



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2008 00185

(22) Data de depozit: 10.03.2008

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: 30.08.2013 BOPI nr. 8/2013

(41) Data publicării cererii:
30.10.2009 BOPI nr. 10/2009

(73) Titular:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE ȘI RESURSE RADIOACTIVE -
ICPMRR, BD.CAROL I NR.70, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• PANȚURU EUGENIA, BD.CAMIL RESSU
NR.2, BL.R 1, SC.2, ET.5, AP.58,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• RĂDULESCU ROZALIA,
STR.CLUCEREASA ELENA NR.6,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• FILIP GHEORGHE,

STR.SFINȚII VOIEVOZI NR.41-45, AP.7,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• JINESCU GHEORGHITA,

ȘOS.NICOLAE TITULESCU NR.119, BL.3,
SC.B, ET.4, AP.42, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;

• AURELIAN FLORIAN, DRUMUL TABEREI
NR.30, BL.OD 3, SC.5, ET.5, AP.168,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• FILCENCO-OLTEANU ANTONETA,
STR.IONESCU GION NR.7, ET.1, AP.3,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5573738; US 5045240

(54) PROCEDEU DE DECONTAMINARE CHIMICĂ A UNUI SOL POLUAT RADIOACTIV

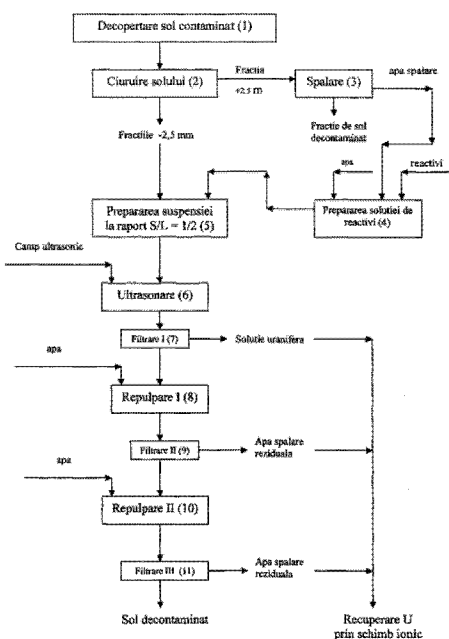
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru decontaminarea unui sol poluat radioactiv, infestat, de exemplu, cu uraniu, ca urmare a desfășurării activităților de exploatare a unui zăcămint radioactiv, de procesare a minereului și de transport al uraniului la un utilizator. Procedeu conform invenției include decopertarea, sub control radiometric, a solului contaminat cu o soluție de uraniu alcalină, sortarea solului contaminat pe o sită cu dimensiunea ochiurilor de 2,5 mm, decontaminarea fracției de sol +2,5 mm, prin spălare cu apă, decontaminarea chimică a fracției de sol -2,5 mm, sub influența ultrasunetelor, separarea uraniului desorbit de pe sol, prin separarea prin filtrare a soluției reziduale a reactivului de decontaminare, spălarea și filtrarea de două ori a pulpei de sol de la filtrarea amintită, utilizarea probei de sol decontaminată la reconstrucția ecologică a zonei afectate de contaminare, separarea recuperativă a uraniului prin schimb ionic, din soluțiile uranifere. Solul contaminat accidental cu uraniu este decopertat sub control radiometric, pragul de separare a solului contaminat cu uraniu de cel necontaminat fiind debitul dozei γ de 0,30 $\mu\text{Sv/h}$, debit al dozei γ care corespunde unui conținut de uraniu în sol de 0,0040%, conținut limită de uraniu admis de NMR-01 în sol, solul decopertat fiind separat în două fracțiuni, pe o sită cu dimensiunea ochiurilor de 2,5 mm.

Revendicări: 2

Figuri: 1

Examinator: ing. ANCA MARINA



RO 123554 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de decontaminare chimică a unui sol poluat
radioactiv.

3 Utilizarea tot mai intensă și mai diversificată a elementelor radioactive, și mai ales a
uraniului în energetica nucleară, propulsia motoarelor atomice, obținerea izotopilor radio-
5 activi, cu utilizări în medicină și economie, precum și în scopuri militare, a condus la dezvoltarea puternică a industriei de obținere a uraniului, prin exploatarea zăcămintelor radioactive.

7 Activitățile de exploatare a zăcămintelor radioactive, de procesare a acestora și
transportul uraniului la utilizatori reprezintă factori de risc de contaminare radioactivă pentru
9 mediu și cu atât mai mult în cazul producerii unor accidente antropice.

11 Preocuparea continuă, existentă la nivel mondial, pentru protejarea mediului ambiant,
precum și reintroducerea în circuitul terenurilor reabilitate, într-un timp cât mai scurt, a solu-
13 rilor afectate de contaminarea radioactivă, datorate unor catastrofe naturale sau accidente
antropice, a determinat inițierea de proiecte pentru elaborarea de procedee de deconta-
minare a solurilor.

15 Multe tehnici convenționale de poluare a solului, constând din spălarea acestuia cu
soluțiile a diverși reactivi (**US 5573738**, **US 5322644** și **EP 0550221**), sunt bazate pe
17 principiul desorbției poluanților de pe particulele foarte fine ale solului, cum ar fi nămolul,
argila și materia humică. Scopul primar al spălării solului este de a disloca și separa poluanții
19 din marea masa a solului. Orice optimizare a penetrării solventului în materialul de depoluat
are ca rezultat o intensificare a îndepărtării substanței poluante.

21 O metodă, care a dat rezultate bune, este intensificarea procesului de extracție a
contaminanților cu ultrasunete. Sub influența ultrasunetelor, sunt accelerate reacțiile chimice
23 convenționale, crescând eficiența procesului de extracție. Factorii care contribuie la
creșterea eficienței extracției în câmp ultrasonic sunt:

25 - colapsul asimetric al bulei de cavitație, în vecinătatea suprafeței solide, conduce la
formarea unui microjet de mare viteză, îndreptat spre suprafața solidului; microjetul poate
27 îmbunătăți viteza de transport și crește aria suprafeței prin divizarea acesteia;

29 - fragmentarea particulelor prin coliziune va crește suprafața ariei de transfer de
masă;

31 - colapsul cavitației va genera unde de șoc, care produc spargerea particulei prin care
reactivul de extracție poate pătrunde în interiorul particulei prin capilaritate;

33 - difuzia prin pori până în zona reactivă va fi intensificată de efectul de capilaritate
ultrasonică.

35 Din brevetul **US 5573738**, este cunoscută o metodă de decontaminare a uraniului din
solul poluat, constând în decontaminarea fracției grobe, prin spălare cu apă, cu trecerea
uraniului în soluție, separarea gravimetrică a particulelor de sol cu diametrul mai mare de
37 3/8 inch, sfărâmarea acestora la dimensiuni sub 10 mesh și leșierea acidă în două trepte,
în prezența reactivilor de oxidare de tip apă oxigenată și fier, cu separarea celor două faze,
39 solul decontaminat și soluția uraniferă care, în funcție de conținut, este precipitată direct sau
îmbogățită prin schimb ionic, urmată de precipitare. Apele rezultate la operațiile de
41 recuperare a uraniului sunt recirculate la operația inițială de spălare a solului.

43 Din brevetul **US 5045240**, este cunoscută o altă metodă de decontaminare a solului
contaminat radioactiv, metodă ce constă în sortarea radiometrică a solului, sfărâmarea
fracției separate, peste pragul radiometric impus, la o dimensiune a particulelor mai mică de
45 420 μm, leșierea alcalină a materialului contaminat într-o coloană în strat fluidizat, cu
separarea celor două faze, sol decontaminat și soluție uraniferă.

47 Problema tehnică, pe care își propune să o rezolve prezenta invenție, constă în creș-
49 terea eficienței procesului, prin îmbunătățirea cineticii în procesul de desorbție a uraniului din
soluri contaminate radioactiv, prin tratarea cu reactivi chimici.

RO 123554 B1

Soluția propusă pentru rezolvarea problemei anterior menționată constă în aceea că suspensia condiționată cu reactivii de decontaminare este supusă unui câmp ultrasonic cu flux continuu de ultrasunete, având o putere de 480 W și o frecvență de 35 kHz.	1 3
Procedeul de decontaminare chimică a unui sol poluat radioactiv, conform invenției, constă în faptul că se decopertează, sub control radiometric, având pragul de separare al debitului dozei γ de 0,30 micro Sievert/h, un sol contaminat cu o soluție de uraniu alcalină, având un conținut de 0,019% uraniu, se sortează solul decopertat pe o sită cu dimensiunea ochiurilor de 2,5 mm, fracția de sol cu dimensiuni mai mari de 2,5 mm se spală cu apă, până la un conținut de maximum 0,0040% uraniu în sol, fracția de sol cu dimensiuni de până la 2,5 mm se tratează chimic cu o soluție de decontaminare la un raport Solid/Lichid = 1/2, suspensia rezultată se supune ultrasonării pe o platformă vibratoare, timp de 5 min, la o frecvență de 35 kHz și o putere de 480 W, se separă uraniul desorbit de pe sol prin filtrarea soluției reziduale a soluției de decontaminare, se spală și se filtrează de două ori pulpa de sol până la 25% umiditate în pulpă, uraniul fiind recuperat prin schimb ionic, iar solul cu un conținut rezidual de uraniu de până la 0,0040% se utilizează la reconstrucția zonelor poluate.	5 7 9 11 13 15
În procedeul conform invenției, soluția de decontaminare este constituită din soluție de acid sulfuric 0,1 M sau soluție cloro-sodică, formată din 100 g NaCl/l și 10 g Na ₂ CO ₃ /l, apa folosită pentru soluții fiind apa reziduală de la decontaminarea fracției de sol cu dimensiuni mai mari de 2,5 mm.	17 19
Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	
- reducerea perioadei de operare;	21
- creșterea semnificativă a gradului de decontaminare a solurilor, în câmp de ultrasunete, în comparație cu decontaminarea în lipsa ultrasunetelor. Acest fapt poate fi atribuit cavității, care provoacă microturbulențe, atât în interiorul porilor granulei, cât și la interfața solid-lichid, îmbunătățind viteza de difuzie a uraniului;	23 25
- folosirea ultrasunetelor la decontaminarea solurilor poluate este o alternativă viabilă la alte metode.	27
În continuare, se dă un exemplu de realizare a invenției, conform cu figura, care reprezintă schema de principiu a procedurii.	29
Procedeul conform invenției cuprinde: prelevarea solului contaminat, sitarea acestuia, pentru separarea fracției grobe, decontaminarea fracției grobe prin spălare cu apă, prepararea, din solul contaminat, a unei pulpe cu un raport S/L(solid/lichid) = 1 /2, condiționarea pulpei cu reactivi și ultrasonarea mediului de reacție.	31 33
Decopertarea selectivă a solului contaminat radioactiv se asigură prin măsurători cu aparate de detecție tip Geiger-Muller sau cu scintilație.	35
Câmpul de ultrasunete, la care este supusă suspensia condiționată cu reactivii de decontaminare, s-a realizat utilizând un generator ultrasonic cu frecvență de 35 kHz și putere de 480 W, care introduce în sistem o energie suplimentară, necesară producerii cavității, accelerând astfel viteza procesului de transfer de masă al uraniului din sol și trecerea acestuia în soluție.	37 39
Solul contaminat accidental, cu o soluție uraniferă rezultată la procesarea alcalină a minereurilor radioactive, este decopertat (1) și trecut pe un ciur, cu dimensiunea ochiurilor de 2,5 mm (2).	41 43
Fracția cu dimensiune mai mare de 2,5 mm (notată +2,5), constituită din nisip, este ușor de decontaminat, operație care se realizează prin spălare cu apă (3). Apa de spălare este utilizată la prepararea soluțiilor de decontaminare, iar nisipul spălat este reintrodus în circuitul natural ca sol decontaminat.	45 47
Apa de spălare a fracției + 2,5 mm este utilizată la prepararea soluțiilor de decontaminat: soluție de acid sulfuric sau o soluție cloro-sodică de clorură de sodiu și carbonat de sodiu (4).	49

RO 123554 B1

1 Frația cu dimensiune mai mică de 2,5 mm (notată - 2,5) este amestecată, utilizând
un sistem de agitare mecanică, cu soluția de decontaminare, completată cu apă, până la un
3 raport S/L = 1/2 (5). Soluțiile de decontaminare utilizate pot fi:

- 4 - soluție 0,1 M acid sulfuric (H_2SO_4);
- 5 - soluție cloro-sodică: 100 g/l clorură de sodiu (NaCl) + 10 g/l carbonat de sodiu
(Na_2CO_3).

7 Suspensia condiționată cu reactivii de decontaminare, este supusă ultrasonării (6),
utilizând o baie ultrasonică, care asigură o frecvență de 35 kHz și o putere de 480 W.
9 Ultrasonarea accelerează procesul de desorbție al contaminanților de pe sol și trecerea lor
în soluție.

11 După ultrasonare, suspensia se filtrează, iar pulpa se spală în două trepte, prin
repulpare cu apă și filtrare (7-11).

13 Atât nisipul decontaminat, provenit de la operația de spălare a fracției + 2,5 mm cât
și fracția - 2,5 mm, provenită de la decontaminarea chimică, se reintroduc în circuitul natural.

15 Uraniul din soluția rezultată de la operația de filtrare a suspensiei și apă de spălare
a pulpei este recuperat prin separare pe rășini schimbătoare de ioni.

17 Solul contaminat radioactiv, supus decontaminării conform prezentului procedeu,
poate să fie de cele mai diverse tipuri, în funcție de granulometrie, structură și compoziția
19 chimică. Decopertarea selectivă a solului contaminat radioactiv se asigură prin măsurători
cu aparate de detecție tip Geiger-Muller sau cu scintilație.

21 Solul decopertat, contaminat cu o soluție uraniferă conținând 0,465 g U/l, se separă
prin ciuruire, în două fracții: + 2,5 mm și - 2,5 mm.

23 Frația de sol + 2,5 mm, constituită din nisip, este ușor de decontaminat, operație
care se realizează prin simpla spălare cu apă. Apa de spălare reziduală este utilizată pentru
25 prepararea soluției de decontaminat, iar nisipul spălat este reintrodus în circuitul natural, ca
sol decontaminat.

27 Apa de spălare, rezultată de la spălarea fracției de sol + 2,5 mm, este utilizată la
prepararea soluțiilor de decontaminare:

- 29 - soluție 0,1 M acid sulfuric sau
- soluție cloro-sodică: 100 g clorură de sodiu/l + 10 g carbonat de sodiu/l.

31 Prepararea soluțiilor de reactivi de decontaminare se face în reactoare cu sisteme
de agitare mecanice.

33 Prepararea suspensiei se face prin amestecarea, într-un reactor cu amestecare
mecanică, a fracției de sol - 2,5 mm cu reactivul de decontaminare ales, până la un raport
35 S/L = 1/2.

Suspensia de sol, condiționată cu un reactiv de decontaminare, este supusă
37 ultrasonării, la o frecvență de 35 kHz și o putere de 480 W, raportul fazelor S/L = 1/2, tempe-
ratura de 20°C și durata de operare de 5 min. Rezultatele obținute privind eficiența procesului
39 de decontaminare a solurilor sunt comparate cu cele obținute în absența ultrasunetelor, în
condițiile de lucru: turația agitatorului = 300 rpm, durata de operare = două ore, iar ceilalți
41 parametri de operare fiind similari cu cei din cazul decontaminării în prezența ultrasunetelor.
Astfel, în prezența ultrasunetelor, eficiența procesului de decontaminare este mai mare decât
43 în absența acestora, în funcție de reactivul ales:

- în cazul utilizării, ca reactiv de decontaminare, a soluției de acid sulfuric, eficiența
45 procesului de decontaminare, în prezența ultrasunetelor, este de 85% față de 65%, în
absența ultrasunetelor;

47 - în cazul utilizării, ca reactiv de decontaminare, a soluției clorosodice de clorură și
carbonat de sodiu, eficiența procesului de decontaminare este de 87%, în prezența
49 ultrasunetelor, comparativ cu 69%, în absența acestora.

RO 123554 B1

Eficiența sporită a operației de decontaminare a solurilor, în prezența ultrasunetelor, demonstrează rolul cavitației în desorbția uraniului de pe sol.	1
După ultrasonare, suspensia este filtrată până la un conținut rezidual de umiditate în pulpă de 25%, îndepărtând cu această ocazie 75% din volumul soluției uranifere, respectiv, 75% din totalul uraniului care a contaminat proba de sol (se consideră că desorbția a fost totală).	3 5
Pulpa rezultată de la filtrarea I este spălată, în două trepte, fiecare treaptă de spălare fiind constituită dintr-o repulpare, cu apă, până la raport S/L = 1/2, și o filtrare, cu separarea a 75% din faza lichidă.	7 9
Astfel, prin filtrarea soluției reziduale de decontaminare și a celor două ape de spălare reziduale se îndepărtează 87...88% din uraniul care a contaminat proba de sol.	11
Realizarea unei decontaminări de 87...88% asigură încadrarea solului decontaminat în Normele de Securitate Radiologică privind Radioprotecția Operațională în Minerit și Prelucrarea Minereurilor de Uraniu și Toriu, NMR-01, publicate în MO, partea I, nr. 677 din 12.09.2002, și de Legea 111/1996 privind desfășurarea în siguranță, reglementarea, autorizarea și controlul activităților nucleare, republicată în MO, partea I, nr. 552 din 27.06.2006, prin reducerea conținutului de uraniu în solul decontaminat la mai puțin de 40 mg U/ kg.	13 15 17
Soluția uraniferă și apa de spălare reziduală se reunesc și se supun recuperării uraniului prin schimb ionic. Solul decontaminat se reintroduce în circuitul natural.	19
Se prezintă exemplificat modul de realizare pe faze a procedurii conform invenției.	
<i>Faza 1.</i> Identificarea solului contaminat cu uraniu și controlul îndepărtării acestuia se face prin măsurători cu un radiometru pentru măsurarea debitului dozei γ . Pragul de separare a solului contaminat cu uraniu, de solul necontaminat, este un debit al dozei γ de 0,30 micro Sievert/h (0,30 μ Sv/h). Proba de sol, luată pentru exemplificare, a fost contaminată accidental cu o soluție uraniferă, având compoziția: U = 0,465 g/l; CO_3^{2-} = 11,60 g/l; HCO_3^- = 5,80 g/l; SO_4^{2-} = 6,70 g/l; Cl^- = 0,354 g/l și pH = 9,2. Ca urmare a contaminării, conținutul de uraniu al probei este de 0,019%.	21 23 25 27
<i>Faza 2.</i> O probă de sol contaminat, în greutate de 1,0 t, conținând 190 g U, este trecută pe o sită cu dimensiunea ochiurilor de 2,5 mm. Refuzul de pe sită, fracția +2,5 mm reprezintă 4,2% (42 kg) din masa probei, conținând 7,98 g U.	29
Nisipul, care constituie fracția de sol +2,5 mm, este decontaminat de uraniu prin spălare cu 10 părți masice de apă (420 l). Eficiența decontaminării este de 80%, în proba de nisip, mai rămânând 1,6 g U (0,0038% U). Apa de spălare reziduală, având un conținut de 0,015 g U/l, este utilizată la prepararea soluției de decontaminare, iar nisipul decontaminat este utilizat la reconstrucția ecologică a solului afectat de contaminarea cu uraniu.	31 33 35
<i>Faza 3.</i> Reactivul de decontaminare ales, în volum de 1,916 m ³ , este preparat din:	
a) soluția de acid sulfuric 0,1 M: 18,72 kg acid sulfuric (10,21 l); 420 l apă de spălare reziduală uraniferă și 1,486 m apă;	37
b) soluția cloro-sodică 100 g/l NaCl + 10 g/l Na ₂ CO ₃ : 191,6 kg clorură de sodiu, 19,16 kg carbonat de sodiu (19,21 + 1,921 = 21,12 l); 420 l apă de spălare și 1,475 l apă. Prepararea reactivilor de decontaminare se realizează în reactoare cu agitare mecanică.	39 41
<i>Faza 4.</i> Din proba de sol în amestec cu soluția de decontaminare, se prepară, într-un reactor cu amestecare, o suspensie la un raport masic S/L = 1/2.	43
Suspensia de sol este ultrasonată, pe o platformă vibratoare, la o frecvență de 35 kHz și o putere de 480 W. Debitul de alimentare și unghiul de înclinare al platformei sunt astfel alese, încât suspensia să străbată platforma, în curgere vibrată în câmp ultrasonic, în 5 min.	45 47
Datorită ultrasonării, toată cantitatea de uraniu adsorbită pe sol, 188,4 g, este desorbită și trecută în soluție, conținutul de uraniu al soluției ajungând la 0,0983 g/l.	49

RO 123554 B1

1 *Faza 5.* Îndepărtarea uraniului din probă se face prin filtrarea suspensiei, urmată de
două repulpări și filtrări succesive:

3 - suspensia, după ultrasonare, este filtrată, rezultând o pulpă cu 25% umiditate și
1,437 m³ soluție uraniferă cu un conținut de 0,0983 g U/l (141,26 g U);

5 - pulpa rezultată de la filtrarea I este diluată cu 1,437 m³ apă, până la un raport S/L
= 1/2. Suspensia este filtrată, în pulpă rămânând 25% din soluție. Soluția filtrată, 1,437 m³,
7 are un conținut de 0,0246 g U/l (36,53 g U);

 - pulpa rezultată de la filtrarea II este din nou diluată cu 1,437 m³ apă, suspensia
9 rezultată fiind filtrată. Soluția filtrată, 1,437 m³, are un conținut de 0,0052 g U/l (7,96 g U).

11 Pulpa rezultată de la filtrarea III mai conține 2,65 g U, respectiv, un conținut de
0,0028 U%, uraniu provenit din umiditatea probei.

13 *Faza 6.* Soluția uraniferă se reunește cu cele două ape de spălare reziduale, rezul-
tând 4,311 m³ soluție cu un conținut de 0,043 g U/l. Această soluție este supusă procesului
de separare recuperativă a uraniului, prin schimb ionic, până la un conținut rezidual de uraniu
15 în soluție de 0,0001 g/l, conținut de uraniu care-i permite să fie deversată în apele de supra-
față. Proba de sol (fracția - 2,5 mm) decontaminată se reunește cu fracția de sol + 2,5 mm,
17 decontaminată prin spălare cu apă, având un conținut de uraniu mai mic de 0,0040%, se
utilizează la reconstrucția ecologică a solului afectat de contaminare.

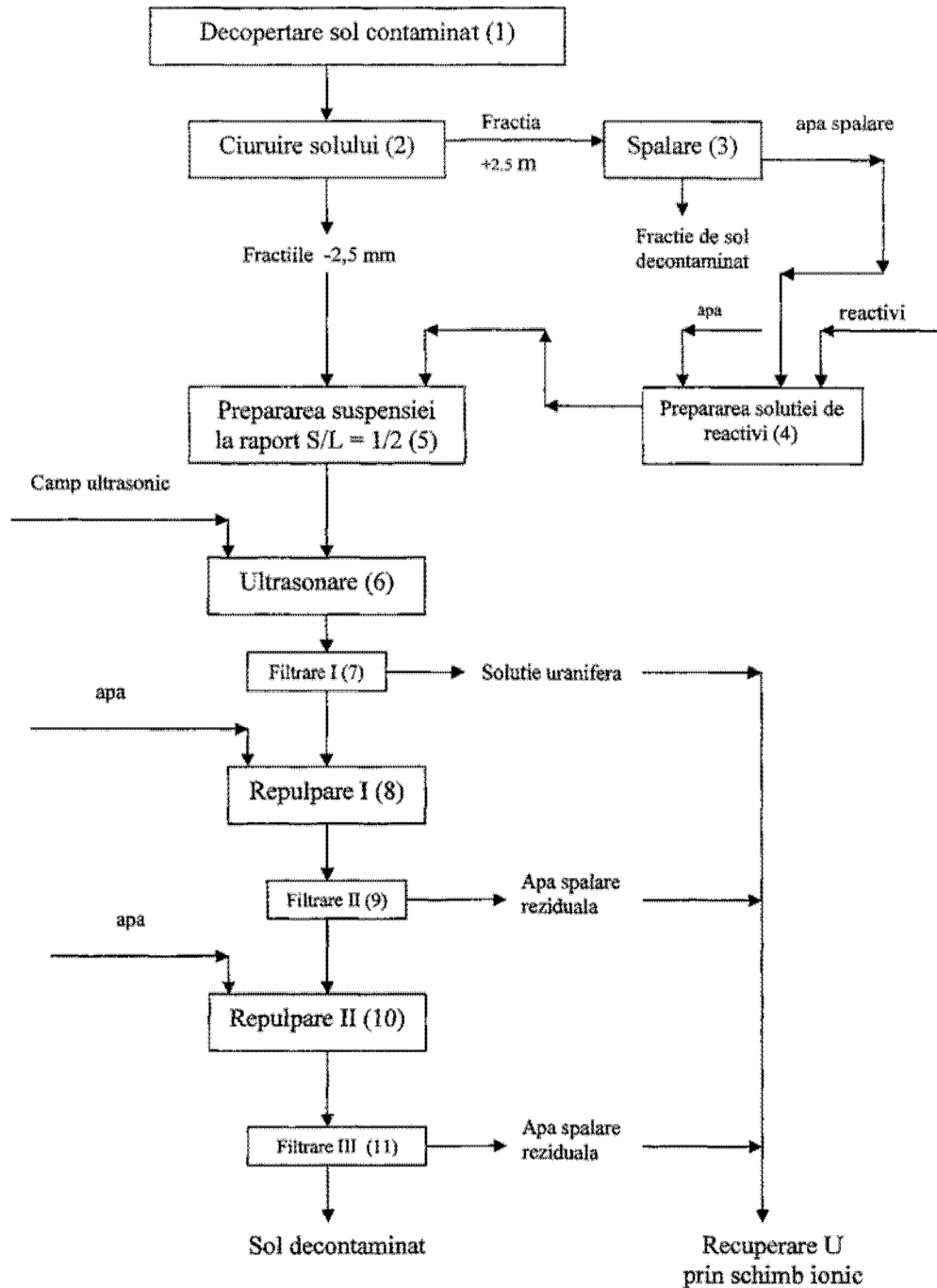
RO 123554 B1

Revendicări

1. Procedeu de decontaminare chimică a unui sol poluat radioactiv, **caracterizat prin aceea că** se decopertează sub control radiometric, având pragul de separare al debitului dozei γ de $0,30 \mu\text{Sv/h}$, un sol contaminat cu o soluție de uraniu alcalină, având un conținut de $0,019\%$ uraniu, se sortează solul decopertat pe o sită cu dimensiunea ochiurilor de $2,5 \text{ mm}$, fracția de sol cu dimensiuni mai mari de $2,5 \text{ mm}$ se spală cu apă, până la un conținut de maximum $0,0040\%$ uraniu în sol, fracția de sol cu dimensiuni de până la $2,5 \text{ mm}$ se tratează chimic cu o soluție de decontaminare la un raport Solid/Lichid = $1/2$, suspensia rezultată se supune ultrasonării pe o platformă vibratoare, timp de 5 min , la o frecvență de 35 kHz și o putere de 480 W , se separă uraniul desorbit de pe sol, prin filtrarea soluției reziduale a soluției de decontaminare, se spală și se filtrează de două ori pulpa de sol, până la 25% umiditate în pulpă, uraniul fiind recuperat prin schimb ionic, iar solul cu un conținut rezidual de uraniu de până la $0,0040\%$ se utilizează la reconstrucția zonelor poluate. 1
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** soluția de decontaminare este constituită din soluție de acid sulfuric $0,1 \text{ M}$ sau soluție cloro-sodică formată din 100 g NaCl/l și $10 \text{ g Na}_2\text{CO}_3/\text{l}$, apa folosită pentru soluții fiind apa reziduală de la decontaminarea fracției de sol cu dimensiuni mai mari de $2,5 \text{ mm}$. 3 5 7 9 11 13 15 17

(51) Int.Cl.

B09C 1/00 (2006.01),
B01D 43/00 (2006.01),
G21F 9/00 (2006.01),
C01G 43/00 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 753/2013