



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00110

(22) Data de depozit: 20.02.2012

(41) Data publicării cererii:
30.09.2013 BOPI nr. 9/2013

(71) Solicitant:
• VĂCARIU VINTILĂ TEODORU,
STR. ION BERINDEI NR.10, BL. OD16,
SC. A, ET. 3, AP. 16, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• FILIP GHEORGHE,
STR. SFINȚII VOIEVOZI, NR. 41-45, AP. 7,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• VĂCARIU VINTILĂ TEODORU,
STR. ION BERINDEI NR.10, BL. OD 16,
SC. A, ET. 3, AP. 16, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• FILIP GHEORGHE, STR. SFINȚII
VOIEVOZI NR.41-45, AP. 7, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE TRATARE A APELOR REZIDUALE DE LA O
UZINĂ DE PROCESARE ALCALINĂ A MINEREURILOR
URANIFERE ȘI DE PURIFICARE A CONCENTRATELOR
TEHNICE DE URANIU**

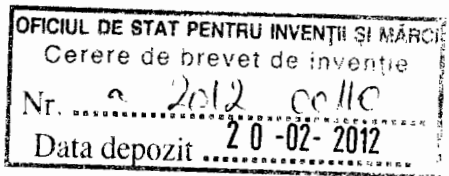
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de tratare a apelor reziduale rezultate de la procesarea alcalină a minereurilor uranifere și purificarea concentratelor tehnice de uraniu. Procedeuul conform invenției constă din tratarea în trei etape a apei reziduale, mai întâi prin schimb ionic, pentru îndepărtarea și recuperarea uraniului, apoi prin osmoză inversă, din care se obține un permeat reprezentând 85...90% din volumul de apă tratată, și care se recirculă, și un concentrat reprezentând 10...15% din volumul inițial al apei de tratat, în care se găsesc poluanții în concentrații de 10...15 ori mai mari,

acesta fiind tratat apoi succesiv cu o soluție de hidroxid de sodiu și o soluție de clorură de calciu, pentru îndepărtarea anionilor carbonat și sulfat, și a molidenului, și pentru a aduce pH-ul în limitele admise, astfel obținându-se, după decantare, o soluție limpezită concentrată în clorură de sodiu, care se reutilizează, și un reziduu filtrabil, care se usucă și se depozitează corespunzător.

Revendicări: 1





PROCEDEU DE TRATARE A APELOR REZIDUALE DE LA O UZINĂ DE PROCESARE ALCALINĂ A MINEREURILOR URANIFERE ȘI DE PURIFICARE A CONCENTRATELOR TEHNICE DE URANIU.

Prezenta invenție se referă la un procedeu de tratare a apelor reziduale de la o uzină de procesare alcalină a minereurilor uranifere și de purificare a concentratelor tehnice de uraniu.

Este cunoscut faptul că pentru extragerea uraniului din minereurile sale, se folosesc în principal două căi de atac asupra acestora: cu soluție de acid sulfuric (procesarea acidă) sau cu soluții de carbonat de sodiu sau amestec de carbonat și dicarbonat de sodiu (procesarea alcalină). Minereurile care au în compoziție peste 10% carbonați alcalino-pământoși se procesează alcalin. Recuperarea și concentrarea uraniului din soluțiile alcaline ce rezultă după atacul asupra minereului se realizează prin schimb ionic cu ajutorul unei rășini schimbătoare de anioni puternic bazică și separarea uraniului din eluatul obținut prin precipitare cu o soluție de hidroxid de sodiu. Precipitatul este un diuranat de sodiu care, după spălare și filtrare se usucă, se stochează și apoi se supune purificării prin extracție cu o soluție de tri-n-butil-fosfat(TBP). Uraniul din faza organică se re-extrage cu apă demineralizată când se obține o soluție de azotat de urani de puritate nucleară. Din această soluție, uraniul se separă ca diuranat de amoniu care după spălare și uscare se descompune termic la octoxid de uraniu care se stochează în vederea prelucrării ulterioare pentru producerea de combustibil nuclear pentru reactoare de tipul PHWR. Din cele două procese tehnologice: concentrarea chimico-metalurgică și purificarea uraniului, rezultă deșeuri, inclusiv ape reziduale, care sunt dirijate la un iaz de decantare care există pe lângă orice unitate economică de acest profil. În iazul de decantare al unei unități de procesare alcalină a minereurilor uranifere și de purificare a uraniului se trimit de regulă următoarele deșeuri industriale: turbureala sterilă obținută după extracția uraniului cu schimbători de ioni, apa - mumă și apele de spălare de la precipitarea diuranatului de sodiu tehnic, rafinatul apos rezultat după extracția cu solvenți a uraniului, apa - mumă și apele de spălare de la precipitarea diuranatului de amoniu pur, soluțiile bazice și acide de la tratarea soluției de TBP, apele de spălare din secțiunile de producție, apele reziduale de la stația pilot și laboratoare, apele reziduale din secțiunile anexe, apele reziduale menajere precum și apele pluviale. În iazul de decantare are loc un proces de sedimentare a particulelor solide depozitate precum și o serie de procese chimice ca urmare a punerii în contact a unor soluții cu caracter acido-bazic și compoziție chimică diferite. Din acest iaz de decantare se va evacua, de regulă într-un emisar din vecinătate, o apă reziduală cu o compoziție complexă și variabilă în timp datorită mai multor factori de influență. De regulă, compoziția unei astfel de ape reziduale nu corespunde cu prevederile normelor naționale și internaționale de deversare într-o rețea hidrografică și din acest motiv se impune tratarea acesteia prin diverse procedee care să reducă nivelul concentrației noxelor conținute la nivelul reglementărilor legale în domeniu. În România calitatea apelor reziduale care pot fi deversate în resurse de apă este reglementată de Normativul privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate evacuate în resursele de apă „NTPA-002/2005”, aprobat prin Hotărârea de Guvern nr.188/2005.

O apă reziduală a cărei proveniență a fost descrisă mai sus conține diverse săruri minerale ca: azotați, azotiți, carbonați, cloruri, dicarbonați, fluoruri, fosfați, sulfați și ioni metalici ca: aluminiu, calciu, fier, cupru, molibden, mangan, magneziu și uraniu precum și substanțe de natură organică de diverse proveniențe și ionul amoniu. Aceste ape au un pH situat în zona alcalină datorită prezenței carbonatului și dicarbonatului de sodiu. O caracteristică foarte importantă a acestor ape reziduale o constituie și cantitatea totală de săruri dizolvate.

La nivel mondial există foarte puține unități de procesare a minereurilor de uraniu pe linie alcalină și de aceea metodele de tratare a apelor reziduale de la astfel de instalații sunt mai reduse ca număr, comparativ cu acelea care procesează pe linie acidă minereul de uraniu. Aceasta se explică și prin numărul cu mult mai mare al poluanților din apa reziduală în ultima situație. Dacă în cazul leșierii cu acid sulfuric a minereului în soluție trec foarte mulți ioni metalici prezenți în minereu, inclusiv elemente radioactive, în cazul leșierii cu carbonat de sodiu din minereu trec în soluție un număr redus de elemente chimice în special metalice iar cele radioactive, cu excepția uraniului rămân în sedimentul iazului de decantare.

Pentru eliminarea uraniului din apele reziduale alcaline, cea mai folosită metodă, care este în același timp și recuperativă, este schimbul ionic pe rășini schimbătoare de ioni anionice. Pentru eliminarea radiului, un alt element radioactiv prezent în apa reziduală, se folosesc metode bazate pe adsorbție. Eliminarea compușilor pe bază de azot: amoniacul, nitrații și nitriții se folosesc metode biochimice, care transformă acești compuși în azot molecular. Pentru ionii metalici prezenți în apele reziduale alcaline, metodele de eliminare sau de reducere a concentrației lor în limitele admise de reglementări sunt de regulă individuale și se bazează pe procese de schimb ionic, flotația ionică, extracție cu solvenți, oxidarea, precipitarea, etc. Metodele moderne de eliminare a poluanților din apele reziduale se bazează pe dializă, electro-dializă, osmoză inversă, nanofiltrare dar nu sunt excluse nici evaporarea sau înghețarea. Toate aceste metode au o serie de dezavantaje dintre care enumerăm: necesitatea tratării aproape individuale a fiecărui poluant de unde și complexitatea unității de tratare a apelor reziduale care uneori depășește ca volum unitatea de producție, generarea unor alte tipuri de poluanți care trebuie tratați în aceeași unitate, prețul de cost ridicat, consumuri energetice și materiale mari, necesitatea unui personal calificat și numeros, posibilități reduse de automatizare, posibilități reduse de valorificare a unor subproduse și de reutilizare a apei epurate, etc.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele enumerate mai sus prin aceea ca în scopul tratării apelor reziduale de la o uzină de procesare alcalină a minereurilor uranifere și de purificare a concentratelor tehnice de uraniu, acestea, după ce au fost trecute prin instalația de eliminare și recuperare a uraniului, sunt procesate într-o instalație de osmoză inversă din care rezultă două produse: un permeat care reprezintă o apă tratată având calitatea conform prescripțiilor NTPA-02/2005 și urmează a fi folosită în instalațiile uzinei de procesare a minereului uranifer, înlocuind în mare parte necesarul de apă industrială al acesteia și un concentrat care reprezintă ca volum, 10-15% din volumul inițial al apei de tratat în care se regăsesc toți poluanții din apa reziduală de tratat dar la concentrații de 10-15 ori mai mari, acest concentrat este tratat cu soluție de hidroxid de sodiu pentru transformarea dicarbonatului de sodiu în carbonat de sodiu și apoi cu o soluție de clorură de calciu pentru îndepărtare anionilor carbonat și sulfat precum și a moliбdenului precum și pentru diminuarea valorii pH-ului în limitele admise, soluția finală fiind o saramura cu un conținut foarte important de clorură de sodiu care va fi folosită la pregătirea eluantului cloro-sodic necesar procesului de schimb ionic pentru concentrarea uraniului.

În continuare sunt prezentate două exemple de realizare a procedurii conform invenției.

Exemplul I.

O apă reziduală provenind din iazul de decantare al unei uzine de procesare alcalină a minereurilor uranifere și de purificare a concentratelor tehnice de uraniu cu următoarele caracteristici fizico-chimice: U=2,46mg/l; azot amoniacal=5,05mg/l; azot total=73,96mg/l; azotați=270,60mg/l; azotiți=8,92mg/l; substanțe extractibile în eter de petrol=38,32mg/l; Mo=3,10mg/l; Na₂CO₃=0,91g/l; NaHCO₃=1,41g/l; Na₂SO₄=0,8g/l; TDS=2,41g/l și pH=9,35 se trece prin instalația de eliminare și recuperare a uraniului din care iese cu conținutul de uraniu

reduc la 0,04mg/l. În continuare apa reziduală se tratează într-o instalație de osmoză inversă din care rezultă un permeat a cărui compoziție chimică este următoarea: U=0,01mg/l; azotați=18,30mg/l; azotiți=sub limita de detecție; substanțe extractibile în eter de petrol=sub 5mg/l; Mo=0,08mg/l; Na₂CO₃=0,02g/l; NaHCO₃=0,01g/l; Na₂SO₄=0,08g/l; TDS=0,07g/l și pH=8,4 și un concentrat care a reprezentat 12% din volumul tratat și a avut următoarea compoziție chimică: U=0,2mg/l; Mo=14,2mg/l; Na₂CO₃=4,50g/l; NaHCO₃=6,8g/l; Na₂SO₄=3,2g/l; TDS=14,6g/l și un pH=9,85.

Concentratul cu caracteristicile prezentate mai sus a fost tratat sub agitare continuă la temperatura ambiantă cu o soluție de NaOH de concentrație 40g/l. Consumul de soluție de NaOH a fost de 32ml/l apă tratată, când a fost determinat un conținut de 0,05gNaHCO₃/l. Această soluție se tratează în continuare sub agitare continuă la temperatura ambiantă cu o soluție de clorură de calciu de concentrație 100g/l. După adăugarea clorurii de calciu s-a continuat agitarea încă 30 minute pentru maturarea precipitatului format. Conform calculului stoichiometric consumul teoretic de clorură de calciu a fost de 15,38gCaCl₂/l concentrat. S - a folosit un consum de 150ml soluție, deci sub-stoichiometric pentru a asigura un randament maxim de precipitare dar pentru a evita creșterea concentrației de calciu în soluție. Produsul obținut, un precipitat cristalin de culoare albă cântărește 17,5g pulbere uscată ceea ce reprezintă un randament de precipitare de 98%. Acest produs este un amestec de carbonat și sulfat de calciu ușor de manipulat care datorită proprietăților chimice ale componentelor sale poate fi depozitat în iazul de decantare dat fiind faptul că nu va interacționa chimic cu componentele fazei lichide a iazului. În filtrat concentrația de Na₂CO₃ a fost de 0,1g/l iar concentrația de Na₂SO₄ a fost de 0,2g/l. Această soluție mai conține și 16,7gNaCl/l, ceea ce o face aptă pentru folosire la pregătirea eluantului clorosodic ce conține 100gr.NaCl/l și 10gNa₂CO₃/l și se folosește în procesul de schimb ionic al uraniului.

Exemplul II.

O apă reziduală provenind din iazul de decantare al unei uzine de procesare alcalină a minereurilor uranifere și de purificare a concentratelor tehnice de uraniu cu următoarele caracteristici fizico-chimice: U=2,1mg/l; azot Mo=0,36mg/l; Na₂CO₃=0,79g/l; NaHCO₃=1,04g/l; Na₂SO₄=0,32g/l; TDS=2,58g/l și pH=9,26 se trece prin instalația de eliminare și recuperare a uraniului din care iese cu conținutul de uraniu redus la 0,04mg/l.

În continuare apa reziduală se tratează într-o instalație de osmoză inversă din care rezultă un permeat a cărui compoziție chimică este următoarea: U=0,01mg/l; Mo=0,1mg/l; Na₂CO₃=0,02g/l; NaHCO₃=0,01g/l; Na₂SO₄=0,08g/l; TDS=0,07g/l și pH=8,4 și un concentrat care a reprezentat 12% din volumul tratat și a avut următoarea compoziție chimică: U=0,2mg/l; Mo=1,24mg/l; Na₂CO₃=3,12g/l; NaHCO₃=4,8g/l; Na₂SO₄=1,5g/l; TDS=6,6g/l și un pH=9,85.

Concentratul cu caracteristicile prezentate mai sus a fost tratat sub agitare continuă la temperatura ambiantă cu o soluție de NaOH de concentrație 40g/l și în continuare tot sub agitare continuă la temperatura ambiantă cu clorură de calciu solidă. Consumul de NaOH este de 55ml/l apă tratată, respectiv 2,28gNaOH/l. Consumul de clorură de calciu a fost de 11gCaCl₂/l. După adăugarea clorurii de calciu s-a continuat agitarea încă 30 minute pentru maturarea precipitatului format. Produsul obținut, o pulbere de culoare albă cântărește 12g produs uscat, ceea ce reprezintă un randament de precipitare de 98% și poate fi depozitat ușor în iazul de decantare fără să mai fie filtrat și uscat ci numai îngroșat, densitatea proprie a carbonatului și sulfatului de calciu permițând acest lucru. În filtrat concentrația de Na₂CO₃ a fost de 0,1g/l iar concentrația de Na₂SO₄ a fost de 0,2g/l. Această soluție mai conține și 11,5gNaCl/l, 6,0mgU/l și 1mgMo/l, se supune concentrării prin evaporare marindu-și concentrația de NaCl la 90g/l, ceea ce o face aptă

pentru folosire la pregătirea eluantului clorosodic ce conține 100gr.NaCl/l și 10gNa₂CO₃/l și se folosește în procesul de schimb ionic al uraniului.

Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Este un procedeu complet care îmbinând trei metode realizează o tratare a unui tip de apă reziduală care practic se întoarce integral în tehnologia care a produs-o.
- Asigură eliminarea și valorificarea concomitentă a uraniului conținut în apa reziduală.
- Permite re-utilizare directă în hidrometalurgia uraniului, fără tratamente suplimentare a permeatului obținut prin osmoza inversă.
- După eliminarea prin precipitare ca săruri de calciu a carbonatului și sulfatului din concentratul aceluiași proces de osmoză inversă, soluția obținută servește la pregătirea eluantului cloro-sodic utilizat în hidrometalurgia uraniului.
- Este un procedeu economic, nu folosește un număr mare sau cantități importante de reactivi chimici și nu dă naștere la alți poluanți.
- Nu necesită construirea de noi depozite pentru produsele rezultate ca urmare a tratării apei reziduale.
- Întreaga cantitate de apă reziduală tratată se poate re-utiliza în procesele tehnologice care au generat-o deci nu se deversează nimic în resursele de apă care astfel nu mai sunt supuse pericolului de poluare.

REVENDICARE

Procedeu de tratare a apelor reziduale produse de o uzină de procesare alcalină a minereurilor uranifere și de purificare a concentratelor tehnice de uraniu **caracterizat prin aceea că** apa reziduală avind o compoziție chimică determinată de proveniența ei și datorită căreia nu poate fideversată direct în sursele de apă conform NTPA-02/2005, se tratează mai întâi prin schimb ionic pentru îndepărtarea și recuperarea uraniului apoi prin osmoză inversă când se obține un permeat reprezentând 85-90% din volumul de apă tratată, permeat utilizabil direct în operații tehnologice din hidrometalurgia uraniului și un concentrat care după conversia dicarbonatului de sodiu în carbonat de sodiu și îndepărtarea din soluția rezultată a carbonatului și sulfatului prin tratare cu clorură de calciu, operație prin care se separă prin decantare un amestec de carbonat și sulfat de calciu iar soluția limpezită, cu sau fara o concentrare prin evaporare, se folosește la pregătirea eluantului necesar în procesul de concentrare a uraniului prin schimb ionic.