



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00111**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2017** BOPI nr. **11/2017**

(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; US 6387274 B1;
TSEZOS M. AND KELLER D. M.,
"ADSORPTION OF RADIUM-226 BY
BIOLOGICAL ORIGIN ABSORBENTS",
BIOTECHNOLOGY AND
BIOENGINEERING, VOL. 25, PP. 201-2015,
1983

(54) **PROCEDEU DE DECONTAMINARE RADIOACTIVĂ
A APELOR DE MINĂ DE LA EXTRAȚIA MINEREURILOR
URANIFERE**



RO 128827 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de decontaminare radioactivă recupera-
tivă a unor ape de mină de la extracția minereurilor uranifere.

3 Este cunoscut faptul că minereurile uranifere se pot extrage, în vederea procesării
lor, pe două căi: fie prin lucrări de exploatare la suprafață în cariere, fie prin lucrări de exploa-
5 tare în subteran, în mine uranifere. La exploatarea prin lucrări subterane, datorită prezenței
în subteran a unor izvoare naturale de apă, ca și utilizării apei ca atare în lucrări specifice,
7 se elimină la suprafață importante cantități de „apă de mină”, eliminare ce are drept scop
protejarea lucrărilor miniere, a utilajelor și a personalului. Atunci când se hotărăște abando-
9 narea lucrărilor miniere subterane în vederea sistării activității și închiderii minelor, de regulă
acestea sunt inundate de apele subterane existente, și de infiltrația apelor pluviale. Această
11 inundare este ținută sub control pentru a preveni contaminarea pânzei freactice; în acest scop
excesul de „apă de mină” este pompat la suprafață de la un nivel situat sub cel al pânzei
13 freactice. Aceste ape de mină sunt contaminate cu diverse săruri și ioni metalici pe care apa
i-a extras din mediul subteran înconjurător, sub acțiunea unor factori favorizanți: temperatură,
15 dioxid de carbon, microorganisme etc.

Apele de mină de la extracția minereurilor uranifere, produse prin închiderea minelor,
17 și care fac obiectul acestei invenții, s-a dovedit că sunt contaminate radioactiv peste limitele
maxime permise de legislația în vigoare, cu uraniu natural și Ra-226. Aceste ape de mină
19 mai conțin și alți compuși chimici, dar a căror concentrație nu depășește valorile indicate în
normele NTPA-001/2005 pentru a fi deversate în surse naturale de apă. Pentru a putea fi
21 deversate totuși în surse naturale de apă, apele de mină trebuie decontaminate radioactiv
prin îndepărtarea din ele a uraniului natural și a Ra-226.

23 Pentru reducerea concentrației uraniului și a radiului din ape reziduale, există o multi-
titudine de procedee care se aplică industrial, în mod specific și cu o eficacitate corespunză-
25 toare. Astfel, se cunosc procedee care aplică: diluția cu apă curată, schimbul ionic, extracția
cu solvenți organici, filtrarea prin membrane: nanofiltrarea și osmoza inversă, adsorbția pe
27 diverse materiale și procedeele biotehnologice.

RO 118948 B se referă la un procedeu de eliminare și recuperare a uraniului din
29 apele uranifere, prin schimb ionic, pe o rășină schimbătoare de ioni de tip gel, cu structură
de copolimer stiren-divinilbenzen, cu grupări cuaternare de amoniu. Apele cu un conținut de
31 1...10 mg U/l sunt trecute cu un debit de 10 volume pe oră, echivalente volumului de rășină
în 3...6 trepte de contactare. Rășina încărcată cu uraniu este eluată cu o soluție apoasă care
33 conține 80 g NaCl/l și 5 g Na₂CO₃/l, iar eluatul care conține uraniu este prelucrat pentru valo-
rificarea uraniului.

35 Din **US 6387274 B1** sunt cunoscute un sistem și o metodă pentru îndepărtarea
particulelor radioactive din deșeurile lichide, care constă dintr-o etapă de filtrare pe cărbune
37 activ, o etapă de introducere a unui coagulant, filtrarea precipitatului format, urmată de o
etapă de schimb ionic și, în final, o etapă de filtrare.

39 De asemenea, **Tsezos, M. And Keller, D.M., Adsorbtion of radium-226 by
biological origin absorbent, Biotechnology and Bioengineering, vol. 25, pp. 201-215,
41 1983 (abstract)**, se referă la diferiți absorbanți rezultați din instalațiile de tratare biologică a
apelor, și la capacitatea acestora de a adsorbi radiul-226. Printre absorbanți este menționat
43 și cărbunele activ.

Procedeele aplicate până în prezent au o serie de dezavantaje destul de importante,
45 așa cum este cazul diluției care necesită volume foarte mari de apă curată, greu de asigurat
în zona arealelor miniere închise. Cei doi poluanți radioactivi prezenți în apa de mină sunt
47 metale cu importanță economică: uraniul natural este baza pentru producerea combustibilului
nuclear utilizat în centralele atomo-electrice, iar Ra-226 înlocuiește cu succes Co-60 în

RO 128827 B1

radioterapia unor forme de cancer. Este deci foarte important ca procedeele de decontaminare folosite să realizeze concomitent reducerea concentrației celor doi poluanți sub limita admisă, și recuperarea lor sub o formă chimică valorificabilă, lucru pe care procedeele enumerate mai sus nu îl realizează în totalitate. 1 3

Prezenta invenție înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că, în scopul eliminării și recuperării uraniului natural și radiului-226 din apele de mină de la minele uranifere închise, care conțin 0,4...7,0 mg U/l și 0,4...1,2 BqRa-226/l, aceste ape aduse din subteran prin pompare sunt mai întâi filtrate pe un filtru cu autocurățare de 50 μm, apoi trecute peste o rășină schimbătoare de ioni puternic bazică, în forma clor, pe bază de copolimer stiren-divinilbenzen, cu structură tip gel, având grupări cuaternare de amoniu active, în 3...10 trepte de contactare, cu rășina în pat fix dispusă în coloane închise. În continuare apele de mină lipsite practic de uraniu se trec peste cărbune activ granulat, dispus în pat fix, în coloane închise, în 3...5 trepte de contactare și deversate, în final, într-o sursă de apă naturală. Rășina schimbătoare de ioni, saturată cu uraniu, în prima treaptă de contactare se regenerează prin eluție cu un eluant cloro-carbonatic, iar eluatul uranifer-marfă se prelucrează în continuare pentru precipitarea diuranatului de sodiu la o unitate specializată de procesare a minereurilor uranifere. Cărbunele activ saturat cu radiu-226 în prima treaptă de contactare se eluează cu o soluție de acid clorhidric 0,1 N, eluatul-marfă cu radiu-226 se procesează prin evaporare sau precipitare într-o unitate constituită pe lângă uzina de procesare a minereurilor de uraniu. 5 7 9 11 13 15 17 19

Procedeele conform invenției prezintă următoarele avantaje: 21

- reduce concentrația uraniului din apele de mină, de la minele uranifere închise, la nivelul impus de normele legale în vigoare, de 0,021 mg/l; 23

- reduce concentrația radiului-226 din apele de mină, de la minele uranifere închise, la nivelul impus de normele legale în vigoare, de 0,088 Bq/l; 25

- elimină materialele solide radioactive, antrenate în suspensie de apele de mină;
- recuperează uraniul solubilizat de apele de mină, pe care îl transformă într-o formă fizică valorificabilă în producția de combustibil nuclear; 27

- recuperează radiul-226 din apele de mină și îl aduce într-o formă fizică ușor de depozitat în condiții de securitate sau de folosire în medicina nucleară; 29

- elimină posibilitatea de contaminare chimică și radioactivă a zonei miniere închise în vederea ecologizării, prin prelucrarea eluatului uranifer și a celui de radiu-226 într-o unitate specializată de procesare a minereului uranifer; 31 33

- nu introduce alți poluanți în zona minieră a cărei activitate se sistează;
- contribuie la ecologizarea unei zone geografice cu risc de poluare radioactivă, pe care îl elimină pentru mediul apos. 35

În cele ce urmează se prezintă 2 exemple de realizare a procedeelelor conform invenției. 37

Exemplul 1 39

Apa de mină de la mina de uraniu A, care a fost închisă și inundată, conține: solide în suspensie = 340 mg/l; uraniu = 7,0 mg/l; radiu-226 = 1,2 Bq/l, alături de mici cantități de carbonat și dicarbonat de sodiu, este tratată într-o instalație compusă dintr-un filtru cu autocurățare, ce elimină particulele solide cu dimensiuni mai mari de 50 μm, 10 coloane de schimb ionic umplute cu o rășină schimbătoare de ioni puternic bazică, cu structură gel, pe bază de copolimer stiren-divinilbenzen și grupări de amoniu cuaternar, în formă ionică clor, în care se elimină uraniul la un nivel de concentrație de 0,021 mg/l, și 5 coloane umplute cu cărbune activ, în care se elimină radiul-226 la un nivel de 0,088 Bq/l, atât rășina schimbătoare de ioni, cât și cărbunele activ lucrând în pat fix, iar debitul apei de mină prin instalație fiind de 10 ori volumul de umplutură dintr-o coloană, pe oră. 41 43 45 47 49

RO 128827 B1

1 La ieșirea apei de mină din cea de-a 10-a coloană de schimb ionic, concentrația
uraniului în aceasta este de maximum 0,021 mg/l. Când prima coloană de schimb ionic s-a
3 încărcat cu 15...20 g U/l, aceasta se izolează de celelalte coloane, admisia apei de mină
făcându-se în cea de-a doua coloană. Prima coloană intră în ciclul de regenerare prin eluție
5 și spălare. Eluția uraniului se face cu un eluant conținând 100 g NaCl/l și 10 g Na₂CO₃/l, în
volum total de 10 ori mai mare decât volumul de rășină din coloană, debitul eluantului fiind
7 de două ori volumul de rășină din coloană pe oră. Eluatul uranifer se colectează în 5 bazine,
și eluatul din bazinele în care concentrația uraniului este de minimum 2 g/l se transportă la
9 unitatea specializată de procesare a minereului uranifer, în vederea precipitării unui diuranat
de sodiu cu caracteristici corespunzătoare transformării în combustibil nuclear. Restul volu-
11 mului de eluat uranifer se recirculă la eluțiile următoare. Rășina eluată se spală cu apă
industrială, apa de spălare se folosește la pregătirea eluantului, iar coloana de schimb ionic
13 regenerată se conectează în ultima poziție a instalației de schimb ionic.

Apa de mină care părăsește instalația de schimb ionic, cu un conținut maxim de
15 uraniu de 0,021 mg/l, intră direct în instalația de adsorbție pe cărbune activ cu același debit,
volumul de cărbune activ dintr-o coloană fiind egal cu volumul de rășină schimbătoare de ioni
17 din coloană. Din cea de-a 5-a coloană de adsorbție, apa de mină iese cu o activitate dată de
radiu-226 de 0,088 Bq/l, și, fiind decontaminată radioactiv, se deversează într-o resursă de
19 apă din zonă. Când din ultima coloană de adsorbție apa evacuată atinge o activitate dată de
radiu-226 de 0,088 Bq/l, prima coloană se izolează de celelalte coloane, admisia apei de
21 mină se face în coloana a doua, și cărbunele activ din prima coloană se supune regenerării
prin eluție cu o soluție de HCl 0,1N și spălare cu apă industrială. Pentru eluția radiului-226
23 se folosește un volum de eluant de 6 ori mai mare decât volumul de cărbune activ din
coloană. Eluatul conținând radiu-226 se colectează în 3 bazine, și eluatul cu o activitate
25 minimă de 2000 Bq/l se transportă la uzina specializată de procesare a minereurilor
radioactive, în vederea prelucrării pentru obținerea surselor radioactive utilizate în medicina
27 nucleară și/sau depozitarea în condiții de securitate radiologică. Cărbunele activ eluat se
spală cu apă industrială, apa de spălare se folosește la pregătirea eluantului, iar coloana de
29 adsorbție pe cărbune activ regenerat se conectează în ultima poziție a instalației de
adsorbție a radiului.

31 Dintr-un metru cub de apă cu 7,0 mg U/l și 1,2 BqRa-226/l se obține un metru cub
de apă decontaminată, având 0,021 mg U/l și 0,088 BqRa-226/l, precum și 0,5 l eluat cu un
33 conținut de 13,9 g U/l, din care, prin precipitare cu hidroxid de sodiu, se obțin 11,4 g diuranat
de sodiu uscat cu 60,96% uraniu; de asemenea, se mai obțin 0,5 l eluat de radiu cu o activi-
35 tate de 2220 Bq/l, din care, prin coprecipitare cu BaCl₂ și Na₂SO₄, se obțin 5,4 g produs solid
cu o activitate de 205,9 Bq/g, precum și 290 g solid mineral uscat, separat prin filtrarea pe
37 filtrul de 50 μm, cu autocurățare.

Exemplul 2

39 Apa de mină evacuată din mina B, care a fost inundată după sistarea activității și
închidere, care conține solid în suspensie la nivel de 130 mg/l, uraniu la nivel de 0,4 mg/l și
41 radiu-226 la nivel de 0,4 Bq/l, se tratează în vederea decontaminării radioactive într-o instala-
ție cuprinzând: un filtru cu autocurățare, pentru eliminarea suspensiei solide de peste 50 μm
43 la nivelul de 60 mg/l, 5 coloane încărcate cu rășină schimbătoare de ioni puternic bazică,
având structură gel, pe bază de copolimer stiren-divinilbenzen și grupări de amoniu cuater-
45 nar, în forma ionică clor, în care se elimină uraniul la un nivel de concentrație de 0,021 mg/l,
și 3 coloane umplute cu cărbune activ, în care se elimină radiul-226 la un nivel de 0,088 Bq/l,
47 atât rășina schimbătoare de ioni, cât și cărbunele activ lucrând în pat fix, iar debitul apei de
mină prin instalație fiind de 10 ori volumul de umplutură dintr-o coloană, pe oră.

RO 128827 B1

Prima coloană de schimb ionic ajunsă la saturare cu uraniu se izolează de restul coloanelor și se eluează cu un eluant cloro-carbonatic. Apa de mină se introduce în cea de-a doua coloană de schimb ionic. Eluatul uranifer se colectează în 5 bazine, fiecare având capacitatea utilă egală cu de două ori volumul rășinii din coloană. Porțiile de eluat cu un conținut minim de 2 g U/l se trimit la o unitate specializată de procesare a minereului de uraniu, în vederea prelucrării. Rășina eluată se spală cu apă industrială, apa de spălare servește la pregătirea eluantului cloro-carbonatic și, după spălare, coloana se conectează în ultima poziție din sistem.	1 3 5 7
Prima coloană de adsorbție pe cărbune activ, încărcată cu radium-226, se izolează de restul coloanelor și se eluează cu o soluție de HCl 0,1N. Eluatul de radium se depozitează în 3 bazine, fiecare cu capacitatea egală cu de două ori volumul de cărbune activ din coloană. Coloana eluată se spală cu apă industrială și se conectează în poziția ultimă a sistemului. Apa de spălare servește la pregătirea eluantului. Eluatul de radium cu o activitate minimă de 2000 Bq/l se transportă la o unitate specializată de procesare a minereului uranifer, în vederea prelucrării ulterioare.	9 11 13 15
Dintr-un metru cub de apă de mină cu solid în suspensie la nivel de 130 mg/l, uraniu la nivel de 0,4 mg/l și radium-226 la nivel de 0,4 Bq/l, se obține un solid mineral uscat de 74 g; un volum de eluat de 0,25 l, cu 1,7 g U/l, din care vor rezulta 0,6 g diuranat de sodiu cu 58,33% U, și un volum de eluat de 0,25 l cu o activitate de 1280 Bq/l, din care se vor obține 4,8 g concentrat de radium-226, cu o activitate de 266,7 Bq/g.	17 19

Revendicări

1

3

1. Procedeu de decontaminare radioactivă a unor ape de mină de la extracția minereurilor uranifere prin filtrare, schimb ionic pe o rășină schimbătoare de ioni puternic bazică, pe bază de copolimer stiren-divinilbenzen, cu structură tip gel, și adsorbție pe cărbune activ, **caracterizat prin aceea că** apele de mină evacuate din minele de uraniu inundate, ca urmare a închiderii lor, cu un conținut de suspensii solide de 130...340 mg/l; 0,4...7,00 mg U/l; 0,4...1,2 BqRa-226/l și un pH = 6,4...6,8, într-o primă etapă, sunt filtrate pe un filtru de 50 μm, cu autocurățare, apoi, într-o a doua etapă, sunt trecute prin 5...10 coloane în serie, închise, cu rășina schimbătoare de ioni în pat fix, cu un debit de 10 volume echivalente volumului de rășină dintr-o coloană pe oră, iar într-o a treia etapă, apele de mină care ies din coloanele de schimb ionic cu un conținut sub 0,021 mg U/l sunt trecute prin 3...5 coloane în serie, închise, cu cărbune activ, în pat fix, cu același debit ca în etapa de schimb ionic, apele de mină rezultate, cu mai puțin de 0,088 BqRa-226/l, fiind deversate într-o sursă de apă.

5

7

9

11

13

15

17

19

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** uraniul fixat pe rășina schimbătoare de ioni se eluează cu o soluție care conține 100 g NaCl/l și 10 g Na₂CO₃/l, cu un debit de 2 volume echivalente volumului de rășină dintr-o coloană pe oră, eluatul obținut conține minimum 2 g U/l, care este precipitat sub formă de diuranat de sodiu care, ulterior, este transformat în combustibil nuclear.

21

23

25

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** radiul adsorbit de cărbunele activ se eluează cu o soluție de HCl 0,1N, cu un debit de 2 volume echivalente volumului de cărbune activ dintr-o coloană pe oră, eluatul cu minimum 2000 BqRa-226/l fiind depozitat și prelucrat în vederea obținerii unui concentrat de radiu-226 cu o activitate de 266,7 Bq/g, care poate fi utilizat în medicina nucleară.

