

4 1 0 5 3 1



P.- 53.128

S 7759

5206/Km

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de ČESKOSLOVENSKÁ KOMISE PRO ATOMOVOU ENERGII
entidad checoslovaca, establecida en Praga, Checos-
lovaquia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE AGUAS RESIDUA-
LES, EN PARTICULAR DE AGUAS CONTAMINADAS DE FORMA
RADIOACTIVA". (Clase Internacional G21f, C02c)

Int. Cl. ² : C02C



Los procedimientos actualmente conocidos y utilizados para purificar aguas residuales radioactivas, o para purificar aguas en general, se basan de modo usual en la utilización de procedimientos de sorción, y eventualmente también de procedimientos de precipitación y de precipitación conjunta. En el primer caso se trata de una utilización de sorbentes de diferentes tipos, que trabajan por ejemplo según el principio del intercambio de iones (intercambiadores de iones sintéticos, intercambiadores de iones naturales de origen orgánico o inorgánico), de la adsorción, de la deposición en el precipitado iónico y similares. En el segundo caso se trata de una precipitación química de impurezas macroscópicas, o -en el caso de eliminación de sustancias traza radioactivas- de una precipitación conjunta, de una cristalización conjunta, de una formación de cristales isomorfos y similares. Una ventaja de los métodos de sorción se basa sobre todo en la posibilidad de efectuar una regeneración de la mayor parte de los sorbentes con procedimientos y aparatos tecnológicos relativamente sencillos con una economía generalmente más favorable para el proceso. Los procedimientos de precipitación conjunta son más eficaces en comparación con los procedimientos de sorción, principalmente en lo que concierne a la descontaminación de aguas con relación



a impurezas de elementos traza; la necesidad de una
alimentación ulterior de componentes de precipitados
de soporte (hasta sobrepasar el correspondiente pro-
ducto de solubilidad) y de la separación de las fases
5 sólidas resultantes desde el agua descontaminada hacen
menos atractivos en el sentido técnico y en el sentido
económico los procedimientos de precipitación y de
precipitación conjunta en toda una serie de casos.

El procedimiento de acuerdo con el inven-
10 to, que es denominado como procedimiento de sorción-
precipitación, reúne las ventajas de ambos princi-
pios de purificación, es decir las ventajas de la
sorción (capacidad de regeneración, simplicidad del
proceso técnico y de los aparatos, rentabilidad fa-
15 vorable), con las ventajas de la precipitación con-
junta (elevada actividad descontaminadora). Se compro-
bó que mediante un procedimiento de regeneración ade-
cuadamente seleccionado, mediante una composición
apropiada del reactivo de regeneración y del tipo del
20 sorbente puede lograrse un elevado grado de descon-
taminación o de efecto purificador, manteniendo el
principio del proceso de trabajo que es caracterís-
tico de sorbentes sólidos granulados. Se llega per-
ceptiblemente a una continua formación de un preci-
25 pitado microcristalino dentro de los poros y junto



a la superficie del sorbente durante la fase de descontaminación propiamente dicha del proceso, es decir, por ejemplo, durante la circulación del agua descontaminada a través de una columna con lecho fijo del sorbente regenerado. La composición química del precipitado está determinada por el procedimiento de regeneración y por la composición del agua purificada; el procedimiento de regeneración es seleccionado entonces tomando en consideración la composición del agua purificada de manera tal que resulta un precipitado con un grado de acción de arrastre máxima para las correspondientes impurezas implicadas (mecanismo de la precipitación conjunta, adsorción y procedimientos similares).

De modo concreto, el procedimiento de acuerdo con el invento puede aplicarse a la descontaminación de aguas residuales en el caso de la obtención de materias primas radioactivas; la impureza mayor es usualmente Ra 226.

Una eliminación digna de confianza de ésta puede lograrse por ejemplo mediante precipitación conjunta con $BaSO_4$, $PbCO_3$ y compuestos similares. La sorción, por ejemplo, en intercambiadores de cationes fuertemente ácidos se efectúa, en efecto, también, pero con menor grado de efecto o selecti-



vidad, que no siempre cumplen las normas de seguridad higiénicas. Se debe hacer observar que la forma de existencia de ^{226}Ra y de radio como individuo químico en aguas naturales no está establecida de modo inequívoco, y que el radio está contenido en ellas parcialmente en forma catiónica y parcialmente en forma coloidal. De este modo las aguas naturales se diferencian de las preparadas de modo sintético. Los hechos citados son al mismo tiempo una de las causas del menor grado de eficacia de la purificación mediante sistemas cambiadores de iones en el caso de la desactivación de estas aguas.

De acuerdo con el presente invento, se utiliza un sorbente que posee una porosidad y una forma apropiadas y grupos funcionales formadores de quelatos o intercambiables. Se han acreditado por ejemplo sorbentes constituidos a base del micelio de los hongos de la cepa *Penicillium chrysogenum*, que por ejemplo son consolidados mediante una resina de resorcina-formaldehído o de urea-formaldehído y eventualmente mediante otra resina, los cuales se caracterizan por propiedades de sorción tanto para cationes, por ejemplo de metales pesados y de metales alcalino-térreos y otros (probablemente por un mecanismo de intercambio), como también para



electrolitos (probablemente por un mecanismo de membranas).

Mediante la regeneración de éstos, por ejemplo con soluciones 0,1 - 1,0 M de $Pb(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $FeCl_3$, $BaCl_2$ y similares resulta una sorción del componente catiónico, que se conserva en el biosorbente incluso después del lavado con agua (los componentes aniónicos son eliminados durante este proceso), a saber en una concentración de aproximadamente 0,5 a 1 mol/kg o de 0,2 a 0,6 moles/l del biosorbente. En el caso de una contaminación del biosorbente regenerado (y de un lavado) con aguas residuales, que están contaminadas con Ra 226, de modo dinámico, es decir a modo de columnas, se difunden hacia la superficie y en la fase del biosorbente también los componentes aniónicos y catiónicos. Gracias a la concentración relativamente elevada de los cationes (Pb^{+2} , Fe^{+3} , Ra^{+2} y similares) en la fase del biosorbente y de la citada capacidad de sorción para electrolitos, un resultado del contacto es una continua formación de un precipitado microcristalino, por ejemplo $Fe(OH)_3$, $PbSO_4$, $Pb(CO_3)_2$, $BaSO_4$ y similares dentro de y junto a la superficie del biosorbente, acompañada por una disminución expresa de la concentración de Ra 226 en el agua descon-



taminada. En general no es necesario alimentar ulteriormente en el agua descontaminada componentes aniónicos que forman el precipitado; se trata por ejemplo de aniones SO_4^{-2} , HCO_3^- , CO_3^{-2} , HO^- después de alcanzar los correspondientes productos de solubilidad (observese la concentración relativamente elevada del catión que forma el precipitado en el biosorbente), de los cuales existe suficiente cantidad en la propia agua descontaminada. Este hecho tiene igualmente una importancia económica, dado que los costos del consumo de reactivos de precipitación conjunta no son de ningún modo insignificantes ni despreciables. Otra circunstancia indudablemente importante es la formación y una simultánea fijación del precipitado junto a la superficie y dentro del biosorbente, lo cual resuelve de una manera relativamente muy accesible en la técnica los problemas que están aparejados con la separación de los "precipitados conjuntos" desde el agua descontaminada.

Después de la "saturación" de la capa del biosorbente sigue una elución, unida con una disolución del precipitado. La selección del reactivo de elución está determinada sobre todo por la composición química del precipitado, por ejemplo en el caso de hidróxido de hierro y carbonato de plomo puede



utilizarse un ácido mineral diluido, para sulfato de plomo una solución de una lejía de sosa o tiosulfito de sodio o acetato amónico, y para sulfato de bario una solución de complexona III y similares.

5 En el transcurso de la operación de descontaminación propiamente dicha sólo una parte del catión formador de precipitado es convertida en un precipitado y el resto es fijado por grupos funcionales del sorbente (el menor grado de conversión es determinado evidentemente por la accesibilidad de los grupos funcionales "internos" del sorbente, lo que por un lado es una consecuencia del precipitado resultante y por otro lado es debido al grado de desnaturalización en el caso de una utilización de los sorbentes biológicos arriba indicados, que es consecuencia de la formación de una barrera "externa" a base del precipitado que se forma pero también este grado de rendimiento es suficiente para descontaminar un volumen de agua del orden de 10^3 volúmenes por 1 volumen de sorbente.

10

15

20

Se ha comprobado, no obstante, en la estructuración del ciclo de trabajo del proceso de descontaminación como conjunto (el ciclo consta en lo esencial de los procesos de sorción o retención, elución, regeneración), que mediante la selección

25



del reactivo de elución con una concentración y una composición apropiadas, por ejemplo para hidróxido de hierro HCl 0,1 N, prácticamente sólo puede lograrse una disolución del precipitado y una accesibilidad de los grupos funcionales no regenerados. La regeneración puede entonces llevarse a cabo con menor frecuencia, a saber por ejemplo una vez por cada tres a cinco ciclos.

La utilización del procedimiento de purificación de aguas de acuerdo con el invento está ligada, tal como se deduce de lo antedicho, con la utilización de un sorbente con propiedades necesarias, que están determinadas por la estructura y el carácter de los grupos funcionales del mismo. En concreto se trata sobre todo de las siguientes propiedades: dependencia con el valor de pH de los coeficientes de sorción selectiva de cationes formadores de precipitado, sorción del electrolito, suficiente porosidad, necesaria capacidad de resistencia mecánica y propiedades similares. Desde este punto de vista, sorbentes apropiados de origen orgánico son proteínas, polisacáridos, hexosaminas y otros polímeros orgánicos, y eventualmente también polímeros preparados sintéticamente, tales como por ejemplo las llamadas resinas de quelato.



Ejemplo 1.

El proceso de trabajo se basa en la utilización del procedimiento de purificación dinámico, es decir en una formación de contacto de la fase líquida con el biosorbente en una columna (con lecho, fijo de biosorbente) en el caso de circulación desde arriba hacia abajo. Como fase líquida se utilizaron unas aguas residuales naturales radioactivas que tenían aproximadamente la siguiente composición:

10	^{226}Ra	200 hasta 800 pCi/1000 ml		
	Ca^{2+}	10 a 50 mg/1000 ml		
	Mg^{2+}	2 a 10 mg/1000 ml.		
	Fe^{3+}	0,2 a 1 mg/1000 ml		
15	pH	6,8 acidez	mval/l	0,8
	Grado total de dureza		° alemanes 7,6	alcalinidad sobre MO	mval/l 2,3
	Grado de dureza transitorio		° alemanes 6,4	Cl^-	mg/l 5,5
	Grado de dureza permanente		° alemanes 1,2	SO_4^{--}	mg/l 15,0
20	Na^+	mg/l	10,0	HCO_3^-	mg/l 140,0
	K^+	mg/l	5,0	NO_3^-	mg/l vestigios
	Mn^{++}	mg/l	0,05	NO_2^-	mg/l vestigios
25	Unat	mg/l	0,02	SiO_2	mg/l vestigios



PO ₄	mg/l	vestigios
H ₂ S	mg/l	vestigios
Ra ²²⁶	pCi/l	450-600

5 En una columna con un diámetro de 10 mm
y una altura de 140 mm se disponen previamente
10 ml de un biosorbente del tipo M. Este es elui-
do en primer término con 200 ml de HCl 0,1 N, es
lavado con 100 ml de agua destilada y luego es re-
10 generado con 200 ml de FeCl₃ 0,1 M y nuevamente es
lavado con 100 ml de agua destilada. En todas estas
operaciones se trabaja con una carga específica de
5, es decir 5 ml/ml de biosorbente por hora. Luego
sigue la operación de la purificación propiamente
15 dicha de las aguas residuales arriba citadas, hacien-
do que éstas circulen a través de la columna con una
carga específica de 10. La concentración de ²²⁶Ra en
la fase líquida detrás de la columna aumenta de mo-
do progresivo. Después de haber circulado 10 litros
20 esta concentración es de aproximadamente 30 pCi/l
y después de haber pasado aproximadamente 15 litros
la concentración de salida se encuentra aproxima-
damente al nivel de la concentración de entrada.

Ejemplo 2

25 En las condiciones que se citan en el Ejem-

12 FEB 1973



plo 1 puede utilizarse como reactivo de regeneración una solución acuosa del orden de 10^{-1} M de $Pb(NO_3)_2$, $BaCl_2$ y similares; además, con el mismo efecto en la purificación, un biosorbente de tipo M puede ser reemplazado por un biosorbente del tipo R.

Ejemplo 3

En las condiciones citadas en los Ejemplos 1 y 2 el proceso de purificación puede ser simplificado utilizándose la solución de regeneración cíclicamente después de tres o más etapas de sorción-elución. El número de éstas entre etapas de regeneración individuales debe ser establecido dependiendo de las condiciones externas de la purificación.

Ejemplo 4

Caso de que en el procedimiento de trabajo de acuerdo con el Ejemplo 3 se supriman completamente las etapas de regeneración, al hacer pasar por el ciclo de las etapas de sorción-elución se llega a una disminución de la capacidad de acción del biosorbente. En el décimo ciclo la capacidad de acción se logra con el paso de aproximadamente 3 litros. De lo antedicho se deduce que en el caso de una utilización duradera es necesario regenerar



periódicamente los biosorbentes.

Ejemplo 5

Con la disposición descrita en el Ejem-
 plo 1 puede realizarse análogamente la purifica-
 ción de aguas residuales con relación a uranio
 natural. El procedimiento de trabajo es como si-
 gue: una columna con el biosorbente del tipo R o
 M es eluida en primer término con 200 ml de salmue-
 ra alcalina (por ejemplo con una composición de :
 10% de NaCl, 0,5% de Na₂CO₃), después de haber la-
 vado con agua corriente es regenerada con 200 ml
 de CaCl₂ 0,1 M. En todas estas operaciones se tra-
 baja con una carga específica de 3 a 5. Luego si-
 gue la operación de la purificación propiamente
 dicha de las aguas residuales, que están compues-
 tas del siguiente modo:

	U - natural	1 a 4 mg/1000 ml	
	Grado de dureza permanen- te ° alemanes	1,8	
20	Grado de dureza transito- rio ° alemanes	10	
	Sustancia disuelta en el residuo de evaporación	mg/l	329
	Sustancia disuelta en las cenizas		192
	Nitratos		24,0
25	Sulfatos		127,5



	Cloruros	19,5
	Hierro total	0,2
	Ca ²⁺	34,1
5	Mg ²⁺	0,48
	Na ⁺	33,0
	K ⁺	8,5
	pH	7,62

10 Es apropiado, antes de la entrada en la columna, llevar el valor de pH de estas aguas residuales naturales, mediante adición de H₂SO₄ al valor ácido de pH = 3,5. La concentración del U natural en la fase líquida detrás de la columna disminuye progresivamente y al haber pasado aproximadamente 8 litros se alcanza un valor de 0,1 mg de U/1000 ml. Después de haber pasado aproximadamente 15 14 litros se han equilibrado aproximadamente las concentraciones de entrada y de salida.

Ejemplo 6

20 De modo análogo a como se indicó en el Ejemplo 3 se puede simplificar el proceso de purificación utilizando la solución de regeneración cíclicamente después de tres o más etapas de sorción-elución.

25 Esta Solicitud, que corresponde a la pre-

12 FEB 1973



sentada en Checoslovaquia el 12 de Enero de 1972, bajo el número PV 206-72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

1ª). Procedimiento para la purificación de aguas residuales, en particular de aguas contaminadas de forma radioactiva, caracterizado porque el sorbente que retiene los cationes es regenerado mediante una solución (por ejemplo cloruro de hierro, nitrato de plomo, cloruro de bario y similares), cuyo componente catiónico forma con aniones, eventualmente con impurezas aniónicas que están contenidas en el agua purificada (por ejemplo con aniones sulfato, carbonato, bicarbonato, hidroxilo y similares), un precipitado que es capaz de arrastrar consigo impurezas catiónicas, por ejemplo Ra^{226} , y al mismo tiempo permanecer adherido en la superficie y dentro de los poros del sorbente.

25

3.2.73

12 FEB



2). Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de sorbente se utilizan sustancias de origen orgánico que contienen proteínas, polisacáridos, hexosaminas y otros biopolímeros orgánicos, o polímeros preparados sintéticamente, por ejemplo las llamadas resinas de quelato.

3ª). Procedimiento para la purificación de aguas residuales, en particular de aguas contaminadas de forma radioactiva.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 FEB. 1973

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder

20

25