



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00110**

(22) Data de depozit: **20/02/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2016** BOPI nr. **11/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2013 BOPI nr. **9/2013**

(73) Titular:
• **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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 118948 B; RO 87604;
M. LUPULESCU ȘI D. JULA,
"ULTRAFILTRATION SYSTEM FOR
TREATMENT OF THE WASTEWATER
FROM URANIUM PROCESING PLANT IN
FELDIOARA", ANNALS OF THE
UNIVERSITY OF PETROȘANI,
MECHANICAL ENGINEERING,
VOL. 14, PP. 94-103, 2012

(54) **PROCEDEU DE TRATARE A APELOR REZIDUALE
REZULTATE DE LA PROCESAREA ALCALINĂ A
MINEREURILOR DE URANIU ȘI PURIFICAREA
CONCENTRATELOR TEHNICE DE URANIU**



RO 128826 B1

1 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
3 uraniu.

Este cunoscut faptul că, pentru extragerea uraniului din minereurile sale, se folosesc
5 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 (proce-
7 sarea alcalină). Minereurile care au în compoziție peste 10% carbonați alcalino-pământoși
se procesează alcalin. Recuperarea și concentrarea uraniului din soluțiile alcaline ce rezultă
9 după atacul asupra minereului se realizează prin schimb ionic cu ajutorul unei rășini schim-
bătoare de anioni, puternic bazică, și separarea uraniului din eluatul obținut, prin precipitare
11 cu o soluție de hidroxid de sodiu (**RO 118948 B** și **RO 87604**). Precipitatul este un diuranat
de sodiu care, după spălare și filtrare, se usucă, se stochează și apoi se supune purificării
13 prin extracție cu o soluție de tri-n-butyl-fosfat (TBP). Uraniul din faza organică se reextrage
cu apă demineralizată, când se obține o soluție de azotat de uraniu de puritate nucleară. Din
15 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,
17 pentru producerea de combustibil nuclear pentru reactoare de tipul PHWR. Din cele două
procese tehnologice: concentrarea chimico-metalurgică și purificarea uraniului, rezultă
19 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
21 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,
23 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
25 precipitarea diuranatului de amoniu pur, soluțiile bazice și acide de la tratarea soluției de
TBP, apele de spălare din secțiile de producție, apele reziduale de la stația pilot și labora-
27 toare, apele reziduale din secțiile anexe, apele reziduale menajere, precum și apele pluviale.
În iazul de decantare are loc un proces de sedimentare a particulelor solide depozitate,
29 precum și o serie de procese chimice, ca urmare a punerii în contact a unor soluții cu caracte-
r acido-bazic și compoziție chimică diferite. Din acest iaz de decantare se va evacua, de
31 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 rezi-
33 duale 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
35 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 reglemen-
37 tată 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.

39 O apă reziduală a cărei proveniență a fost descrisă mai sus conține diverse săruri
minerale ca: azotați, azotiți, carbonați, cloruri, dicarbonați, fluoruri, fosfați, sulfatați, și ioni
41 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
43 situat în zona alcalină, datorită prezenței carbonatului și dicarbonatului de sodiu. O caracte-
ristică foarte importantă a acestor ape reziduale o constituie și cantitatea totală de săruri
45 dizolvate.

La nivel mondial există foarte puține unități de procesare a minereurilor de uraniu pe
47 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
49 uraniu. Aceasta se explică și prin numărul cu mult mai mare al poluanților din apa reziduală

RO 128826 B1

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 metale, iar cele radioactive, cu excepția uraniului, rămân în sedimentul iazului de decantare.	1
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 anionici (RO 87604). Pentru eliminarea radiului, un alt element radioactiv prezent în apa reziduală, se folosesc metode bazate pe adsorbție. Pentru 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.	3
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.	5
Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele enumerate mai sus prin aceea că, 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 ce 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 ce 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 fiind 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 îndepărtarea anionilor carbonat și sulfat, și a molibdenului, precum și pentru diminuarea valorii pH-ului în limitele admise, soluția finală fiind o saramură cu un conținut foarte important de clorură de sodiu, care va fi folosită la pregătirea eluantului clorosodic necesar procesului de schimb ionic pentru concentrarea uraniului.	7
Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	9
- 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;	11
- asigură eliminarea și valorificarea concomitentă a uraniului conținut în apa reziduală;	13
- permite reutilizare directă în hidrometalurgia uraniului, fără tratamente suplimentare a permeatului obținut prin osmoza inversă;	15
- 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 clorosodic utilizat în hidrometalurgia uraniului;	17
- este un procedeu economic, nu folosește un număr mare sau cantități importante de reactivi chimici, și nu dă naștere la alți poluanți;	19

1 - nu necesită construirea de noi depozite pentru produsele rezultate ca urmare a
tratării apei reziduale;

3 - întreaga cantitate de apă reziduală tratată se poate reutiliza în procesele
tehnologice care au generat-o, deci nu se deversează nimic în resursele de apă care, astfel,
5 nu mai sunt supuse pericolului de poluare.

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

Exemplul 1

9 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
11 caracteristici fizico-chimice: U = 2,46 mg/l; azot amoniacal = 5,05 mg/l; azot total = 73,96 mg/l;
azotați = 270,60 mg/l; azotiți = 8,92 mg/l; substanțe extractibile în eter de petrol = 38,32 mg/l;
13 Mo = 3,10 mg/l; Na₂CO₃ = 0,91 g/l; NaHCO₃ = 1,41 g/l; Na₂SO₄ = 0,8 g/l; TDS = 2,41g/l și
pH = 9,35, se trece prin instalația de eliminare și recuperare a uraniului, din care iese cu
15 conținutul de uraniu redus la 0,04 mg/l. În continuare apa reziduală se tratează într-o instalație
de osmoză inversă, din care rezultă un permeat a cărui compoziție chimică este următoarea:
17 U = 0,01mg/l; azotați = 18,30 mg/l; azotiți = sub limita de detecție; substanțe extractibile în
eter de petrol = sub 5 mg/l; Mo = 0,08 mg/l; Na₂CO₃ = 0,02 g/l; NaHCO₃ = 0,01g/l; Na₂SO₄
19 = 0,08 g/l; TDS = 0,07 g/l și pH = 8,4, și un concentrat care a reprezentat 12% din volumul
tratată, și a avut următoarea compoziție chimică: U = 0,2 mg/l; Mo = 14,2 mg/l; Na₂CO₃ = 4,50 g/l;
21 NaHCO₃ = 6,8 g/l; Na₂SO₄ = 3,2 g/l; TDS = 14,6 g/l și un pH = 9,85.

Concentratul cu caracteristicile prezentate mai sus a fost tratat sub agitare continuă,
23 la temperatura ambiantă, cu o soluție de NaOH de concentrație 40 g/l. Consumul de soluție
de NaOH a fost de 32 ml/l apă tratată, când a fost determinat un conținut de 0,05 g
25 NaHCO₃/l. Această soluție se tratează în continuare sub agitare continuă la temperatura
ambiantă, cu o soluție de clorură de calciu de concentrație 100 g/l. După adăugarea clorurii
27 de calciu, s-a continuat agitarea încă 30 min, pentru maturarea precipitatului format. Conform
calculului stoichiometric, consumul teoretic de clorură de calciu a fost de 15,38 g CaCl₂/l
29 concentrat. S-a folosit un consum de 150 ml soluție, deci sub-stoichiometric, pentru a asigura
un randament maxim de precipitare, dar pentru a evita creșterea concentrației de calciu în
31 soluție. Produsul obținut, un precipitat cristalin de culoare albă, cântărește 17,5 g pulbere
uscă, ceea ce reprezintă un randament de precipitare de 98%. Acest produs este un amestec
33 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
35 interacționa chimic cu componentele fazei lichide a iazului. În filtrat concentrația de Na₂CO₃
a fost de 0,1 g/l, iar concentrația de Na₂SO₄ a fost de 0,2 g/l. Această soluție mai conține și
37 16,7 g NaCl/l, ceea ce o face aptă pentru folosire la pregătirea eluantului clorosodic ce
conține 100 g NaCl/l și 10 g Na₂CO₃/l, și se folosește în procesul de schimb ionic al uraniului.

Exemplul 2

39 O apă reziduală, provenind din iazul de decantare al unei uzine de procesare alcalină
41 a minereurilor uranifere, și de purificare a concentratelor tehnice de uraniu, cu următoarele
caracteristici fizico-chimice: U = 2,1 mg/l; azot Mo = 0,36 mg/l; Na₂CO₃ = 0,79 g/l; NaHCO₃
43 = 1,04 g/l; Na₂SO₄ = 0,32 g/l; TDS = 2,58 g/l și pH = 9,26, se trece prin instalația de eliminare
și recuperare a uraniului, din care iese cu conținutul de uraniu redus la 0,04 mg/l. În conti-
45 nuare apa reziduală se tratează într-o instalație de osmoză inversă, din care rezultă un per-
meat a cărui compoziție chimică este următoarea: U = 0,01 mg/l; Mo = 0,1 mg/l; Na₂CO₃
47 = 0,02 g/l; NaHCO₃ = 0,01 g/l; Na₂SO₄ = 0,08 g/l; TDS = 0,07 g/l și pH = 8,4, și un concentrat
care a reprezentat 12% din volumul tratată, și a avut următoarea compoziție chimică:
49 U = 0,2 mg/l; Mo = 1,24 mg/l; Na₂CO₃ = 3,12 g/l; NaHCO₃ = 4,8 g/l; Na₂SO₄ = 1,5 g/l;
TDS = 6,6 g/l și un pH = 9,85.

RO 128826 B1

Concentratul cu caracteristicile prezentate mai sus a fost tratat sub agitare continuă, la temperatura ambiantă, cu o soluție de NaOH de concentrație 40 g/l și, în continuare, tot sub agitare continuă, la temperatura ambiantă, cu clorură de calciu solidă. Consumul de NaOH este de 55 ml/l apă tratată, respectiv, 2,28 g NaOH/l. Consumul de clorură de calciu a fost de 11 g CaCl ₂ /l. După adăugarea clorurii de calciu s-a continuat agitarea încă 30 min, pentru maturarea precipitatului format. Produsul obținut, o pulbere de culoare albă, cântărește 12 g 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 Na ₂ CO ₃ a fost de 0,1 g/l, iar concentrația de Na ₂ SO ₄ a fost de 0,2 g/l. Această soluție mai conține și 11,5 g NaCl/l, 6,0 mg U/l și 1 mg Mo/l, se supune concentrării prin evaporare, mărindu-și concentrația de NaCl la 90 g/l, ceea ce o face aptă pentru folosire la pregătirea eluantului clorosodic ce conține 100 g NaCl/l și 10 g Na ₂ CO ₃ /l, și se folosește în procesul de schimb ionic al uraniului.	1 3 5 7 9 11 13
Procedeeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	15
- 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;	17
- asigură eliminarea și valorificarea concomitentă a uraniului conținut în apa reziduală;	19
- permite reutilizare directă în hidrometalurgia uraniului, fără tratamente suplimentare, a permeatului obținut prin osmoza inversă;	21
- 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 clorosodic utilizat în hidrometalurgia uraniului;	23
- este un procedeu economic, nu folosește un număr mare sau cantități importante de reactivi chimici, și nu dă naștere la alți poluanți;	25
- nu necesită construirea de noi depozite pentru produsele rezultate ca urmare a tratării apei reziduale;	27
- întreaga cantitate de apă reziduală tratată se poate reutiliza 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.	29 31

Revendicări

1

3

5

7

9

11

13

15

17

19

21

1. Procedeu de tratare a apelor reziduale rezultate de la procesarea alcalină a minereurilor uranifere, și de la purificarea concentratelor tehnice de uraniu, după tratarea prealabilă a acestora prin schimb ionic și osmoză inversă, urmată de precipitarea carbonatului și sulfatului de calciu, **caracterizat prin aceea că** apa reziduală având o compoziție chimică determinată de proveniența ei se tratează, în prealabil, 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, care se poate utiliza direct în operații tehnologice din hidrometalurgia uraniului, și un concentrat care conține concentrații variabile de uraniu, molibden, amoniu, dicarbonat de sodiu, carbonat de sodiu, sulfat de sodiu, nitrat, nitriți cu un pH de 9...10, care apoi este tratat, sub agitare, la temperatura mediului ambiant, cu hidroxid de sodiu și clorură de calciu, când, după maturarea precipitatului format, se separă un supernatant care conține clorură de sodiu, care se utilizează la obținerea eluantului pentru etapa de schimb ionic, și un precipitat care conține carbonat și sulfat de calciu, care este depozitat într-un iaz de decantare.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru tratarea concentratului obținut după procesarea prin osmoză inversă a apei reziduale, se utilizează o soluție de hidroxid de sodiu cu o concentrație de 40 g/l, și de clorură de calciu cu o concentrație de 100 g/l, supernatantul obținut după sedimentare are un conținut de clorură de sodiu de 10...20 kg/m³ și, după corectarea conținutului de clorură de sodiu și carbonat de sodiu, se utilizează în procesul de eluție din etapa de schimb ionic.

