

IMOBILIZAÇÃO DE REJEITOS ÚMIDOS PROVENIENTES DA PURIFICAÇÃO DE URÂNIO

José Claudio DELLAMANO, Roberto VICENTE, Laura S. ENDO,
Hissae MIYAMOTO, Júlio Takehiro MARUMO.
Inst. de Pesq. Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049 CEP 05499 - São Paulo - SP

RESUMO

Neste trabalho são apresentados os estudos de caracterização e imobilização dos rejeitos úmidos (tortas silicosas) provenientes da purificação do urânio.

INTRODUÇÃO

O processo de purificação de concentrados de urânio utilizado no IPEN envolve uma etapa de filtração que gera um rejeito sólido úmido chamado torta silicosa. A torta silicosa constitui-se basicamente de sílica com teor de água elevado e ácido nítrico residual, contendo urânio residual, tório e radionuclídeos das cadeias de decaimento. O alto teor de água e resíduos de ácido nítrico dificultam o armazenamento deste material em tambores metálicos pois acarretam corrosão dos mesmos e por outro lado, as barricas de polietileno não estão em conformidade com os requisitos de segurança para armazenamento no depósito de rejeitos do IPEN.

As tortas silicosas foram consideradas rejeitos radioativos, apesar do teor de urânio remanescente ser relativamente alto em parte do rejeito, porque outras etapas de extração mostraram-se anti-econômicas. Na Tabela 1 apresenta-se as informações fornecidas pelo gerador das tortas silicosas., a Unidade de Conversão / PROCON (MJ), onde os teores de urânio e eventualmente de tório estão expressos em porcentagem.

Por causa da baixa atividade deste material recomenda-se o descarte para o meio ambiente, porém o IPEN não dispõe de um local apropriado para fazer a liberação do material. A decisão de armazenar o material determinou a necessidade de algum tipo de tratamento tendo em vista os problemas já mencionados.

A primeira alternativa considerada foi o tratamento térmico que se mostrou inviável por causa da corrosão do forno de secagem, provocada por vapores de ácido nítrico. A segunda foi a neutralização da torta que também mostrou-se inviável pela necessidade de um equipamento não disponível para se fazer uma dispersão aquosa da torta.

Como alternativa final estudou-se a cimentação destas tortas silicosas, visando tratar/imobilizar e acondicionar de maneira adequada e definitiva para o armazenamento.

CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO E DO PRODUTO FINAL

Sendo a cimentação o método de tratamento proposto, foram efetuados ensaios preliminares a fim de verificar a aplicabilidade da técnica. Foram determinadas algumas propriedades e características do rejeito e alguns parâmetros essenciais ao processo de imobilização, uma vez que a Supervisão de Rejeitos e Descontaminação (MQR) não tem condições nem instalações adequadas para uma caracterização completa do rejeito.

Tabela 1 Dados referentes às tortas silicosas fornecidas pelo gerador

IDENT.	TIPO DE EMBALAGEM	PESO LÍQUIDO (Kg)	TEOR (%)	
			U	Th
RJ-124	Barrica PE	88,4	0,137	
RJ-125	Barrica PE	100,0	0,08	
RJ-126	Barrica PE	100,0	0,09	
RJ-127	Barrica PE	100,0	0,08	
RJ-130	Barrica PE	100,0	0,04	
RJ-83	Tambor de aço	108,0		
RJ-93	Tambor de aço	160,0	0,3	
RJ-94	Tambor de aço	136,5	0,3	
RJ-147	Tambor de aço	138,4	0,1	
RJ-148	Tambor de aço	178,8	0,2	
RJ-149	Tambor de aço	109,8		
RJ-154	Tambor de aço	131,0	0,16	
RJ-184	Tambor de aço	67,0		
RJ-135	Tambor de aço	137,0		
RJ-425	Tambor de aço	224,0	0,1	
RJ-427	Tambor de aço	172,0	0,07	
RJ-430	Tambor de aço	206,0	0,07	
RJ-001/92	Tambor de aço	169,1	0,01	
RJ-002/92	Tambor de aço	145,4	0,031	0,1
RJ-003/92	Tambor de aço	144,0	0,02	0,006

CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO

A caracterização básica consistiu na determinação da homogeneidade, acidez e teor de umidade. Esta caracterização foi efetuada apenas em amostras retiradas de um dos tambores, escolhido aleatoriamente.

Amostragem. Data: 08.09.92
Procedência : MJ - PROCON
Identificação: RJ 430 (número MJ)
RS.2904 (número MQR)

Conteúdo : 206 Kg torta
Teor de U = 0,073%

Inf.adicional: Texp.sup. = 0,1 UC/Kg.h

O tambor escolhido continha todo o rejeito dentro de um único saco plástico. A tampa do tambor apresentava-se corroída, em estágio avançado, principalmente por causa da condensação da umidade contida no rejeito. A tinta que reveste internamente o tambor, à base de resina epóxi, sofreu enrugamento e havia manchas de ferrugem na área afetada.

Aparentemente a torta é um material cinzento, muito fino, úmido, compactado, porém a medida que amostras foram sendo retiradas das várias regiões do tambor, verificou-se que esta aparência não é homogênea ao longo do mesmo. O material apresentava cor cinzenta esbranquiçada no topo, mais escura na parte intermediária e tom avermelhado no fundo. A amostragem foi feita com o auxílio de um amostrador de sólidos a granel (trado) em operações repetidas, até obtenção de quantidade necessária para os ensaios e foram separadas de acordo com as regiões do tambor das quais foram retiradas (topo, meio, fundo).

Homogeneidade. A avaliação da homogeneidade foi efetuada por meio da comparação de taxas de contagens entre amostras com massas iguais. Foram preparadas amostras de aproximadamente 2,5g a partir do material coletado das três regiões distintas do tambor e colocadas em porta amostras para contagem em um detector Geiger-Muller, operando a uma tensão de 600V. O tempo de contagem foi de 10 minutos por amostra, numa geometria mais próxima do detector. Foram feitas também contagens com um absorvedor de alumínio intercalado entre a amostra e o detector. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Os resultados mostram que a concentração de radionuclídeos na torta apresenta variação nas diferentes regiões do tambor e que as taxas de emissão gama e beta avaliadas pela razão ca/sa, acompanham, grosso modo, a variação da concentração.

Tabela 2 Homogeneidade das amostras

CODIGO	MASSA (g)	SA (CPM)	CA (CPM)	CL (CPM)	CONCENTRACAO (CPM/g)	RAZAO CA/SA
1	2,43	1089	557	94±3 41±2	38,8±1,3 16,8±0,9	2,3
2	2,47	1254	694	110±3 54±2	44,7±1,4 22,1±0,9	2,0
3	2,74	971	548	82±3 40±2	30,1±1,1 14,6±0,7	2,0

SA = Contagem da amostra sem absorvedor de Alumínio
CA = Contagem da amostra com absorvedor de Alumínio
CL = Contagem líquida da amostra (Contagem - BG)

Acidez. A acidez das amostras foi avaliada por titulação direta de cerca de 10g de torta dissolvida em 50 mL de água destilada, com solução de hidróxido de sódio 0,1M. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Pelos resultados apresentados pode-se avaliar que são necessários cerca de 0,4 meq [OH-]/gtorta para neutralizar o ácido nítrico residual da torta.

Supondo uma proporção teórica de 1:1 para a imobilização da torta com cimento, haverá um consumo de 0,4 meq de hidróxido de cálcio (ou óxido de cálcio) por grama de cimento, ou seja, considerando que o teor médio de óxido de cálcio no cimento é de 65% haverá um consumo de cerca de 2,3% do óxido de cálcio do cimento, não alterando as propriedades do mesmo.

Tabela 3 Acidez das amostras

CODIGO	MASSA (g)	VOLUME NaOH 0,1M (mL)	(H+) meq HNO3/g torta
1	11,19	46	0,41
2	11,60	53	0,46
3	10,77	34	0,32

Umidade. O teor de água foi medido pela pesagem de cerca de 10g de amostra, secagem em estufa a 95° C por períodos de 30 minutos até constância de peso. Apresentam-se os resultados na tabela 4.

Pode-se observar pelos resultados que o teor médio de água presente nas tortas é de 80%.

Tabela 4 Teor de umidade das amostras

CODIGO	MASSA INICIAL (g)	MASSA FINAL (g)	TEOR DE AGUA (%)
1	12,05	2,09	82,6
2	10,23	1,96	80,8
3	11,15	2,36	78,8

CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO FINAL

Foram efetuados alguns ensaios de imobilização, de caráter mais empírico, para verificar as condições que seriam fixadas como referência para os ensaios posteriores. A avaliação dos resultados foi feita em termos de quatro parâmetros, todos por meio de inspeção visual: trabalhabilidade da mistura; exsudação de água durante a cura; homogeneidade da mistura; e, solidez da mistura após a cura.

Partiu-se de uma proporção de mistura torta:cimento de 1:1, variando a quantidade de água de amassamento. Os resultados estão apresentados na Tabela 5. As amostras correspondem aquelas do material coletado nas diferentes regiões do tambor de rejeito.

Todos os corpos de prova apresentaram consistência indicativa de resistência mecânica aceitável. Somente os corpos de prova produzidos com 6g de água apresentaram homogeneidade e trabalhabilidade aceitáveis. Nenhum corpo de prova apresentou sinais de exsudação de água durante a cura.

Tabela 5 Avaliação do produto final

CODIGO	M. AGUA (g)	M. TORTA (g)	M. CIMENTO (g)	A/C (*)	T	Exs	H	S
1	2	20	20	0,93	R	N	R	B
	4	20	20	1,03	R	N	R	B
	6	20	20	1,13	B	N	B	B
2	2	20	20	0,91	R	N	R	B
	4	20	20	1,01	R	N	R	B
	6	20	20	1,11	B	N	B	B
3	2	20	20	0,89	R	N	R	B
	4	20	20	0,99	R	N	R	B
	6	20	20	1,09	B	N	B	B

T= TRABALHABILIDADE
Exs= EXSUDACAO DE AGUA
H= HOMOGENEIDADE
S= SOLIDEZ
B= BOM
R= RUIM
N= NAO OBSERVADO

(*) Relacao agua/cimento considerando toda agua contida na torta, mais a agua de amassamento

Com base nestes resultados, foram efetuados testes com diferentes composições de torta:cimento:água com a finalidade de se obter um produto otimizado, ou seja, com a maior carga possível de rejeito e resistência mecânica aceitável. Os parâmetros verificados foram a resistência a compressão axial (resistência mecânica) e o tempo de pega da pasta, para os corpos de prova preparados de acordo com as composições apresentadas no quadro abaixo:

		TORTA/CIMENTO		
		0,50	0,75	1,00
AGUA/CIMENTO	0,3	A	B	C
	0,4	D	E	F

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Baseando-se nos resultados dos ensaios já descritos pode-se concluir que:

Quanto a compatibilidade química, os rejeitos constituídos de tortas silicosas podem ser imobilizados com cimento, sem que haja efeitos deletérios acentuados, uma vez que o consumo de cimento para a neutralização da acidez do rejeito não é significativo (2,3%);

A torta silicosa pode ser imobilizada em cimento até mesmo sem acrescentar água de amassamento. A trabalhabilidade da pasta, porém só foi aceitável acima de 6g de água para cada 20g de cimento, mantendo a relação torta:cimento em 1:1 (A/C = 0,3 ou A/C = 1,0 considerando água total);

A torta não é homogênea em relação ao teor de água, radionuclídeos ou ácido num mesmo tambor, conclusão que se pode extrapolar para os outros tambores. Para o cálculo de inventário posterior ao tratamento, recomenda-se a caracterização da torta por meio de avaliação de amostras retiradas de várias regiões do tambor. As amostras deverão ser coletadas na superfície, meio e fundo do tambor;

O tempo de pega não varia significativamente dentro da faixa de composições de mistura estudadas, estando num intervalo adequado para as operações de tratamento, até o armazenamento;

A composição mais adequada aquela que resultou em produtos cuja resistência mecânica se situa entre os valores 5 a 10 MPa. Considera-se esta como composição de referência, adaptável às condições reais da unidade de imobilização (scale-up).

Tabela 6 Tempo de pega e res.mecânica das amostras

A/C	T/C (*)	PEGA FINAL (h)	RM-7d (MPa)	RM-28d (MPa)	A/C (**)
0,3	0,50 (A)	6,5	18,2	30	0,7
	0,75 (B)	6,5	8,4	14	0,9
	1,00 (C)	6,8	4,3	7	1,1
0,4	0,50 (D)	6,3	12,0	20	0,8
	0,75 (E)	7,0	5,9	10	1,0
	1,00 (F)	7,0	3,0	5	1,2

(*) Composição descrita no quadro

(**) Razão A/C se fosse considerada toda água contida na torta

UNIDADE DE IMOBILIZAÇÃO

Para se proceder a imobilização das tortas silicosas em tambores de 200 litros, foi necessário desenvolver e construir uma unidade de cimentação, partindo-se de equipamentos e dispositivos disponíveis na Supervisão (MQR).

A unidade foi desenvolvida e construída a partir de um misturador especial para tambores de 200 litros, constituído de um moto-redutor de eixo vertical montado sobre uma plataforma com movimento vertical e um par de hélices ou pás especialmente projetadas, acopladas ao eixo.

No instante da mistura, baixa-se o conjunto dentro do tambor, as pás promovem a mistura revolvendo o material do fundo para o centro em seguida para os lados. O tambor é apoiado sobre uma plataforma giratória. Ao fim da operação o misturador é erguido e o tambor com a mistura é retirado da plataforma, fechado e deixado em repouso para a pega e cura. O rejeito assim solidificado e embalado está pronto para o armazenamento.

A vantagem deste processo está no fato de que a imobilização é feita na própria embalagem final, o que reduz a contaminação de equipamentos e áreas, e todo o processo pode ser feito em um ambiente estanque e pode ser operado a distância.

No caso de imobilização de torta silicosa, por causa do baixo nível de atividade, não houve necessidade de construir uma célula estanque e blindada e sistema automatizado para as operações auxiliares, como pesagem, alimentação de insumos, etc.

A descrição detalhada do projeto, desenvolvimento e montagem desta unidade é objeto de outro trabalho.

IMOBILIZAÇÃO E INVENTÁRIO DO REJEITO

Com os dados obtidos na caracterização parcial da torta silicosa e nos testes preliminares de imobilização em laboratório, procedeu-se aos testes da unidade de cimentação, com a imobilização direta das tortas em tambores de 200 litros. Com estes testes foram estabelecidos os parâmetros de operação, assim como a composição da mistura que resultasse em boa trabalhabilidade em escala real e num produto final aceitável.

A composição geral obedecida foi razão água/cimento de 0,4 e razão torta/cimento de cerca de 0,8. A razão A/C não leva em conta o teor de umidade da torta.

Concomitante aos testes em escala real, efetuou-se a caracterização de todo o rejeito, cerca de 4 toneladas, armazenados em 28 embalagens entre barricas de polietileno e tambores de 200 litros. A amostragem de cada uma destas embalagens constou de coleta de amostra tanto do fundo da embalagem quanto da superfície, com exceção de duas das quais retirou-se amostras também da parte central da embalagem.

A caracterização no laboratório constou da determinação de: acidez em meq de ácido / g de amostra; teor de umidade em percentagem; densidade aparente e específica em g / mL.

A análise radioquímica necessária para o cálculo e registro posterior do inventário, constou apenas da determinação dos radionuclídeos mais relevantes U-238, Ra-226, Th-232, Ra-228 e Th-228, uma vez que para outros radionuclídeos de ambas as cadeias naturais não havia métodos de análises desenvolvidos.

Tabela 7 Análise radiométrica das amostras

COD.	U-238 (Bq/Kg)	Ra-226 (Bq/Kg)	Th-232 (Bq/Kg)	Ra-228 (Bq/Kg)	Th-228 (Bq/Kg)
1	1,6E+04	<11	4,1E+03	2,9E+03	2,7E+03
2	6,1E+03	3,9E+01	3,3E+04	1,6E+04	1,6E+04
3	1,1E+04	<11	1,1E+03	4,1E+02	4,6E+02
4	4,8E+03	1,5E+01	3,7E+03	1,2E+03	1,2E+03
5	9,3E+03	2,1E+01	2,0E+04	4,7E+03	8,2E+03
6	4,4E+03	<11	1,3E+03	2,9E+02	6,6E+02
7	2,7E+04	4,1E+01	2,6E+03	5,1E+02	1,1E+03
8	1,2E+04	1,5E+01	1,5E+03	6,0E+02	5,6E+02
9	8,5E+02	2,3E+01	5,1E+03	2,0E+03	2,6E+03
10	9,4E+03	7,3E+01	1,9E+04	7,1E+03	6,4E+03
11	1,7E+04	5,3E+01	3,6E+03	4,2E+03	3,7E+03
12	3,1E+05	7,8E+03	7,6E+04	1,1E+05	9,9E+04
13	2,2E+04	1,8E+02	1,5E+04	1,4E+04	1,2E+04
14	3,2E+04	<11	1,4E+03	1,6E+02	1,9E+02
15	4,8E+04	7,3E+01	5,2E+03	2,9E+03	2,4E+03
16	1,1E+04	<11	3,6E+02	2,2E+02	2,5E+02
17	4,1E+04	3,2E+01	4,8E+03	1,5E+03	1,7E+03
18	6,2E+02	2,6E+01	1,3E+03	7,7E+02	6,7E+02
19	2,0E+04	8,3E+01	1,3E+04	8,7E+03	6,3E+03
20	5,7E+03	2,1E+01	4,7E+03	1,9E+03	1,8E+03
21	1,2E+04	2,2E+01	1,8E+03	9,3E+02	8,1E+02
22	3,5E+03	1,3E+01	1,4E+03	1,1E+03	8,5E+02
23	4,1E+04	1,2E+01	2,2E+03	6,9E+02	6,2E+02
24	1,9E+03	<11	9,8E+02	5,3E+02	5,1E+02
25	9,9E+03	2,9E+01	1,4E+03	8,2E+02	6,9E+02
26	1,1E+04	2,4E+01	2,3E+03	1,3E+03	1,1E+03
27	3,2E+04	6,9E+04	5,4E+05	5,1E+05	4,7E+05
28	2,6E+04	<11	1,5E+03	2,4E+02	2,0E+02

Análise das espécies químicas presentes no rejeito também não foram efetuadas por indisponibilidade de infra-estrutura e métodos específicos de análise, tendo-se apenas como dado de registro as informações fornecidas pelo gerador.

Os resultados desta caracterização estão apresentados nas Tabelas 7 e 8, para as 28 amostras.

Tabela 8 Caracterização físico/química das amostras

CODIGO	UMIDADE (%)	ACIDEZ (meq/g)	DENS. ESP. (m/V)	DENS. APAR. (m/Vap.)
1	76	0,3	1,17	1,18
2	75	0,3	1,33	1,33
3	77	0,6	1,33	1,34
4	78	0,3	1,29	1,28
5	73	0,3	1,22	1,29
6	79	0,3	1,25	1,31
7	77	0,5	1,31	1,37
8	81	0,7	1,21	1,23
9	75	0,1	1,31	1,33
10	76	0,4	1,27	1,34
11	79	0,0	1,34	1,33
12	48	0,9	1,51	1,58
13	67	0,3	1,57	1,48
14	86	0,3	1,25	1,32
15	78	0,4	1,20	1,22
16	80	0,3	1,28	1,39
17	80	0,7	1,13	1,36
18	88	0,3	1,28	1,35
19	85	0,2	1,25	1,35
20	88	0,3	1,21	1,32
21	87	0,2	1,23	1,43
22	89	0,1	1,17	1,22
23	87	0,2	1,05	1,13
24	87	0,2	1,27	1,29
25	88	0,1	1,31	1,38
26	85	0,1	1,22	1,25
27	50	0,1	1,67	1,67
28	21	0,0	2,07	2,28

Pode-se observar que a acidez máxima medida foi de 0,9 meq/g de rejeito em apenas uma amostra, o que demonstrou a não necessidade de neutralização anterior a cimentação.

Após a caracterização de toda torta silicosa procedeu-se a imobilização das mesmas, considerando todos os parâmetros determinados previamente. A imobilização das tortas contidas nas 28 embalagens geraram 33 tambores de 200 litros com densidade média de 1,7 g/cm³ e resistência mecânica média de 8 MPa.

ABSTRACT

This paper presents studies concerning to characterization and immobilization of wet wastes arising from uranium refining (siliceous cake).