



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

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

(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 DECONTAMINARE RADIOACTIVĂ  
RECUPERATIVĂ A UNOR APE DE MINĂ DE LA EXTRAȚIA  
MINERURILOR URANIFERE**

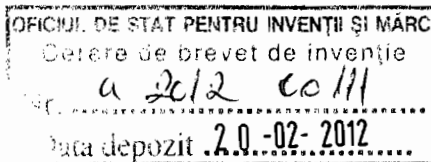
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de decontaminare radioactivă a unor ape de mină de la extracția minerurilor uranifere. Procedeuul conform invenției constă din tratarea apei de mina conținând suspensii solide de U și Ra-226 la un pH de 6,4...6,8, prin trecere printr-un filtru de 50 μm, cu autocurățare, apoi, prin 5...10 coloane închise, în serie, cu rășină schimbătoare de ioni în pat fix, cu un debit de 10 vol/h, după care apele de mină cu un conținut sub 0,021 mgU/l sunt trecute cu același debit prin 3...5 coloane în serie, închise,

conținând cărbune activ în pat fix, apa rezultată este deversată într-o sursă de apă naturală, uraniul fixat pe rășină schimbătoare de ioni se eluează cu o soluție conținând 100 g NaCl/l și 19 g carbonat de sodiu/l, iar radiul se eluează cu o soluție de HCl 0,1N, și eluații se prelucrează separat, în vederea insolubilizării și valorificării U și Ra într-o unitate specializată.

Revendicări: 6





## PROCEDEU DE DECONTAMINARE RADIOACTIVĂ RECUPERATIVĂ A UNOR APE DE MINĂ DE LA EXTRAȚIA MINERURILOR URANIFERE

Prezenta invenție se referă la un procedeu de decontaminare radioactivă recuperativă a unor ape de mină de la extracția minerurilor uranifere.

Este cunoscut faptul că minerurile uranifere se pot extrage în vederea procesării lor pe două căi: fie prin lucrări de exploatare la suprafață în cariere, fie prin lucrări de exploatare 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 se elimină la suprafață importante cantități de „apă de mină”, eliminare care are drept scop protejarea lucrărilor miniere, a utilajelor și a personalului. Atunci când se hotărăște abandonarea 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 inundare este ținută sub control pentru a preveni contaminarea pânzei freatice; în acest scop excesul de „apă de mină” este pompat la suprafață de la un nivel situat sub cel al pânzei freatice. Aceste ape de mină sunt contaminate cu diverse săruri și ioni metalici pe care apa le-a extras din mediul subteran înconjurător sub acțiunea unor factori favorizanți: temperatură, dioxid de carbon, microorganisme, etc.

Apele de mină de la extracția minerurilor uranifere, produse prin închiderea minelor 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 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 deversate totuși în surse naturale de apă, apele de mină trebuie decontaminate radioactiv prin îndepărtarea din ele a uraniului natural și a Ra-226.

Pentru reducerea concentrației uraniului și a radiului din ape reziduale există o multitudine de procedee care se aplică industrial, în mod specific și cu o eficacitate corespunzătoare. 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 diverse materiale și procedeele biotehnologice. Procedeele aplicate până în prezent au o serie de dezavantaje uneori destul de importante, 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 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 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.

Prezenta invenție înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că în scopul eliminării și recuperării uraniului natural și radiului-226 din ape de mină de la minele uranifere închise, ape care conțin 0,4...7,0mg U/l și 0,4...1,2BqRa-226/l, aceste ape aduse din subteran prin pompare, sunt mai întâi filtrate pe un filtru cu autocurățire de 50 microni 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 0,1N, eluatul-marfă cu radiu-226 se procesează prin evaporare sau precipitare într-o unitate centrală constituită pe lângă uzina de procesare a minereurilor de uraniu.

Procedeele conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- reduce concentrația uraniului din apele de mină de la minele uranifere închise la nivelul impus de normele legale în vigoare de 0,021mg/l;
- reduce concentrația radiului-226 din apele de mină de la minele uranifere închise la nivelul impus de normele legale în vigoare de 0,088Bq/l;
- 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;
- 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;
- 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 minereurilor uranifere;
- nu introduce alți poluanți în zona minieră a carei activitate se sistează;
- contribuie la ecologizarea unei zone geografice cu risc de poluare radioactivă pe care îl elimină pentru mediul apos.

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

**Exemplul 1.** Apa de mină de la mina de uraniu A, care a fost închisă și inundată, conține solide în suspensie=340mg/l; uraniu=7,0mg/l; radiu-226=1,2Bq/l alături de mici cantități de carbonat și dicarbonat de sodiu este tratată într-o instalație compusă dintr-un filtru cu autocurățire care elimină particulele solide cu dimensiuni mai mari de 50 microni, 10 coloane de schimb ionic umplute cu o rășină schimbătoare de ioni puternic bazică, cu structură gel, pe baza de copolimer stiren-divinilbenzen și grupări de amoniu cuaternar, în forma ionică clor în care se elimină uraniul la un nivel de concentrație de 0,021mg/l și 5 coloane umplute cu cărbune activ în care se elimină radiul-226 la un nivel de 0,088Bq/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 umplură dintr-o coloană, pe oră.

La ieșirea apei de mină din cea de a 10-a coloană de schimb ionic concentrația uraniului în aceasta este de maxim 0,021mg/l. Când prima coloană de schimb ionic s-a încărcat cu 15...20gU/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 și spălare. Eluția uraniului se face cu un eluant conținând 100gNaCl/l și 10gNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/l în volum total de 10 ori mai mare decât volumul de rășină din coloană, debitul eluantului fiind 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 minim 2g/l se transportă la unitatea specializată de procesare a minereurilor uranifere în vederea precipitării unui diuranat de sodiu cu caracteristici

corespunzătoare transformării în combustibil nuclear. Restul volumului 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 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 uraniu de 0,021mg/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 din coloană. Din cea de a 5-a coloană de adsorbție apa de mină iese cu o activitate dată de radiu-226 de 0,088Bq/l, și fiind decontaminată radioactiv se deversează într-o resursă de apă din zonă. Când din ultima coloană de adsorbție apa evacuată atinge o activitate dată de radiul-226 de 0,088Bq/l prima coloană se izolează de celelalte coloane, admisia apei de mină se face în coloana a doua și carbunele 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 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 minimă de 2000Bq/l se transportă la uzina specializată de procesare a minereurilor radioactive în vederea prelucrării pentru obținerea surselor radioactive utilizate în medicina 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 adsorbție pe cărbune activ regenerat se conectează în ultima poziție a instalației de adsorbție a radiului.

Dintr-un metru cub de apă cu 7,0mgU/l și 1,2BqRa-226/l se obține un metru cub de apă decontaminată având 0,021mgU/l și 0,088BqRa-226/l precum și 0,5l eluat cu un conținut de 13,9gU/l din care prin precipitare cu hidroxid de sodiu se obțin 11,4g diuranat de sodiu uscat cu 60,96% uraniu; de asemenea se mai obțin 0,5l eluat de radiu cu o activitate de 2220Bq/l din care prin co-precipitare cu BaCl<sub>2</sub> și Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se obțin 5,4g, produs solid cu o activitate de 205,9Bq/g precum și 290g solid mineral uscat, separat prin filtrarea pe filtrul de 50 de micrometri cu autocurățire.

**Exemplul 2.** Apa de mină evacuată din mina B care a fost inundată după sistarea activității și închidere care conține solid în suspensie la nivel de 130mg/l, uraniu la nivel de 0,4mg/l și radiu-226 la nivel de 0,4Bq/l, se tratează în vederea decontaminării radioactive într-o instalație cuprinzând: un filtru cu autocurățire pentru eliminarea suspensiei solide de peste 50 micrometri la nivelul de 60mg/l, 5 coloane încărcate cu rășină schimbătoare de ioni puternic bazică, cu structură gel, pe baza de copolimer stiren-divinilbenzen și grupari de amoniu cuaternar, în forma ionică clor în care se elimină uraniul la un nivel de concentrație de 0,021mg/l și 3 coloane umplute cu cărbune activ în care se elimină radiul-226 la un nivel de 0,088Bq/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.

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 2gU/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.

Prima coloană de adsorbție pe cărbune activ încărcată cu radiu-226 se izolează de restul coloanelor și se eluează cu o soluție de HCl 0,1N. Eluatul de radiu 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 2000Bq/l se transportă la o unitate specializată de procesare a minereului uranifer în vederea prelucrării ulterioare.

Dintr-un metru cub de apă de mină cu solid în suspensie la nivel de 130mg/l, uraniu la nivel de 0,4mg/l și radium-226 la nivel de 0,4Bq/l, se obține un solid mineral uscat de 74g; un volum de eluat de 0,25litri cu 1,7gU/l din care vor rezulta 0,6g diuranat de sodiu cu 58,33%U și un volum de eluat de 0,25litri cu o activitate de 1280Bq/l din care se vor obține 4,8g concentrat de radium-226 cu o activitate de 266,7Bq/g.

## REVENDICARI

1. Procedeu de decontaminare radioactivă recuperativă a unor ape de mina de la extracția minereurilor uranifere folosind un filtru de 50 microni cu autocurățire, 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 și un cărbune activ cu un conținut de cenușă de 3...5%, **caracterizat prin aceea că** apele de mină evacuate din minele de uraniu inundate ca urmare a închiderii lor, având un conținut de suspensii solide de 130...340mg/l; 0,4...7,00mgU/l ; 0,4...1,2BqRa-226/l și un pH=6,4...6,8 sunt mai întâi filtrate pe un filtru de 50 microni cu autocurățire apoi 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, din coloanele de schimb ionic apele de mină cu un conținut sub 0,021mgU/l sunt trecute prin 3...5 coloane în serie, închise, cu cărbune activ, în pat fix, cu același debit ca la schimbul ionic, coloane din care apele de mină cu mai puțin de 0,088BqRa-226/l se deversează într-o sursă de apă, uraniul fixat pe rășina schimbătoare de ioni se eluează cu o soluție conținând 100gNaCl/l și 10gNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/l, radiul adsorbit de cărbunele activ se eluează cu o soluție de HCl 0,1N iar cei doi eluați de uraniu și de radium se prelucrează separat în vederea insolubilizării și valorificării într-o unitate specializată de procesare a minereurilor de uraniu.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** eliminarea materialelor solide aflate în suspensie în apele de mină se face cu un filtru de 50 microni, cu autocurățire.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** eliminarea uraniului din apele de mină rezultate prin inundarea minelor de uraniu care se închid având un conținut de 0,4...7,00mgU/l se face prin contactarea acestora, în 5...10 coloane închise, în serie, cu o rășină schimbătoare de ioni în pat fix, rezultând ape de mină cu un conținut de uraniu sub 0,021mgU/l.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** eliminarea radiului din apele de mină rezultate prin inundarea minelor de uraniu care se închid având un conținut de radium-226 de 0,4...1,2Bq/l se face prin adsorbția acestuia pe un cărbune activ dispus în 3...5 coloane în serie, închise, cu adsorbantul în pat fix, rezultând ape de mină cu un conținut de radium sub 0,088BqRa-226/l.

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** recuperarea uraniului fixat pe rășina schimbătoare de ioni se face prin eluție cu o soluție conținând 100gNaCl/l și 10gNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/l, cu un debit de 2 volume echivalente volumului de rășină dintr-o coloană pe oră și procesarea eluatului marfă cu minim 2gU/l într-o unitate specializată de procesare a minereurilor de uraniu.

6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** recuperarea radiului-226 adsorbit de cărbunele activ se face prin eluție cu o soluție de HCl 0,1N, cu un debit de 2 volume echivalente volumului de cărbune activ dintr-o coloană pe oră și procesarea eluatului marfă cu minim 2000BqRa-226/l într-o unitate specializată de procesare a minereurilor de uraniu.