico, a amônia, o diuranato de amônio, os hidrocarbonetos e os particulados de urânio. Partindo do princípio de que esses compostos tem potencial para causar problemas ocupacionais ou ao meio ambiente, é

fundamental o conhecimento e o correto gerenciamento dos processos e dos riscos, avaliados desde a fase de projeto, a fim de se minimizarem e restringirem as possíveis consequências danosas. No que diz respeito aos problemas ocupacionais, há que levar em consideração que uma conduta incorreta de operação ou falhas na previsão dos riscos pode induzir os operadores a problemas de saúde e a erros e a quedas de desempenho. Por isso, exames médicos fazem parte da rotina e das atribuições de um gerenciamento de riscos. A estes se devem juntar, a título de prevenção, cuidados com a sinalização das áreas de operação mais sujeitas a riscos, mediante a utilização de pictogramas que alertem e estimulem a atenção dos operadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

IAEA TEC-DOC-420. Proceedings of a Technical Committee Meeting on Advances in Uranium Refining and Conversion, Vienna, 7-10 April, 1986. Advances in Uranium Refining and Conversion. IAEA TECDOC-420

IAEA Proceedings of an Advisory /group Meeting Paris, 5-8 June 1979. Production of Yellow Cake and Uranium Fluorides, IAEA, Vienna 1980.

OLIVEIRA, W.S. Projeto Conversão, IPEN/CNEN-SP, São Paulo, 1988.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Dr. Rex Nazaré Alves, Presidente da Comissão de Energia Nuclear (CNEN) e ao Almirante Othon Pinheiro da Silva, Presidente da COPESP/Marinha do Brasil pelo apoio e incentivo que nos deram durante todo tempo em que se deu o complexo processo do domínio desta importante etapa do Ciclo do Combustível Nuclear.

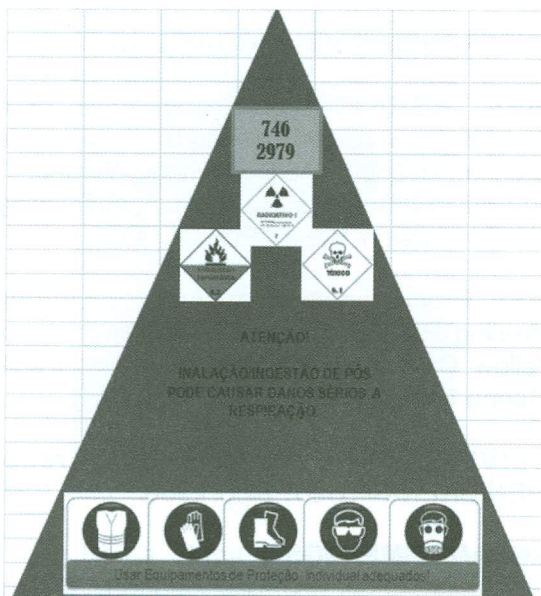
Agradecemos aos 218 servidores públicos, engenheiros, técnicos, operadores de processos, e pessoal da administração, que integraram o Projeto Conversão (PROCON) que desempenharam suas

atividades exemplarmente, quando das etapas de projeto, montagem e operação das usinas piloto, semi-industrial e industrial, e que colaboraram para a consagração do domínio desta tecnologia a nível nacional.

APÊNDICE A

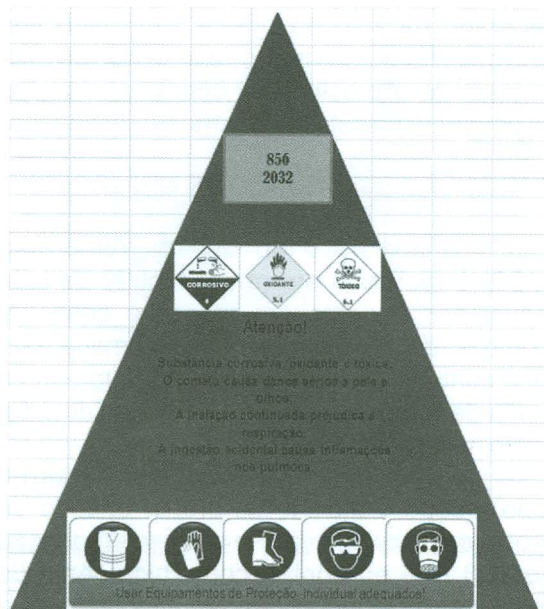
O número sobposto ao número de risco é número da ONU. Os símbolos de fundo branco são os rótulos de riscos. Os círculos de fundo azul são representativos dos EPIs a serem usados.

Figura A.1 PICTOGRAMA DE DIVULGAÇÃO DE RISCOS DE CONCENTRADOS DE URÂNIO.



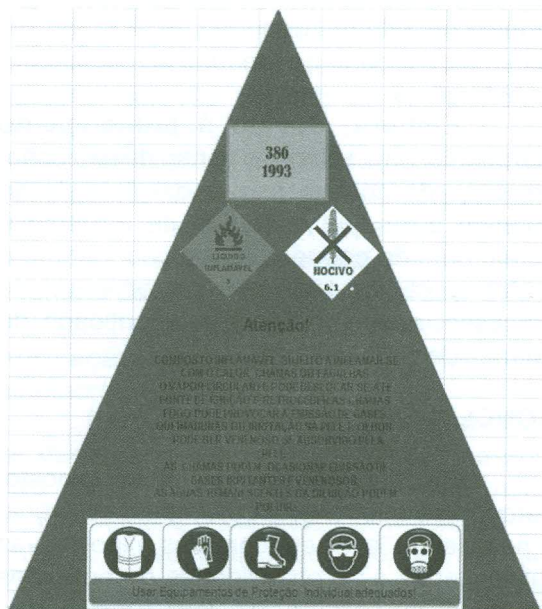
O número 746 na quadrícula superior (vértice da pirâmide) é o número de risco onde 7 risco de radioatividade, 4 sólido de combustão espontânea e 6 toxicidade.

Figura A.2: PICTOGRAMA DE DIVULGAÇÃO DE RISCOS DE ÁCIDO NÍTRICO.



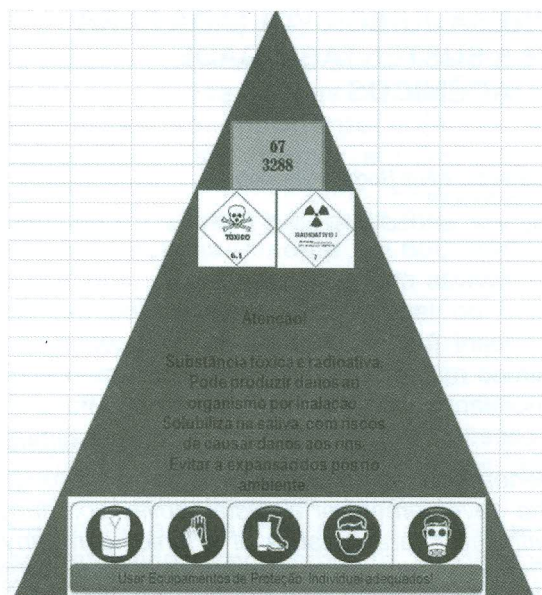
O número 856 na quadrícula superior (vértice da pirâmide) é o número de risco onde 8 corrosividade, 5 oxidicidade e 6 toxicidade.

Figura A.3: PICTOGRAMA DOS RISCOS DE SOLVENTE/VARSOL/TPB.



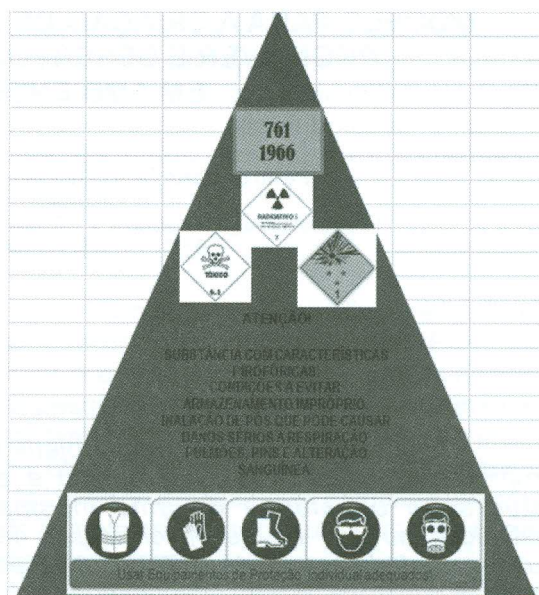
O número 386 na quadrícula superior (vértice da pirâmide) é o número de risco onde 3 inflamabilidade, 8 corrosividade e 6 toxicidade.

Figura A.4: PICTOGRAMA DE DIVULGAÇÃO DE RISCOS DE DUA.

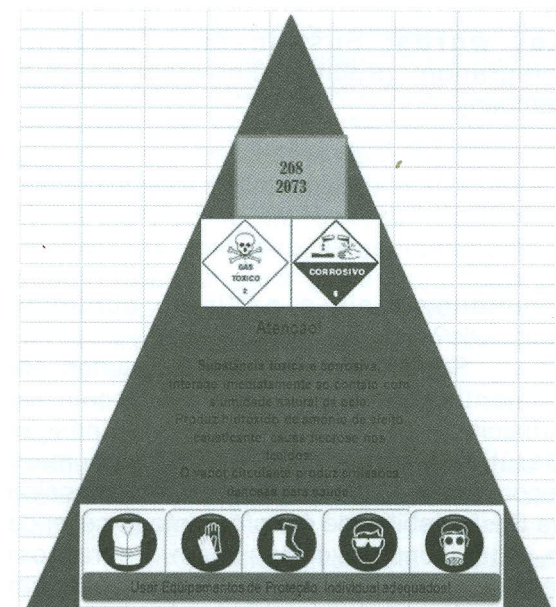


O número 67 na quadrícula superior (vértice da pirâmide) é o número de risco onde 6 risco grau de toxicidade e 7 radioatividade.

Figura A.5: PICTOGRAMA DE DIVULGAÇÃO DE RISCOS DE AMÔNIA.



O número 761 na quadrícula superior (vértice da pirâmide) é o número de risco onde 7 representa radioatividade, 6 toxicidade e o número 1 pirofericidade.



O número 268 na quadrícula superior (vértice da pirâmide) é o número de risco

Figura A.6: PICTOGRAMA DE DIVULGAÇÃO DE RISCOS DIÓXIDO DE URÂNIO.