



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 690**

51 Int. Cl.:  
**G21F 9/04** (2006.01)  
**G21F 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08162731 .7**  
96 Fecha de presentación : **21.08.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2040266**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **Adsorción de radionúclidos.**

30 Prioridad: **30.08.2007 DE 10 2007 041 361**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.07.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.07.2011**

73 Titular/es: **LANXESS DEUTSCHLAND GmbH**  
**51369 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Brings, Burkhard y**  
**Klipper, Reinhold**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 362 690 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

## Adsorción de radionúclidos

5 La presente solicitud se refiere a un procedimiento para la adsorción de radionúclidos de medios, preferiblemente aguas o soluciones acuosas como las que se forman, por ejemplo, en plantas nucleares, preferiblemente centrales eléctricas nucleares, poniendo en contacto el medio que va a tratarse, preferiblemente agua o soluciones acuosas, con un lecho mixto que adicionalmente está provisto de por lo menos una capa de cobertura de un intercambiador de iones macroporoso monodisperso con un diámetro medio de perla inferior al del intercambiador de iones usado en el lecho mixto.

10 Medios en el sentido de la presente invención son disolventes en los que pueden disolverse radionúclidos. Éstos pueden ser disolventes orgánicos o soluciones acuosas. El presente procedimiento se usa preferiblemente para agua y radionúclidos disueltos en ella, con especial preferencia soluciones acuosas de los mismos. Estos medios pueden presentarse en forma de agua de refrigeración, agua de condensación o aguas residuales de plantas nucleares o plantas en las que se forman radionúclidos. Por plantas nucleares se entiende en el marco de la presente invención centrales eléctricas nucleares, plantas de reprocesamiento, plantas de enriquecimiento nuclear o instalaciones médicas en los que se trabaja con radionúclidos. Según la invención se prefiere especialmente usar el presente procedimiento o el dispositivo según la invención en el circuito primario de centrales eléctricas nucleares.

20 Se ha descrito varias veces el uso de lechos mixtos para el tratamiento de agua en reactores nucleares. El documento US Re 34 112 describe la reducción de hierro coloidalmente disuelto en el agua de condensación de un reactor nuclear poniendo en contacto la misma con una resina de intercambio iónico de lecho mixto en la que la resina catiónica presenta una llamada morfología de núcleo/envuelta ("Core/Shell") y la resina aniónica se prepara a partir de polímeros en perlas en forma de gel con estructura de núcleo/envuelta ("Core/Shell").

25 El documento DE 43 38 851 A1 describe el procesamiento de aguas con contaminación ABC en agua potable mediante procedimientos de oxidación en húmedo combinados con un procedimiento de membrana. El uso de intercambiadores de iones de lecho mixto se enfatiza de forma especialmente efectiva para la separación de contaminaciones residuales de tipo A y C.

30 El documento DE 197 47 076 A1 da a conocer un procedimiento y un dispositivo para separar <sup>7</sup>Li o boro del circuito de refrigeración primario de una central eléctrica nuclear. Pero aquí se propone un lecho mixto de intercambiador de iones no para el enriquecimiento de radioisótopos, sino más bien para la preparación de la conductividad del medio mediante enriquecimiento con iones. El enriquecimiento de los intercambiadores de iones en el lecho mixto con radioisótopos y, por tanto, la eliminación de un medio como agua es bastante poco deseado en este procedimiento del documento DE 197 47 076 A1.

35 Por el documento US-A 5 308 876 se conoce un intercambiador de iones con una resina de intercambio catiónico regenerable (la forma H) y una resina de intercambio aniónico regenerable (la forma OH), que son adsorbentes poliméricos orgánicos particulados para adsorber y eliminar impurezas en suspensión que están presentes en cantidades traza en el agua que va a tratarse y están constituidas principalmente por óxidos metálicos. En el documento US-A 5 308 876 se enfatiza el uso de los intercambiadores de iones como lecho mixto para la eliminación del hierro acumulado como impureza como puede producirse en reactores nucleares.

40 Finalmente, en la EPRI Low Level Redwaste Conference en junio de 2005 de Terry Heller se presentó la acción de resinas de intercambio iónico macroporosas en la purificación de radionúclidos. Las resinas catiónicas de alto rendimiento presentadas a este respecto, así como las resinas aniónicas y los lechos mixtos altamente porosos, son o contienen sólo intercambiadores de iones heterodispersos.

45 Además, los folletos de productos recomiendan generalmente el uso de lechos mixtos para el procesamiento del condensado en centrales eléctricas convencionales. En [http://www.cwggmbh.de/produkte/ionenaustauscherharze/stark\\_kation.htm](http://www.cwggmbh.de/produkte/ionenaustauscherharze/stark_kation.htm) se propone, por ejemplo, Amberjet<sup>®</sup> 1500 H, un intercambiador de gel uniforme (monodisperso) para el uso en lechos mixtos para el procesamiento del condensado, entre otros, en centrales eléctricas. Pero Lanxess Deutschland GmbH también ofrece, por ejemplo, Lewatit<sup>®</sup> MonoPlus M 500 KR o Lewatit<sup>®</sup> MonoPlus S 100 KR para el procesamiento del condensado de plantas nucleares como "resinas nucleares" ("nuclear resins") (véase <http://www.tas.co.yu/pr01e.htm>).

50 Pero ahora es extraordinariamente deseable mantener baja la dosis de radiación a la que está expuesta el personal, por ejemplo, en una central eléctrica nuclear. Una gran parte de esta dosis de radiación es absorbida en la realización de revisiones, mantenimientos y procesos de reparación cuando se apaga la central eléctrica nuclear, exponiéndose el personal, entre otras cosas, a una radiación durante el trabajo en bombas, conducciones y

similares de un circuito de agua del reactor fuera del núcleo del reactor. El motivo para esto consiste en que los productos de corrosión radiactivos se depositan sobre las superficies de partículas del sistema fuera del propio núcleo. El  $^{60}\text{Co}$  es responsable de absolutamente la mayor parte de la radiación radiactiva que se origina de estos productos de corrosión. El  $^{60}\text{Co}$  tiene además un periodo de semidesintegración de 5,3 años, lo que significa que es prácticamente imposible reducir el nivel de radiación radiactiva de forma que el personal pueda realizar el trabajo sólo después de que el reactor haya estado apagado durante un cierto periodo de tiempo.

En el circuito de agua del reactor (circuito primario) y en el circuito de agua de alimentación, el agua produce la separación de pequeñas cantidades de material de distintas piezas con las que se pone en contacto. Una gran parte de estas piezas está constituida por acero inoxidable del que se disuelven hierro, níquel y pequeñas cantidades de cobalto en forma de iones y partículas. En plantas antiguas, en el circuito de agua del reactor y de alimentación están presentes piezas como, por ejemplo, válvulas que contienen cobalto que aumentan la cantidad del cobalto depositado. Los metales que así llegan al agua del reactor y al agua de alimentación se depositan como óxidos, la llamada "acumulación de impurezas" ("crud"), sobre superficies en el circuito. El recubrimiento de acumulación de impurezas ("crud") sobre las superficies está constituido por distintos tipos de óxidos metálicos y éstos están expuestos, ya que se encuentran, por ejemplo, sobre tubos de envainadura para combustible nuclear, a una fuerte radiación de neutrones. A este respecto, los átomos de metal en el revestimiento de acumulación de impurezas ("crud") se convierten en núclidos de los que una parte es radiactiva. Las partículas precipitan y los iones se separan del recubrimiento de acumulación de impurezas ("crud") radiactivo y de esta manera llegan al agua. A este respecto, las partículas y los iones son transportados junto con el agua del reactor a partes que se encuentran fuera del núcleo del reactor, llevando a estas partes material radiactivo. Las partículas radiactivas y los iones se depositan luego como recubrimiento de acumulación de impurezas ("crud") secundariamente depositado sobre superficies fuera del núcleo. Como consecuencia también se forma un recubrimiento de acumulación de impurezas ("crud") fuera del núcleo. Este recubrimiento de acumulación de impurezas ("crud") radiactivo y las sustancias radiactivas procedentes de numerosas fuentes conducen a un agua fuertemente cargada con radiactividad. Esto conduce además a que el personal esté expuesto a radiación radiactiva durante el mantenimiento y en trabajos de reparación.

Por tanto, en el medio que va a tratarse según la invención existen múltiples partículas radiactivas e iones distintos. Estas sustancias radiactivas denominadas en el posterior desarrollo radionúclidos pueden presentarse en forma coloidal, como aniones o cationes disueltos o en forma elemental.

Radionúclidos en el sentido de la presente invención es un término genérico para todos los núclidos que se diferencian de los núclidos estables por la radiactividad y que se convierten en núclidos estables mediante dado el caso múltiples transformaciones radiactivas. Pueden ser de origen natural (por ejemplo,  $^{40}\text{K}$  o los miembros de las 3 grandes series de desintegración) o generarse artificialmente mediante reacciones nucleares (por ejemplo, transuránicos).

Sin embargo, los lechos mixtos usados hasta la fecha en centrales eléctricas nucleares son con mucho incapaces de eliminar las sustancias radiactivas del agua. Evidentemente, el principio básico de los lechos mixtos que contienen un intercambiador de cationes y uno de aniones que eliminarán juntos cationes y aniones no puede eliminar suficientemente las distintas sustancias radiactivas presentes.

Por tanto, el principio básico de los lechos mixtos debe ampliarse por otra medida que conduzca a una reducción adicional de la radiactividad en el agua.

El objetivo de la presente invención fue eliminar lo más rápido y eficazmente posible los radionúclidos presentes en el circuito primario de una planta nuclear, preferiblemente de una central eléctrica nuclear, para reducir desde un principio o al menos reducir claramente la formación de núclidos secundarios o sus sustancias acompañantes como se ha descrito en el estado de la técnica anteriormente tratado, por ejemplo, la acumulación de impurezas ("crud") o distintos coloides y para poner a disposición por unidad de tiempo una cantidad suficientemente grande de agua purificada.

La solución de esta tarea y, por tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento para la adsorción de radionúclidos de medios, preferiblemente aguas o soluciones acuosas de plantas nucleares, preferiblemente centrales eléctricas nucleares, plantas de enriquecimiento nuclear, plantas de reprocesamiento nuclear, pero también instalaciones médicas, poniendo en contacto el agua o las soluciones acuosas que van a tratarse con un lecho mixto de un intercambiador de aniones en forma de gel heterodisperso o monodisperso del tipo I y un intercambiador de cationes en forma de gel heterodisperso o monodisperso, así como por lo menos una capa de cobertura dispuesta encima de un intercambiador de iones macroporoso monodisperso con un tamaño de partícula de 250 a 450  $\mu\text{m}$  y con un diámetro medio de perla inferior al del intercambiador de iones usado en el lecho mixto.

Sorprendentemente, la combinación de un lecho mixto con por lo menos una capa de cobertura dispuesta encima

- de un intercambiador de iones macroporoso monodisperso con un diámetro medio de perla inferior al del intercambiador de iones usado en el lecho mixto hace posible tan eficazmente la adsorción de radionúclidos a medida que se forman en la fisión nuclear que pueden prolongarse los intervalos de mantenimiento en centrales eléctricas nucleares. Además, se ha mostrado que intercambiadores de iones macroporosos monodispersos en combinación con un lecho mixto se agotan claramente menos rápido debido a efectos secundarios como deposiciones de acumulación de impurezas ("crud") o deposiciones de coloides, por lo que la efectividad de estos intercambiadores de iones se retiene durante tiempos claramente prolongados, lo que a su vez repercute positivamente sobre los intervalos de mantenimiento en plantas nucleares, especialmente en centrales eléctricas nucleares.
- 5 La combinación según la invención de un lecho mixto y por lo menos una capa de cobertura que va a disponerse encima con un intercambiador de iones macroporoso monodisperso con un diámetro medio de perla inferior al del intercambiador de iones usado en el lecho mixto puede usarse para este fin, más allá de plantas nucleares, en todos los sectores en los que se producen radionúclidos en medios, preferiblemente en soluciones acuosas.
- 10 Preferiblemente pueden usarse en la desintegración de materiales de partida radiactivos, por ejemplo, para la purificación de efluentes líquidos de minas de la obtención de bismuto o uranio, para la purificación de aguas en centrales eléctricas nucleares, plantas de reprocesamiento, enriquecimiento nuclear o instalaciones médicas, con especial preferencia para la purificación de las aguas en las llamadas piscinas de desactivación o de aguas o las llamadas "aguas pesadas" en circuitos primarios de centrales eléctricas nucleares o en sus circuitos de limpieza.
- 15 Sobre el lecho mixto se aplica según la invención por lo menos una capa de cobertura con un intercambiador de iones macroporoso monodisperso con un diámetro medio de perla inferior al de las perlas que van a usarse en el lecho mixto, preferiblemente dos, con especial preferencia se aplica una capa de cobertura, siendo el intercambiador de iones que va a usarse a este respecto preferiblemente una resina de quelato o un intercambiador de aniones, con especial preferencia un intercambiador de aniones fuertemente básico, un intercambiador de aniones medianamente básico, un intercambiador de aniones débilmente básico o una resina de quelato. Según la invención, estos intercambiadores de iones macroporosos monodispersos que van a usarse en la capa de cobertura tienen un diámetro medio de perla que es inferior al diámetro de perla de los intercambiadores de iones que van a usarse en el lecho mixto. El tamaño medio de partícula de los intercambiadores de iones monodispersos que van a usarse en la capa de cobertura asciende en general a 250 a 450  $\mu\text{m}$ , preferiblemente a 330 a 400  $\mu\text{m}$ .
- 20 Una planta llena de intercambiadores de iones que trabaja bajo condiciones económicas para la eliminación efectiva y rápida de sustancias radiactivas debe poder purificar por unidad de tiempo una cantidad de agua suficiente.
- 30 Por los lechos mixtos normalmente instalados en el circuito primario de una planta nuclear se filtran por hora 10 - 50 volúmenes de lecho, preferiblemente 20 a 30 volúmenes de lecho de agua radiactiva.
- 35 En el marco de los trabajos de la presente invención se ha mostrado que queda descartado el uso de perlas de intercambio de iones exclusivamente monodispersas en el lecho mixto y en la capa de cobertura con diámetros de perla en el intervalo 200 - 450  $\mu\text{m}$ , ya que si no la pérdida de presión en la columna es tan grande y el flujo de agua se limita tanto que ya no puede producirse la cantidad de agua purificada necesaria.
- 40 Por tanto, según la invención, los intercambiadores de iones monodispersos de la capa de cobertura y los intercambiadores de iones monodispersos o heterodispersos del lecho mixto no deben tener diámetros medios de perla demasiado pequeños. Cuanto más pequeño sea el diámetro medio de las perlas, mayor será la resistencia que se opone al agua que circula por la columna. La pérdida de presión del líquido aumenta al disminuir el diámetro medio de perla (véase [http://www.chemgapedia.de/vsengine/supplement/vsc/de/ch/10/heterogene\\_reaktoren/reaktoren/wirbelschicht\\_reaktoren/wirbelpunkt/wirbelpunkt.vscml/Fragment/baf0b0cdfc81163f23bf0efc6d863d3da1.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/supplement/vsc/de/ch/10/heterogene_reaktoren/reaktoren/wirbelschicht_reaktoren/wirbelpunkt/wirbelpunkt.vscml/Fragment/baf0b0cdfc81163f23bf0efc6d863d3da1.html) y Perry's Chemical Engineers Handbook, Robert H. Perry, Don W. Green, 7ª edición, 1997, editorial McGraw Hill, capítulo 6, páginas 38-40).
- 45 Además, la superficie total de las perlas aumenta al disminuir el diámetro de perla en un mismo volumen aparente.
- El tamaño medio de partícula de los intercambiadores de iones en forma de gel monodispersos que van a usarse preferiblemente según la invención en el lecho mixto asciende en general a 450 a 1250  $\mu\text{m}$ , preferiblemente a 500 a 850  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia a 550 a 700  $\mu\text{m}$ .
- 50 Debido a los conocimientos que se reunieron en el marco de los presentes trabajos para esta invención se pretende una relación de tamaños de partícula de los intercambiadores de iones entre la capa de cobertura y el lecho mixto en la relación 1-2,2: 1,01-3, preferiblemente 1-2,25: 1,5-2,95 o se usa en un dispositivo según la invención.
- Los lechos mixtos que van a instalarse en plantas nucleares según la invención se tratan preferiblemente en el

efluente con el agua radiactiva que va a purificarse. Después de terminar la carga, los intercambiadores de iones del lecho mixto se desmontan y se almacenan en vertederos especialmente desarrollados para esto.

La preparación de intercambiadores de iones monodispersos es en principio conocida para el experto. Además del fraccionamiento de intercambiadores de iones heterodispersos mediante tamizado se distinguen esencialmente dos procedimientos de preparación directa, concretamente la pulverización a chorro o inyección y el procedimiento de Seed-Feed (procedimiento de alimentación de semillas) en la preparación de los precursores, los polímeros en perlas monodispersos. En el caso del procedimiento de Seed-Feed (procedimiento de alimentación de semillas) se usa una alimentación monodispersa que, por una parte, puede generarse, por ejemplo, mediante tamizado o mediante inyección. Según la invención, para el uso en la capa de cobertura se prefieren los intercambiadores de iones monodispersos preparados según el procedimiento de pulverización a chorro. Pero esto también es aplicable a intercambiadores de cationes o intercambiadores de aniones en forma de gel monodispersos que van a usarse en el lecho mixto.

A diferencia de la distribución de tamaños de partícula heterodispersa conocida por el estado de la técnica, en la presente solicitud se designan monodispersas a las distribuciones de tamaños de partícula en las que al menos el 75 % en volumen, preferiblemente al menos el 85 % en volumen, con especial preferencia al menos el 90 % en volumen, de las partículas poseen un diámetro que se encuentra en el intervalo con la amplitud de +/- 10 % del diámetro medio alrededor del diámetro medio.

Por ejemplo, en un polímero en perlas con un diámetro medio de 0,5 mm, al menos el 75 % en volumen, preferiblemente al menos el 85 % en volumen, con especial preferencia al menos el 90 % en volumen se encuentran en un intervalo de tamaño entre 0,45 mm y 0,55 mm, en el caso de una sustancia con diámetro medio de 0,7 mm se encuentran al menos el 75 % en volumen, preferiblemente al menos el 85 % en volumen, con especial preferencia al menos el 90 % en volumen, en un intervalo de tamaño entre 0,77 mm y 0,63 mm.

El polímero en perlas monodisperso, el precursor del intercambiador de iones, puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar gotas de monómero monodispersas dado el caso encapsuladas constituidas por un compuesto monovinilaromático, un compuesto polivinilaromático, así como un iniciador o mezcla de iniciadores y dado el caso un porógeno en suspensión acuosa. Para obtener polímeros en perlas macroporosos para la preparación de intercambiadores de iones macroporosos es absolutamente necesaria la presencia del porógeno. En una forma de realización preferida de la presente invención, para la síntesis de polímeros en perlas macroporosos monodispersos se usan gotitas de monómero microencapsuladas. Para el experto son conocidos por el estado de la técnica los distintos procedimientos de preparación de polímeros en perlas monodispersos tanto según el principio de inyección como también según el principio de alimentación de semillas ("Seed-Feed"). En este punto se remite a los documentos US-A 4 444 961, EP-A 0 046 535, US-A 4 419 245 y WO 93/12167.

La propiedad macroporosa ya se confiere al intercambiador de aniones o de quelatos que va a usarse en la capa de cobertura en la síntesis de sus precursores, los polímeros en perlas. Por eso la adición del llamado porógeno es aquí absolutamente necesaria. La relación de intercambiadores de iones y su estructura macroporosa se describe en los documentos DBP 1045102 (1957); DBP 1113570 (1957). Como porógeno para la preparación de los polímeros en perlas según la invención son sobre todo adecuadas sustancias orgánicas que se disuelven en monómeros, pero disuelven o hinchan malamente el polímero. Se usan preferiblemente hidrocarburos alifáticos, con especial preferencia octano, isooctano, decano, isododecano, así como alcoholes con 4 a 10 átomos de carbono, especialmente butanol, hexanol u octanol. Los intercambiadores de aniones o de quelatos que van a usarse en la capa de cobertura siempre presentan según la invención una estructura macroporosa. El término "macroporoso" es conocido para el experto. Los detalles se describen, por ejemplo, en J.R. Millar y col. J. Chem. Soc, 1963, 218. Los intercambiadores de iones macroporosos de la capa de cobertura que van a usarse según la invención poseen un volumen de poros determinado mediante porosimetría de mercurio de 0,1 a 2,2 ml/g, preferiblemente de 0,4 a 1,8 ml/g.

La funcionalización de los polímeros en perlas que pueden obtenerse según el estado de la técnica dando resinas de quelato macroporosas monodispersas para la capa de cobertura también es sustancialmente conocida para el experto por el estado de la técnica. Así, por ejemplo, el documento EP-A 1 078 690 describe un procedimiento para la preparación de intercambiadores de iones monodispersos con grupos funcionales quelantes según el llamado procedimiento de ftalimida

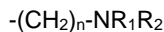
a) haciendo reaccionar gotitas de monómero de al menos un compuesto monovinilaromático y al menos un compuesto polivinilaromático, así como un porógeno y un iniciador o una combinación de iniciadores, dando un polímero en perlas reticulado monodisperso,

b) amidometilando este polímero en perlas reticulado monodisperso con derivados de ftalimida,

c) haciendo reaccionar el polímero en perlas amidometilado dando polímero en perlas aminometilado y

d) haciendo reaccionar el polímero en perlas aminometilado dando intercambiadores de iones con grupos quelantes.

5 Los intercambiadores de quelatos macroporosos monodispersos que van a prepararse según el documento EP-A 1 078 690 llevan los grupos quelantes que se forman durante la etapa de procedimiento d)



en la que

R<sub>1</sub> representa hidrógeno o un resto CH<sub>2</sub>-COOH o CH<sub>2</sub> P(O)(OH)<sub>2</sub>

R<sub>2</sub> representa un resto CH<sub>2</sub>COOH o CH<sub>2</sub>P(O)(OH)<sub>2</sub> y

10 n representa un número entero entre 1 y 4.

En el posterior desarrollo de esta solicitud, resinas de quelatos de este tipo se denominan resinas con grupos ácido iminodiacético o con grupos ácido aminometilfosfónico.

15 Alternativamente, resinas de quelato macroporosas monodispersas también pueden prepararse con el fin del uso en la capa de cobertura según el procedimiento de clorometilación según el documento US-A 4 444 961. A este respecto, se aminan polímeros haloalquilados y el polímero aminado se hace reaccionar con ácido cloroacético dando resinas de quelato del tipo ácido iminodiacético. De esta manera también se obtienen resinas de quelato macroporosas monodispersas con grupos ácido iminodiacético. Las resinas de quelato con grupos ácido iminodiacético también pueden obtenerse mediante reacción de polímeros en perlas clorometilados con ácido iminodiacético.

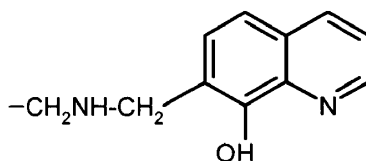
20 Además, el intercambiador de quelatos que va a usarse en la capa de cobertura también puede presentar alternativamente grupos tiourea. La síntesis de intercambiadores de quelatos macroporosos monodispersos con grupos tiourea es conocida para el experto por el documento US-A 6 329 435, haciéndose reaccionar polímeros en perlas monodispersos aminometilados con tiourea. Mediante la reacción de polímeros en perlas monodispersos clorometilados con tiourea también pueden obtenerse intercambiadores de quelatos monodispersos con grupos tiourea.

Los intercambiadores de quelatos macroporosos monodispersos con grupos SH (grupos mercapto) también son adecuados en el marco de la presente invención para la adsorción de radionúclidos en la capa de cobertura. Estas resinas son accesibles de una manera sencilla mediante hidrólisis de los últimos intercambiadores de quelatos con grupos tiourea mencionados.

30 Pero según la invención también pueden usarse intercambiadores de quelatos macroporosos monodispersos con grupos ácidos adicionales para la adsorción de radionúclidos en la capa de cobertura sobre un lecho mixto. El documento WO 2005/049190 describe la síntesis de resinas de quelato monodispersas que contienen tanto grupos carboxilo como también grupos  $-(\text{CH}_2)_m\text{NR}_1\text{R}_2$  haciendo reaccionar gotitas de monómero de una mezcla de un compuesto monovinilaromático, un compuesto polivinilaromático, un compuesto de (met)acrilo, un iniciador o una combinación de iniciadores, así como dado el caso un porógeno, dando un polímero en perlas reticulado, el polímero en perlas obtenido se funcionaliza con grupos quelantes y en esta etapa los compuestos de (met)acrilo copolimerizados reaccionan dando grupos ácido (met)acrílico en los que

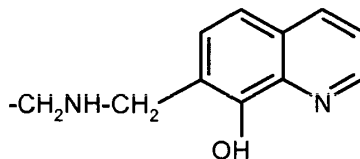
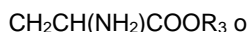
m representa un número entero de 1 a 4,

40 R<sub>1</sub> representa hidrógeno o un resto CH<sub>2</sub>-COOR<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>P(O)(OR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>-S-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOR<sub>3</sub> o



o sus derivados o C=S(NH<sub>2</sub>),

R<sub>2</sub> representa un resto CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>P(O)(OR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>-S-alquilo C<sub>1</sub>C<sub>4</sub> o -CH<sub>2</sub>-S-



o sus derivados o  $\text{C}=\text{S}(\text{NH}_2)$  y

$\text{R}_3$  representa H o Na o K.

- 5 También pueden usarse resinas de quelato macroporosas monodispersas con grupos picolilamino conocidas por el documento DE-A 10 2006 00 49 53 para la adsorción de radionúclidos en una capa de cobertura sobre un lecho mixto. Éstas pueden obtenerse mediante
- 10 a) Preparación de un polímero en perlas macroporoso monodisperso a base de estireno, divinilbenceno y etilestireno según el estado de la técnica anteriormente descrito o mediante inyección o mediante un proceso de Seed-Feed (“alimentación de semillas”),
- b) Amidometilación de este polímero en perlas macroporoso monodisperso,
- c) Conversión de la función del polímero en perlas amidometilado en medio alcalino dando el polímero en perlas aminometilado y
- 15 d) Funcionalización con clorhidrato de cloruro de picolilo dando intercambiadores de quelatos monodispersos deseados con grupos picolilamino.

La preparación de intercambiadores de aniones fuertemente básicos macroporosos monodispersos también es conocida para el experto. Estos intercambiadores de aniones pueden prepararse mediante amidometilación de polímeros de estireno macroporosos monodispersos reticulados con posterior cuaternización del aminometilato obtenido. Otra ruta de síntesis para intercambiadores de aniones fuertemente básicos macroporosos monodispersos es la clorometilación de los polímeros en perlas mencionados con posterior aminación, por ejemplo, con trimetilamina o dimetilaminoetanol. Los intercambiadores de aniones fuertemente básicos macroporosos monodispersos preferidos según la invención pueden obtenerse según el procedimiento descrito en el documento EP-A 1 078 688.

25 Los intercambiadores de aniones débilmente básicos macroporosos monodispersos pueden obtenerse mediante alquilación del aminometilato anteriormente ya descrito. Los intercambiadores de aniones débilmente básicos macroporosos monodispersos pueden convertirse mediante alquilación parcial en intercambiadores de aniones medianamente básicos macroporosos monodispersos. La preparación de estos tipos de intercambiadores de aniones también se ha descrito en el documento EP-A 1 078 688.

30 Los intercambiadores de aniones débilmente básicos o fuertemente básicos macroporosos monodispersos de tipo acrilato también son adecuados para el uso según la invención en la capa de cobertura sobre un lecho mixto. Su preparación puede realizarse, por ejemplo, según el documento EP-A 1 323 473.

35 Pero los polímeros en perlas monodispersos también pueden convertirse en perlas de intercambiadores de aniones con el procedimiento conocido en el mundo profesional para la conversión de polímeros de adición reticulados de monómeros mono y polietilénicamente insaturados. En la preparación de resinas débilmente básicas a partir de perlas de copolímeros poli(vinilaromáticas), como perlas de poliestireno reticuladas, las perlas se haloalquilan ventajosamente, preferiblemente se halometilan, mejor se clorometilan, y los grupos de intercambio activos para iones se añaden a continuación al copolímero haloalquilado. Los procedimientos para la haloalquilación de los copolímeros de adición reticulados y los agentes haloalquilantes que participan en este procedimiento son conocidos en la técnica a la que se hace referencia para los fines de esta invención: documento US-A 4 444 961 e

40 “Ion Exchange” de F. Helfferich, publicado en 1962 de McGraw-Hill Book Company, N.Y. Normalmente, la reacción de haloalquilación consiste en el hinchamiento del copolímero de adición reticulado con un agente haloalquilante, preferiblemente éter bromometilmetílico, éter clorometilmetílico o una mezcla de formaldehído y ácido clorhídrico, lo mejor éter clorometilmetílico, y la posterior reacción del copolímero y del agente haloalquilante en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts como cloruro de cinc, cloruro de hierro o cloruro de aluminio.

45 En general, los intercambiadores de iones macroporosos monodispersos de perlas haloalquiladas se preparan poniendo en contacto estas perlas con un compuesto que se hace reaccionar con el halógeno del grupo haloalquilo

5 y que en la reacción forma un grupo de intercambio iónico activo. Aquellos procedimientos y compuestos para preparar a partir de ellos resinas de intercambio iónico, es decir, resinas débilmente básicas e intercambiadores de aniones fuertemente básicos macroporosos monodispersos, son conocidos por el documento US-A 4 444 961. Normalmente se prepara una resina de intercambiador de aniones débilmente básica macroporosa monodispersa poniendo en contacto el copolímero haloalquilado con amoniaco, una amina primaria o una amina secundaria. A las aminas primarias o secundarias representativas pertenecen metilamina, etilamina, butilamina, ciclohexilamina, dimetilamina, dietilamina y similares. Las resinas de intercambio iónico fuertemente básicas macroporosas monodispersas se preparan mediante el uso de aminas terciarias como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, dimetilisopropanolamina, etilmetilpropilamina o agentes de aminación similares.

10 La aminación incluye en general el calentamiento de una mezcla de las perlas de copolímeros haloalquilados y al menos una cantidad estequiométrica del agente de aminación, es decir, amoniaco o amina, a reflujo a una temperatura que es suficiente para hacer reaccionar el agente de aminación con el átomo de halógeno que se encuentra en el átomo de carbono en la posición alfa con respecto al núcleo aromático del polímero. Es ventajoso que dado el caso se use un agente de hinchamiento como agua, etanol, metanol, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, dimetoximetileno o combinaciones de los mismos. La aminación se realiza normalmente bajo condiciones tales que distribuyan homogéneamente los sitios de intercambio de aniones en la perla completa. Una aminación sustancialmente completa se obtiene en general en el transcurso de aproximadamente 2 a aproximadamente 24 horas a una temperatura de reacción entre 25 y aproximadamente 150 °C.

20 Otros procedimientos para la adición de otros tipos de grupos de intercambio de aniones, como grupos fosfonio, a perlas de copolímeros se describen, por ejemplo, en el documento US-A 5 449 462.

25 Como la cantidad de reticulante, preferiblemente divinilbenceno, que se usa en la preparación de las perlas con estructura de núcleo y envuelta cambia en función del radio de la estructura debido al procedimiento usado para la preparación de las perlas, se usa un procedimiento para expresar el grado de reticulación que refleja este hecho. En el caso de las perlas de copolímeros no funcionalizadas puede usarse una prueba de hinchamiento con tolueno para determinar la densidad de reticulación "efectiva" como se especifica, por ejemplo, en el Ejemplo 1 del documento US RE 34.112.

30 Debido a que los intercambiadores de iones macroporosos monodispersos que van a usarse en la capa de cobertura son extraordinariamente tenaces y resistentes a la rotura, la generación de "proporciones de finos" se mantiene a una cantidad mínima, lo que mejora aún más el rendimiento y la vida útil de la capa de cobertura y, por tanto, de la unidad completa de lecho mixto y capa de cobertura. Los procedimientos estándar para tamizar la resina para eliminar todas las proporciones de finos generadas en el transporte y la manipulación de la resina pueden usarse naturalmente en el primer llenado de la planta para maximizar el rendimiento de la combinación de lecho mixto y capa de cobertura según la invención.

35 El propio lecho mixto contiene intercambiadores de aniones en forma de gel monodispersos o heterodispersos del tipo I e intercambiadores de cationes en forma de gel heterodispersos o monodispersos. Por otra parte, en el lecho mixto se usan preferiblemente intercambiadores de aniones en forma de gel monodispersos del tipo I e intercambiadores de cationes en forma de gel monodispersos. La propiedad de presentar forma de gel se obtiene omitiendo el porógeno en el procedimiento ya antes descrito con respecto a la capa de cobertura para la preparación de intercambiadores de aniones. La designación resina de tipo I designa generalmente intercambiadores de aniones fuertemente básicos con grupos trimetilamonio cuaternarios (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 13, página 302). Su preparación se realiza como ya se ha descrito anteriormente, por ejemplo, según los procedimientos del documento EP-A 10 78 688. Los intercambiadores de aniones en forma de gel que van a usarse en el lecho mixto presentan preferiblemente un grado de reticulación de 4 a 10, con especial preferencia de 5 a 7. Por grado de reticulación se entiende la proporción de reticulante que va a usarse en la síntesis, preferiblemente divinilbenceno, con respecto a la base de polímero, preferiblemente estireno. Según la invención, para el lecho mixto es especialmente adecuado el intercambiador de aniones en forma de gel comercializado por Lanxess Deutschland GmbH Lewatit® MonoPlus M 800 KR.

Los intercambiadores de cationes en forma de gel que van a usarse en el lecho mixto según la invención también se obtienen según procedimientos conocidos omitiendo el uso de porógeno.

50 La preparación de intercambiadores de cationes fuertemente ácidos en forma de gel heterodispersos se describe, por ejemplo, en R. Kunin, Ion Exchange Resins, Robert E. Krieger, Publishing Company, Huntington, 1972, página 73 y siguientes, y en el documento US-A 6 646 017.

La preparación de intercambiadores de cationes fuertemente ácidos en forma de gel monodispersos se describe en los documentos EP-A 0 046 535 y EP-A 1 222 960.



Los intercambiadores de cationes en forma de gel que van a usarse en el lecho mixto presentan preferiblemente un grado de reticulación de 6 a 16, con especial preferencia de 8 a 12. Por grado de reticulación se entiende la proporción de reticulante que va a usarse en la síntesis, preferiblemente divinilbenceno, con respecto a la base de polímero, preferiblemente estireno. Según la invención, para el lecho mixto es especialmente adecuado el intercambiador de cationes en forma de gel comercializado por Lanxess Deutschland GmbH Lewatit® S 200 KR.

Con la combinación de por lo menos una capa de cobertura de un intercambiador de aniones macroporoso monodisperso o resina de quelato con un diámetro medio de perla inferior al de las perlas que van a usarse en el lecho mixto y un lecho mixto de un intercambiador de aniones en forma de gel y un intercambiador de cationes en forma de gel es posible adsorber eficazmente radionúclidos, especialmente que se producen en plantas nucleares, de sus medios, preferiblemente de sus soluciones acuosas.

Radionúclidos es un término genérico para todos los núclidos que se diferencian de los núclidos estables por la radiactividad y que se convierten en núclidos estables mediante dado el caso múltiples transformaciones radiactivas. Pueden ser de origen natural (por ejemplo,  $^{40}\text{K}$  o los miembros de las 3 grandes series de desintegración) o generarse artificialmente mediante reacciones nucleares (por ejemplo, transuránicos).

Radionúclidos naturales importantes son, por ejemplo,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{220}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ . Se desintegran con la emisión de partículas  $\alpha$  o  $\beta$ ; como fenómeno secundario frecuentemente se emiten (por ejemplo, en el caso de  $^{226}\text{Ra}$ ) cuantos  $\gamma$  cuya energía también asciende a varios MeV o keV. Para la aplicación de los intercambiadores de iones macroporosos monodispersos son esencialmente importantes los radionúclidos artificialmente generados que se forman, por ejemplo, en plantas nucleares. Radionúclidos que no son de vida corta aparecen en la fisión nuclear del uranio en reactores cuando se procesan elementos de combustión usados, por ejemplo, según el procedimiento de Purex. A los productos de fisión más importantes pertenecen  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$  que, por su parte, son a su vez núclidos madre de otros productos hijo formados principalmente por desintegración beta.

Debido a la reacción nuclear, en el reactor nuclear se forman otros radionúclidos (a partir de núclidos del entorno) como, por ejemplo,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{187}\text{W}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{110}\text{Ag}$ ,  $^{197}\text{Au}$  o  $^{198}\text{Au}$ .

Todos los radionúclidos mencionados pueden aislarse mediante el dispositivo según la invención de medios, preferiblemente de sus soluciones, de aguas o de sus soluciones acuosas.

Pero además también pueden adsorberse radionúclidos de vida corta que se usan especialmente en la medicina con el dispositivo según la invención, preferiblemente  $^{131}\text{In}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{197}\text{Hg}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{131}\text{I}$  a  $^{142}\text{I}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ .

Por consiguiente, la presente invención también se refiere al uso de la combinación de un lecho mixto con una capa de cobertura de intercambiador de iones macroporoso monodisperso con un diámetro medio de perla inferior al de las perlas que van a usarse en el lecho mixto para la adsorción de radionúclidos a partir de sus soluciones, preferiblemente aguas o sus soluciones acuosas, preferiblemente de  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{220}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{110}\text{Ag}$ ,  $^{131}\text{In}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{187}\text{W}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{197}\text{Hg}$ ,  $^{131}\text{I}$  a  $^{142}\text{I}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{24}\text{Na}$ .

Cuanto mayor sea el diámetro de los intercambiadores de iones macroporosos monodispersos en la capa de cobertura, más pequeño será el número de perlas monodispersas en total por  $\text{m}^3$  de intercambiador de iones dentro de la capa de cobertura. Cuanto más pequeñas sean las perlas, más perlas estarán presentes en un  $\text{m}^3$  de intercambiador de iones. A esto está ligado el hecho de que la superficie total de todas las perlas que están presentes en un  $\text{m}^3$  de intercambiador de iones aumenta al disminuir el diámetro de perla. Esto también es aplicable al uso de intercambiadores de aniones o intercambiadores de cationes en forma de gel monodispersos en el lecho mixto.

En el marco de la presente invención se ha mostrado que para la adsorción de radionúclidos de líquidos es conveniente que la superficie total de todas las perlas sobre las que se realiza la adsorción sea lo más grande posible. Esto es especialmente válido para la capa de cobertura y se garantiza de la mejor forma con intercambiadores de iones macroporosos monodispersos de pequeño diámetro de perla ya que, debido a la monodispersidad, las vías de difusión de los radionúclidos en las perlas son igual de largas y además se aumenta la superficie total debido a perlas de diámetro pequeño. Debido a la macroporosidad del intercambiador de iones en la capa de cobertura se fomenta la adsorción de radionúclidos según la invención.

En el marco de la presente invención se encontró que la reducción técnica y económicamente lógica del diámetro medio de intercambiadores de iones monodispersos para obtener una superficie de perlas lo más grande posible está limitada por el hecho de que la pérdida de presión de la corriente de líquido aumenta claramente al fluir por las columnas rellenas de perlas de intercambiadores de iones monodispersos al disminuir el diámetro medio de perla.

Si las perlas de intercambiadores de iones monodispersos se encuentran en el lecho mixto con un diámetro medio de perla de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , en el marco de los trabajos para la presente invención se ha mostrado que la pérdida de presión que se produce en la filtración a través del líquido ya puede ser tan alta que por unidad de tiempo sólo pueda purificarse una cantidad parcial del agua radiactiva formada.

5 Una planta según la invención que trabaja bajo condiciones económicas y está llena de intercambiadores de iones para el procesamiento de aguas radiactivas debe poder purificar por unidad de tiempo una cantidad suficiente de agua. Según la invención, este problema se resuelve mediante la capa de cobertura con intercambiadores de iones monodispersos con un diámetro medio de perla inferior al de las perlas del lecho mixto, siendo el diámetro medio de perla tan grande que el flujo continuo del agua radiactiva sólo sea moderadamente impedido – menor pérdida de presión.

10 Si se produce una “ruptura”, los intercambiadores de iones pueden normalmente reactivarse en el lecho mixto varias veces mediante agitación del lecho. Debido al delicado sitio de uso, el lecho de intercambiador de iones normalmente no se regenera en el sentido de intercambiadores de iones normales, es decir, mediante el uso de ácidos y bases fuertes. En su lugar, la resina agotada con los radionúclidos capturados y sustancias radiactivas eventualmente adicionales normalmente se solidifica, se recoge y se evacúa como otro residuo ligeramente contaminante de reactores de centrales eléctricas nucleares.

15 Los líquidos que salen del dispositivo según la invención de lecho mixto y de la capa de cobertura agotados en radionúclidos pueden monitorizarse con equipos estándar tales como instrumentos de medición para centelleo débil y procedimientos de análisis específicos para radionúclidos para observar cuándo se produce una ruptura para poder realizar en ese momento las etapas necesarias, para reactivar el lecho mixto o para recoger la resina usada y evacuarla.

20 Pero la presente solicitud también se refiere a un dispositivo para la adsorción de radionúclidos de medios, preferiblemente aguas o soluciones acuosas que se forman, por ejemplo, en plantas nucleares, preferiblemente centrales eléctricas nucleares, poniendo en contacto el medio que va a tratarse, preferiblemente agua o soluciones acuosas, con un lecho mixto que adicionalmente está provisto de por lo menos una capa de cobertura de un intercambiador de iones macroporoso monodisperso con un diámetro medio de perla inferior al del intercambiador de iones usado en el lecho mixto. En la **Fig. I** se representa un dispositivo según el estado de la técnica en el que **a** representa la alimentación al lecho mixto y **b** representa la salida del lecho mixto. **M** representa el lecho mixto. En la **Fig. II** se representa un dispositivo según la invención en el que **a**, **b** y **M** tienen los mismos significados anteriormente mencionados y **C** representa una capa de cobertura de un intercambiador de iones macroporoso monodisperso con un diámetro medio de perla inferior al del intercambiador de iones usado en el lecho mixto. En la **Fig. III** se representa un dispositivo según la invención con dos capas de cobertura **C** y **D** sobre el lecho mixto **M** y **a** y **b** tienen los mismos significados que se han descrito anteriormente. Los intercambiadores de iones macroporosos monodispersos usados en las capas de cobertura **C** y **D** también presentan respectivamente un diámetro medio de perla inferior al del intercambiador de iones usado en el lecho mixto.

#### Procedimientos de análisis:

##### Número de perlas perfectas después de la fabricación

Se observan 100 perlas bajo el microscopio. Se determina el número de perlas que llevan fisuras o muestran fragmentaciones. El número de perlas perfectas resulta de la diferencia entre el número de perlas dañadas y 100.

##### 40 Capacidad aprovechable de intercambiadores de aniones fuertemente básicos

Se cargan 1000 ml de intercambiador de aniones en la forma de cloruro, es decir, el átomo de nitrógeno lleva como contraión cloruro, en una columna de vidrio. Se filtran 2500 ml de solución de sosa cáustica del 4 % en peso por la resina en 1 hora. A continuación se descationa con 2 litros, es decir, se lava con agua descationada. Luego se filtra agua con una dureza aniónica total de 25 grados alemanes de dureza por la resina con una velocidad de 10 litros por hora. En el eluato se analizan la dureza, así como la cantidad residual de ácido silícico. La carga se finaliza a un contenido de ácido silícico residual de  $\geq 0,1 \text{ mg/l}$ .

50 A partir de la cantidad de agua que se filtra por la resina, la dureza aniónica total del agua filtrada a través, así como la cantidad de resina instalada, se determina cuántos gramos de CaO son capturados por litro de resina. La cantidad en gramos de CaO representa la capacidad aprovechable de la resina en la unidad de gramos de CaO por litro de intercambiador de aniones.

##### Determinación de la cantidad de grupos aminometilo básicos en el polímero en perlas de poliestireno reticulado aminometilado

Se agitan 100 ml del polímero en perlas aminometilado en el volúmetro de apisonado y a continuación se aclaran con agua desmineralizada en una columna de vidrio. En 1 hora y 40 minutos se filtran a través 1000 ml de solución de sosa cáustica del 2 % en peso. A continuación se filtra a través agua desmineralizada hasta que 100 ml de eluato mezclado con fenoltaleína tengan un consumo de ácido clorhídrico 0,1 N (0,1 normal) de cómo máximo 0,05 ml.

50 ml de esta resina se mezclan en un vaso de precipitados con 50 ml de agua desmineralizada y 100 ml de ácido clorhídrico 1 N. La suspensión se agita 30 minutos y a continuación se carga en una columna de vidrio. El líquido se deja escapar. Se filtran otros 100 ml de ácido clorhídrico 1 N por la resina en 20 minutos. A continuación se filtran a través 200 ml de metanol. Todos los eluatos se recogen y reúnen y se valoran con solución de sosa cáustica 1 N frente a naranja de metilo.

La cantidad de grupos aminometilo en 1 litro de resina aminometilada se calcula según la siguiente fórmula:  $(200 - V) \cdot 20 = \text{moles de grupos aminometilo por litro de resina}$

#### **Determinación de la cantidad de grupos fuerte y débilmente básicos en intercambiadores de aniones**

Se cargan 100 ml de intercambiador de aniones en una columna en 1 hora y 40 minutos con 1000 ml de solución de sosa cáustica del 2 % en peso. A continuación, la resina se lava con agua desmineralizada para la eliminación del exceso de solución de sosa cáustica.

#### **Determinación del índice de NaCl**

Se añaden 50 ml del intercambiador en forma de base libre y lavado hasta un valor neutro a una columna y se carga con 950 ml de solución de cloruro sódico del 2,5 % en peso. El efluente se recoge, se completa hasta 1 litro con agua desmineralizada y de éstos 50 ml se lavan con ácido clorhídrico 0,1 N (= ácido clorhídrico 0,1 normal).

$$\text{ml consumidos de ácido clorhídrico } 0,1 \text{ N} \times 4 / 100 = \text{NaCl} - \text{n}^\circ \text{ de moles / l de resina}$$

#### **Determinación del índice de NaNO<sub>3</sub>**

Luego se filtran a través 950 ml de solución de nitrato sódico del 2,5 % en peso. El efluente se completa hasta 1000 ml con agua desmineralizada. De éstos se toma una alícuota - 10 ml - y se analiza para su contenido de cloruro mediante valoración con solución de nitrato de mercurio.

$$\text{ml consumidos de Hg(NO}_3\text{)} - \text{solución} \times \text{factor} / 17,75 = \text{NaNO}_3 - \text{n}^\circ \text{ de moles / l de resina}$$

#### **Determinación del índice de HCl**

La resina se lava con agua desmineralizada y se enjuaga en un vaso de precipitados. Se mezcla con 100 ml de ácido clorhídrico 1 N y se deja reposar durante 30 minutos. La suspensión total se aclara en una columna de vidrio. Se filtran otros 100 ml de ácido clorhídrico por la resina. La resina se lava con metanol. El efluente se completa hasta 1000 ml con agua desmineralizada. De éstos se valoran aproximadamente 50 ml con solución de sosa cáustica 1 N.

$$(20 - \text{ml consumidos de sosa cáustica } 1 \text{ N}) / 5 = \text{HCl} - \text{n}^\circ \text{ de moles / l de resina}$$

La cantidad de grupos fuertemente básicos es igual a la suma del índice de NaNO<sub>3</sub> y el índice de HCl.

La cantidad de grupos débilmente básicos es igual al índice de HCl.

#### **Coefficiente de uniformidad**

Cociente de los tamaños de perlas a los que el 60 ó el 10 por ciento en masa caen a través de un tamiz.

#### **Diámetro medio de perla**

Diámetro de perla al que el 50 % de las perlas son mayores o menores.

#### **Determinación de la cantidad de grupos quelantes – capacidad total (CT) de la resina**

Se cargan 100 ml de intercambiador en una columna de filtración y se eluyen con ácido clorhídrico del 3 % en peso en 1,5 horas. Luego se lava con agua desmineralizada hasta que el efluente es neutro.

Se cargan 50 ml de intercambiador de iones regenerado en una columna con solución de sosa cáustica 0,1 N (=solución de sosa cáustica 0,1 normal). El eluyente se recoge en matraces aforados de 250 ml y la cantidad total

se valora frente a naranja de metilo con ácido clorhídrico 1 N.

Se añade más cantidad hasta que 250 ml de efluente tengan un consumo de 24,5-25 ml de ácido clorhídrico 1 N. Después de terminar la prueba se determina el volumen de intercambiador en forma de Na.

$$\text{Capacidad total (CT)} = (X \cdot 25 - \Sigma V) \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ en moles / l de intercambiador}$$

5 X = número de las fracciones de efluente

$\Sigma V$  = consumo total en ml de ácido clorhídrico 1 N en la valoración de los efluentes.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

10 **Preparación de una resina de quelato monodispersa macroporosa con grupos ácido iminodiacético con un diámetro medio de perla de 345  $\mu\text{m}$**

1a) Preparación del polímero en perlas macroporoso monodisperso a base de estireno, divinilbenceno y etilestireno

15 En un reactor de vidrio de 10 l se dispusieron 3000 g de agua desmineralizada y se añadió y se mezcló una solución de 10 g de gelatina, 16 g de hidrogenofosfato de sodio dodecahidratado y 0,73 g de resorcinol en 320 g de agua desionizada. La mezcla se acondicionó térmicamente a 25 °C. Con agitación se añadió a continuación una  
20 mezcla de 3200 g de gotitas de monómero microencapsuladas con una estrecha distribución de tamaños de partícula del 3,6 % en peso de divinilbenceno y del 0,9 % en peso de etilestireno (usado como mezcla de isómeros habitual en el comercio de divinilbenceno y etilestireno con el 80 % de divinilbenceno), del 0,5 % en peso de peróxido de dibenzoílo, del 56,2 % en peso de estireno y del 38,8 % en peso de isododecano (mezcla isomérica industrial con alta proporción de pentametilheptano), estando constituidas las microcápsulas por un coacervado  
complejo curado con formaldehído de gelatina y un copolímero de acrilamida y ácido acrílico, y se añadieron 3200 g de fase acuosa con un valor de pH de 12. El tamaño medio de partícula de las gotitas de monómero ascendió a 260  $\mu\text{m}$ .

25 El lote se polimerizó hasta completarlo, agitando y aumentando la temperatura según un programa de temperatura que empezó a 25 °C y terminó a 95 °C. El lote se enfrió, se lavó sobre un tamiz de 32  $\mu\text{m}$  y a continuación se secó a vacío a 80 °C. Se obtuvieron 1893 g de un polímero esférico con un tamaño medio de partícula de 250  $\mu\text{m}$ , distribución estrecha de tamaños de partícula y superficie lisa.

El polímero tenía un aspecto terroso blanco y presentaba una densidad aparente de aproximadamente 350 g/l.

1b) Preparación del polímero en perlas amidometilado

30 A temperatura ambiente se dispusieron 1596 g de dicloroetano, 470 g de ftalimida y 337 g de formalina al 29,1 % en peso. El valor de pH de la suspensión se ajustó con solución de sosa cáustica a 5,5 a 6. A continuación, el agua se eliminó por destilación. Luego se dosificaron 34,5 g de ácido sulfúrico. El agua formada se eliminó por destilación. El lote se enfrió. A 30 °C se dosificaron 126 g de óleum al 65 % y a continuación 424 g de polímero en perlas monodisperso preparado según la etapa de procedimiento 1a). La suspensión se calentó a 70 °C y se agitó otras 6  
35 horas a esta temperatura. El caldo de reacción se extrajo, se dosificó agua desmineralizada y las cantidades residuales de dicloroetano se eliminaron por destilación.

Rendimiento de polímero en perlas amidometilado: 1800 ml

Composición por análisis elemental:

Carbono: 78,5 % en peso;

Hidrógeno: 5,2 % en peso;

Nitrógeno: 4,8 % en peso;

Resto: Oxígeno

1c) Preparación del polímero en perlas aminometilado

5 A 1785 ml de polímero en perlas amidometilado se dosificaron 478 g de solución de sosa cáustica al 50 % en peso y 1655 ml de agua desmineralizada a temperatura ambiente. La suspensión se calentó a 180 °C y se agitó 6 horas a esta temperatura.

El polímero en perlas obtenido se lavó con agua desmineralizada.

Rendimiento del polímero en perlas aminometilado: 1530 ml

Composición por análisis elemental:

Carbono: 82,9 % en peso

Nitrógeno: 8,0 % en peso

Hidrógeno: 8,2 % en peso

Índice de HCl: 1,81 mol/l

10 A partir de la composición por análisis elemental del polímero en perlas aminometilado pudo calcularse que en promedio estadístico por núcleo aromático, a partir de estireno y unidades de divinilbenceno, 0,78 átomos de hidrógeno se sustituyeron por grupos aminometilo.

d) Preparación del intercambiador de iones con grupos ácido iminodiacético quelatizantes

15 A 1611 ml de agua desmineralizada se dosificaron a temperatura ambiente 1530 ml de polímero en perlas aminometilado del Ejemplo 1c). La suspensión se calentó a 90 °C. A esta temperatura se dosificaron en 4 horas a esta suspensión 589 g de sal de sodio de ácido monocloroacético, manteniéndose el valor de pH con solución de sosa cáustica a 9,2. A continuación la suspensión se calentó a 95 °C y se agitó otras 6 horas a esta temperatura. El valor de pH se ajustó y se mantuvo a 10, 5.

Después, la suspensión se enfrió. La resina se lavó con agua desmineralizada.

20 Rendimiento: 2700 ml

Capacidad total de la resina: 1,92 mol/l de resina

Diámetro medio de perla de la resina: 345 µm

Estabilidad de la resina: 99 % de perlas completas

Coefficiente de uniformidad: 1,035

25 La superficie total de todas las perlas que están contenidas en un m<sup>3</sup> de resina de quelato ascendió a 6521739 m<sup>2</sup>.

**Ejemplo 2:**

**Preparación de un intercambiador de aniones macroporoso monodisperso fuertemente básico con grupos trimetilamonio y un diámetro medio de perla de 380 µm**

2a) Preparación del polímero en perlas amidometilado

30 A temperatura ambiente se dispusieron 2440 g de dicloroetano, 659 g de ftalimida y 466 g de formalina al 29,4 % en peso. El valor de pH de la suspensión se ajustó con solución de sosa cáustica a 5,5 a 6. A continuación el agua se eliminó por destilación. Luego se dosificaron 48,3 g de ácido sulfúrico. El agua formada se eliminó por destilación.

El lote se enfrió. A 30 °C se dosificaron 165 g de óleum al 65 % y a continuación 424 g de polímero en perlas monodisperso preparado según la etapa de procedimiento 1a). La suspensión se calentó a 70 °C y se agitó otras 6 horas a esta temperatura. El caldo de reacción se extrajo, se dosificó agua desmineralizada y las cantidades residuales de dicloroetano se eliminaron por destilación.

5 Rendimiento del polímero en perlas amidometilado: 2200 ml

Composición por análisis elemental:

Carbono: 76,6 % en peso;

Hidrógeno: 4,9 % en peso;

Nitrógeno: 5,4 % en peso;

Resto: Oxígeno

2b) Preparación del polímero en perlas aminometilado

10 A 2170 ml de polímero en perlas amidometilado se dosificaron 662 g de solución de sosa cáustica al 50 % en peso y 1313 ml de agua desmineralizada a temperatura ambiente. La suspensión se calentó en 2 horas a 180 °C y se agitó 6 horas a esta temperatura.

El polímero en perlas obtenido se lavó con agua desmineralizada.

Rendimiento del polímero en perlas aminometilado: 1760 ml

Como rendimiento total - estimado - resultaron 2288 ml.

15 Composición por análisis elemental:

Nitrógeno: 9,6 % en peso

Carbono: 78,9 % en peso;

Hidrógeno: 8,2 % en peso;

A partir de la composición por análisis elemental del polímero en perlas aminometilado pudo calcularse que en promedio estadístico por núcleo aromático, a partir de estireno y unidades de divinilbenceno, 1,04 de átomos de hidrógeno se sustituyeron por grupos aminometilo.

20 Determinación de la cantidad de grupos básicos: 2,0 mol/litro de resina

2c) Preparación del intercambiador de aniones fuertemente básico

A 2891 ml de agua desmineralizada se dosificaron 468 ml de solución de sosa cáustica al 50 % en peso y 1720 ml de polímero en perlas aminometilado del Ejemplo 2b). A continuación se dosificaron 636 gramos de clorometano.

25 El lote se calentó a 40 °C y se agitó 16 horas a esta temperatura. Después de enfriarse, la resina se lavó inicialmente con agua. La resina se transfirió a una columna y desde arriba se filtraron a través 3000 ml de solución acuosa de cloruro sódico al 5 % en peso en 30 minutos.

A continuación, la resina se lavó con agua y se clasificó.

Rendimiento de la resina: 2930 ml

Diámetro medio de perla: 380  $\mu\text{m}$

Coefficiente de uniformidad: 1,035

Índice de NaCl: 0,593 mol/l de resina

5 Índice de  $\text{NaNO}_3$ : 1,03 mol/l de resina

Índice de HCl: 0,005 mol/l de resina

Estabilidad de la resina: 99 % de perlas completas

Capacidad aprovechable: 0,57 mol/l de resina

### **Ejemplo 3**

#### **10 Preparación de un intercambiador de iones macroporoso monodisperso con grupos ácido aminometilfosfónico quelatizantes con un diámetro medio de perla de 365 $\mu\text{m}$**

En un reactor se dispusieron 226 ml de agua desmineralizada. A éste se dosificaron 435 ml de polímero en perlas aminometilado del Ejemplo 2b). En el transcurso de 15 minutos se dosificaron 227,8 gramos de fosfito de dimetilo. Después se agitó 30 minutos. La suspensión se calentó a 60 °C. En el transcurso de 4 horas se dosificaron a 60 °C 15 735,4 gramos de ácido sulfúrico monohidratado. Después se calentó a temperatura de reflujo. Se dosificaron 317,8 gramos de solución de formalina al 29,27 % en peso. Se agitó otras 6 horas a temperatura de reflujo.

Después la suspensión se enfrió. La resina se lavó con agua desmineralizada.

Rendimiento en forma de hidrógeno: 640 ml

20 La resina se cargó en una columna. Se filtraron a través 2000 ml de solución acuosa de sosa cáustica al 4 % en peso y después la resina se lavó con agua desmineralizada y se clasificó.

Rendimiento en la forma de sodio: 1031 ml

Composición por análisis elemental:

Nitrógeno: 4,1 % en peso

Fósforo: 16,0 % en peso

25 Capacidad total: cantidad de grupos débilmente ácidos 2,83 mol/l

Estabilidad original: 97 % de perlas completas

### **Ejemplo 4**

#### **Preparación de un polímero en perlas en forma de gel monodisperso a base de estireno, divinilbenceno y etilestireno con un contenido de divinilbenceno del 9,5 % en peso**

30 En un reactor de vidrio de 10 litros se dispusieron 3000 g de agua desmineralizada y se añadió y se mezcló una solución de 10 g de gelatina, 16 g de hidrogenofosfato de disodio dodecahidratado y 0,73 g de resorcinol en 320 g de agua desmineralizada. La mezcla se acondicionó térmicamente a 25 °C. Con agitación se añadió a continuación una mezcla de 3200 g de gotitas de monómero microencapsuladas con una distribución estrecha de tamaños de partícula del 9,5 % en peso de divinilbenceno y del 1,9 % en peso de etilestireno (usado como mezcla de isómeros 35 habitual en el comercio de divinilbenceno y etilestireno con el 80 % de divinilbenceno), del 0,6 % en peso de peróxido de dibenzoilo y del 88,6 % en peso de estireno, estando constituidas las microcápsulas por un coacervado complejo curado con formaldehído de gelatina y un copolímero de acrilamida y ácido acrílico, y se añadieron 3200 g de fase acuosa con un valor de pH de 12. El tamaño medio de partícula de las gotitas de monómero ascendió a 430  $\mu\text{m}$ .

40 El lote se polimerizó hasta completarlo, agitando y aumentando la temperatura según un programa de temperatura que empezó a 25 °C y terminó a 95 °C. El lote se enfrió, se lavó sobre un tamiz de 32  $\mu\text{m}$  y a continuación se secó a vacío a 80 °C. Se obtuvieron 1893 g de un polímero esférico con un tamaño medio de partícula de 425  $\mu\text{m}$ , distribución estrecha de tamaños de partícula y superficie lisa.

**Ejemplo 5****Preparación de un intercambiador de cationes en forma de gel monodisperso fuertemente ácido con un diámetro medio de perla de 594 µm**

En un reactor se dispusieron 490 gramos de ácido sulfúrico al 78 % en peso a temperatura ambiente.

- 5 En el transcurso de 5 minutos se dosificaron con agitación 200 gramos de polímero en perlas en forma de gel monodisperso del Ejemplo 4. A continuación se agitó 5 minutos a temperatura ambiente. En 5 minutos se dosificaron 60 ml de 1,2-dicloroetano. A continuación se calentó 15 minutos a 40 °C y se agitó otros 30 minutos a esta temperatura. La suspensión se calentó 1 hora a 80 °C. A este respecto se dosificaron 427 g de óleum al 65 % en peso en 30 minutos. La suspensión se calentó 30 minutos a 115 °C. Se agitó otras 3 horas a 115 °C. El 1,2-dicloroetano liberado se separó por destilación del sistema.

Se calentó una hora a 135 °C. Se agitó otras 3 horas a 135 °C.

Después de enfriarse a temperatura ambiente, la suspensión se lavó con ácido sulfúrico al 78 % en peso en una columna de vidrio y se filtraron a través ácidos sulfúricos de concentración decreciente empezando con ácido sulfúrico al 78 % en peso. A continuación se lavó con agua desmineralizada.

- 15 Rendimiento de la resina: 840 ml  
 Capacidad en la forma de hidrógeno: 2,20 mol/l de resina  
 Estabilidad de la resina: 99 % de perlas completas  
 Diámetro medio de perla: 594 µ

**Ejemplo 6**

- 20 **Preparación de un polímero en perlas en forma de gel monodisperso a base de estireno, divinilbenceno y etilestireno con un contenido de divinilbenceno del 6,0 % en peso**

- En un reactor de vidrio de 10 litros se dispusieron 3000 g de agua desmineralizada y se añadió y se mezcló una solución de 10 g de gelatina, 16 g de hidrogenofosfato de disodio dodecahidratado y 0,73 g de resorcinol en 320 g de agua desmineralizada. La mezcla se acondicionó térmicamente a 25 °C. Con agitación se añadió a continuación una mezcla de 3200 g de gotitas de monómero microencapsuladas con una estrecha distribución de tamaños de partícula del 6,0 % en peso de divinilbenceno y del 1,1 % en peso de etilestireno (usado como mezcla de isómeros habitual en el comercio de divinilbenceno y etilestireno con el 80 % de divinilbenceno), del 0,6 % en peso de peróxido de dibenzoilo y del 92,9 % en peso de estireno, estando constituidas las microcápsulas por un coacervado complejo curado con formaldehído de gelatina y un copolímero de acrilamida y ácido acrílico, y se añadieron 3200 g de fase acuosa con un valor de pH de 12.. El tamaño medio de partícula de las gotitas de monómero ascendió a 440 µm.

- El lote se polimerizó hasta completarlo, agitando y aumentando la temperatura según un programa de temperatura que empezó a 25 °C y terminó a 95 °C. El lote se enfrió, se lavó sobre un tamiz de 32 µm y a continuación se secó a vacío a 80 °C. Se obtuvieron 1893 g de un polímero esférico con un tamaño medio de partícula de 430 µm, distribución estrecha de tamaños de partícula y superficie lisa.

**Ejemplo 7****Preparación de un intercambiador de aniones monodisperso en forma de gel con grupos trimetilamonio fuertemente básicos con un diámetro medio de perla de 610 µm**

7a) Clorometilación del polímero en perlas en forma de gel monodisperso del Ejemplo 6

- 40 En un matraz de sulfonación de 2 litros se dispusieron 1120 ml de una mezcla de éter monoclorodimetílico, metilal y cloruro de hierro (III) (14,8 g/l) y a continuación se añadieron 240 g del polímero en perlas del Ejemplo 6. La mezcla se calentó a 50 °C y se agitó 6 h a reflujo en el intervalo de 50-55 °C. Durante el tiempo de reacción se expulsaron o se separaron por destilación el ácido clorhídrico y los compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición. A continuación, la suspensión de reacción se lavó intensamente sucesivamente con 1200 ml de metanol, 2400 ml de metilal, 3 veces con 1200 ml de metanol y para finalizar con agua desmineralizada. Se obtuvieron 590 ml de polímero en perlas clorometilado en forma de gel monodisperso húmedo con agua con un contenido de cloro del 20,1 % en peso.



7b) Reacción del polímero en perlas clorometilado monodisperso en forma de gel del Ejemplo 7a) dando un intercambiador de aniones fuertemente básico monodisperso con grupos trimetilamonio y un diámetro medio de perla de 610 µm

5 En el autoclave se dispusieron 779 ml de metanol. A éste se dosificaron 500 ml del polímero en perlas clorometilado húmedo en el filtro de vacío del Ejemplo 7a) y 330 gramos de solución acuosa de trimetilamonio del 45 % en peso.

10 La suspensión se calentó a 120 °C y se agitó otras 3 horas a esta temperatura. Después de enfriarse a temperatura ambiente, las aguas madre se filtraron con succión, la resina se mezcló con 800 ml de agua desmineralizada y se agitó 30 minutos a temperatura ambiente. El agua se separó por destilación y se sustituyó con 2000 ml de ácido clorhídrico acuoso del 3 % en peso. La suspensión se agitó 4 horas a 50 °C. Después de enfriarse, la fase líquida se separó por destilación, la resina se recogió con agua y se eluyó en una columna desde abajo con 6 volúmenes de lecho de agua.

Rendimiento: 1360 ml

Número de perlas perfectas: 98 %

15 Diámetro medio de perla: 610 µm

Capacidad total:

Índice de NaNO<sub>3</sub>: 1,23 mol/l

Índice de NaCl: 0,56 mol/l

Índice de HCl: 0,03 mol/l

20 El agua desmineralizada en el sentido de la presente invención se caracteriza porque posee una conductividad de 0,1 a 10 µS, siendo el contenido de iones metálicos disueltos o sin disolver no superior a 1 ppm, preferiblemente no superior a 0,5 ppm para Fe, Co, Ni, Mo, Cr, Cu como componentes individuales y siendo no superior a 10 ppm, preferiblemente no superior a 1 ppm, para la suma de los metales mencionados.

### **Ejemplo 8**

#### **25 Prueba de laboratorio radioquímica**

30 Para la determinación de los factores de descontaminación, 7 x 1 litro de muestras saturadas con oxígeno se extrajeron del circuito primario de una central eléctrica nuclear mediante una caja de muestreo. 1 litro de muestra sin tratar sirvió de medida inicial para el cálculo de los factores de descontaminación. Después corrieron en cada caso 2 litros del circuito primario con una velocidad de flujo continuo de 2 litros/h por un dispositivo según la invención que contenía la combinación de un lecho mixto de 200 ml de Lewatit<sup>®</sup> S200KR y Lewatit<sup>®</sup> M800 KR, así como una capa de cobertura de 100 ml de Lewatit<sup>®</sup> TP 207 MDS OH. La columna completa medía 800 mm de altura y 40 mm de diámetro de los que el lecho mixto ocupaba 300 mm y la capa de cobertura 75 mm. La capa de resina se saturó con ácido bórico o solución de LiOH. Los experimentos se repitieron en dos días sucesivos, extrayéndose el agua cargada (7 litros de agua saturada con oxígeno) del circuito primario de una central eléctrica nuclear. 1 litro sirvió de medida inicial: se filtraron en cada caso 2 x 1 litro en el transcurso de 1 hora mediante el dispositivo según la invención. El primer litro de efluente de filtro se desechó, el segundo sirvió entonces para la medición de la concentración de <sup>60</sup>Co. En la siguiente Tabla 1 YA representa el agua del circuito sin tratar del circuito primario de una central eléctrica nuclear, TC12 representa un lecho mixto sin capa de cobertura o a partir del 29 de mayo de 2007 el dispositivo según la invención con el lecho mixto anteriormente designado y una capa de cobertura de Lewatit<sup>®</sup> TP 207 MDS OH. Con el dispositivo según la invención se empezó a partir del 29 de mayo de 40 2007 (29-05-2007) (véase la Tabla 1).

**Tabla1**

Agua estudiada	Fecha	Radiactividad en Bq/m <sup>3</sup> para <sup>60</sup> Co
TC12 sin capa de cobertura	10-05-2007	1,00·10 <sup>6</sup>
YA	10-05-2007	8,20·10 <sup>6</sup>
YA	14-05-2007	5,90·10 <sup>6</sup>

ES 2 362 690 T3

Agua estudiada	Fecha	Radiactividad en Bq/m <sup>3</sup> para <sup>60</sup> Co
TC12 sin capa de cobertura	15-05-2007	3,00·10 <sup>5</sup>
YA	15-05-2007	8,30·10 <sup>6</sup>
YA	16-05-2007	6,20·10 <sup>6</sup>
YA	21-05-2007	8,60·10 <sup>6</sup>
TC12 sin capa de cobertura	22-05-2007	2,40·10 <sup>5</sup>
YA	22-05-2007	9,00·10 <sup>6</sup>
YA	24-05-2007	5,50·10 <sup>6</sup>
TC12 con capa de cobertura	29-05-2007	1,30·10 <sup>5</sup>
YA	29-05-2007	9,80·10 <sup>6</sup>
YA	30-05-2007	8,40·10 <sup>6</sup>
YA	31-05-2007	1,50·10 <sup>7</sup>
YA	04-06-2007	6,40·10 <sup>6</sup>
TC12 con capa de cobertura	05-06-2007	1,80·10 <sup>5</sup>
YA	05-06-2007	7,20·10 <sup>6</sup>
YA	06-06-2007	7,80·10 <sup>6</sup>
YA	11-06-2007	8,90·10 <sup>6</sup>
YA	12-06-2007	9,20·10 <sup>6</sup>
YA	14-06-2007	1,00·10 <sup>7</sup>
TC 2 con capa de cobertura	14-06-2007	1,40·10 <sup>5</sup>
YA	18-06-2007	8,20·10 <sup>6</sup>
TC12 con capa de cobertura	19-06-2007	1,80·10 <sup>5</sup>
YA	19-06-2007	8,00·10 <sup>6</sup>
YA	21-06-2007	1,00·10 <sup>7</sup>
YA	25-06-2007	8,50·10 <sup>6</sup>
YA	27-06-2007	1,10·10 <sup>7</sup>
TC12 con capa de cobertura	28-06-2007	7,10·10 <sup>5</sup>
YA	28-06-2007	9,60·10 <sup>6</sup>
YA	02-07-2007	8,20·10 <sup>6</sup>
YA	05-07-2007	7,70·10 <sup>6</sup>
YA	06-07-2007	1,10·10 <sup>7</sup>
TC12 con capa de cobertura	06-07-2007	1,30·10 <sup>5</sup>
YA	09-07-2007	1,20·10 <sup>7</sup>

Agua estudiada	Fecha	Radiactividad en Bq/m <sup>3</sup> para <sup>60</sup> Co
TC12 con capa de cobertura	10-07-2007	1,60·10 <sup>5</sup>
YA	10-07-2007	8,40·10 <sup>6</sup>
YA	12-07-2007	9,70·10 <sup>6</sup>
YA	16-07-2007	7,90·10 <sup>6</sup>

5 De los datos de medición en la Tabla 1 puede deducirse claramente cómo mediante el uso de un dispositivo según la invención según la Fig. 2 el contenido de <sup>60</sup>Co ha disminuido a partir del 29 de mayo de 2007. Los experimentos en el marco de la presente invención permiten especular que el modo de acción del intercambiador de iones macroporoso monodisperso en la capa de cobertura no está basado en el propio intercambio iónico, sino que está basado en una adsorción de las partículas radiactivas coloidales.

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la adsorción de radionúclidos de medios, preferiblemente aguas o soluciones acuosas, caracterizado porque éstos se ponen en contacto con un lecho mixto de un intercambiador de aniones en forma de gel y un intercambiador de cationes en forma de gel y adicionalmente por lo menos una capa de cobertura de un intercambiador de iones macroporoso monodisperso con un tamaño de partícula de 250 a 450  $\mu\text{m}$  y un diámetro medio de perla inferior al del intercambiador de iones usado en el lecho mixto.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los medios que van a tratarse son aguas o soluciones acuosas procedentes de plantas nucleares, preferiblemente en centrales eléctricas nucleares, plantas de reprocesamiento, plantas de enriquecimiento nuclear o de instalaciones médicas.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los intercambiadores de iones macroporosos monodispersos que van a usarse en por lo menos una capa de cobertura son resinas de quelato o intercambiadores de aniones.
- 15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque los intercambiadores de iones macroporosos monodispersos que van a usarse en por lo menos una capa de cobertura presentan un tamaño de partícula de 330 a 400  $\mu\text{m}$ .
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque como intercambiadores de aniones se usan intercambiadores de aniones fuertemente básicos, medianamente básicos o débilmente básicos.
- 20 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como radionúclidos se adsorben  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{220}\text{Ru}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{110}\text{Ag}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{187}\text{W}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{131}\text{In}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{197}\text{Hg}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{142}\text{I}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{24}\text{Na}$ .
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los intercambiadores de iones macroporosos monodispersos que van a usarse en la capa de cobertura presentan un volumen de poros de 0,1 a 2,2 ml/g, preferiblemente de 0,4 a 1,8 ml/g.
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la porosidad se consigue mediante la adición de 40 a 150 partes en peso de porógeno, referidas a 100 partes en peso de la suma de monómero y reticulante en la preparación de los polímeros en perlas como precursor de los intercambiadores de iones.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el intercambiador de aniones presenta un grado de reticulación de 4 a 10 y el intercambiador de cationes un grado de reticulación de 6 a 16.
- 30 10.- Uso de un lecho mixto de intercambiador de aniones en forma de gel e intercambiador de cationes en forma de gel con por lo menos una capa de cobertura adicional de un intercambiador de iones macroporoso monodisperso con un tamaño de partícula de 250 a 450  $\mu\text{m}$  con un diámetro medio de perla inferior al del intercambiador de iones usado en el lecho mixto para la absorción de radionúclidos de medios, preferiblemente aguas o soluciones acuosas tales como las que se forman en plantas nucleares, preferiblemente centrales eléctricas nucleares, plantas de reprocesamiento, plantas de enriquecimiento nuclear o en instalaciones médicas.
- 35 11.- Dispositivo constituido por un lecho mixto de un intercambiador de aniones en forma de gel e intercambiador de cationes en forma de gel con por lo menos una capa de cobertura adicional de un intercambiador de iones macroporoso monodisperso con un tamaño de partícula de 250 a 450  $\mu\text{m}$  con un diámetro medio de perla inferior al del intercambiador de iones usado en el lecho mixto para la absorción de radionúclidos de medios, preferiblemente aguas o soluciones acuosas tales como las que se forman en plantas nucleares, preferiblemente centrales eléctricas nucleares, plantas de reprocesamiento, plantas de enriquecimiento nuclear o en instalaciones médicas.
- 40

Fig.I

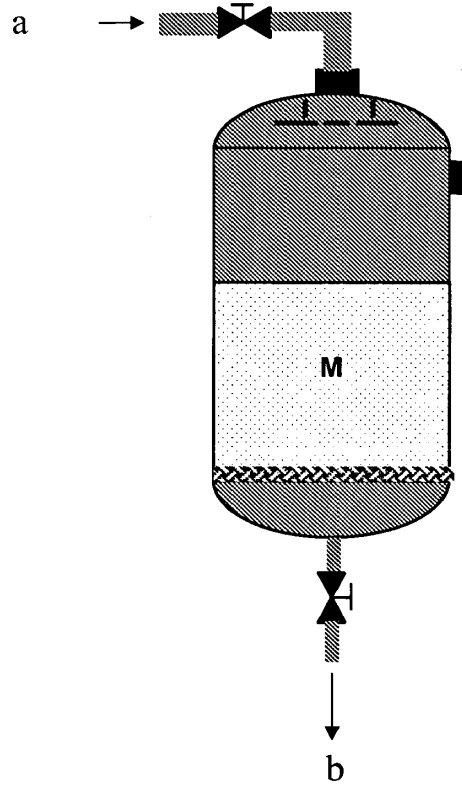


Fig.II

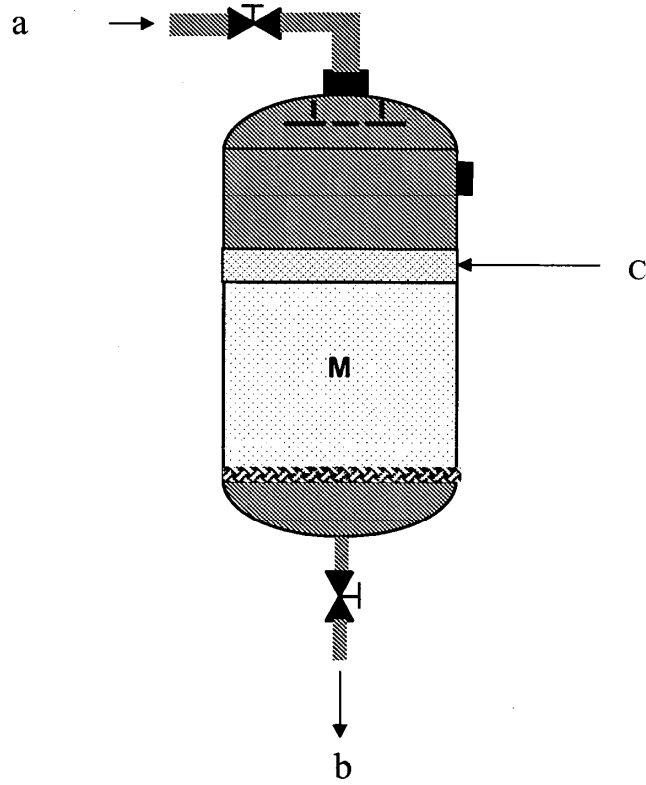


Fig.III

