República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1107163-0 B1

(22) Data do Depósito: 14/12/2011

(45) Data de Concessão: 08/10/2019

(54) Título: MÉTODO PARA DESCONTAMINAÇÃO DE FLUXOS DO PROCESSO DA USINA DE ENERGIA NUCLEAR

(51) Int.Cl.: B01J 45/00; G21F 9/12.

(52) CPC: B01J 45/00; G21F 9/12.

(30) Prioridade Unionista: 15/12/2010 US 61/423.282; 23/11/2011 US 13/303.211.

(73) Titular(es): ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, INC..

(72) Inventor(es): ROGER HOWARD ASAY; KEITH PAUL FRUZZETTI; SUSAN ELAINE GARCIA; RICHARD HERBERT KOHLMAN; PAUL L. FRATTINI; DANIEL MORGAN WELLS.

(57) Resumo: LIMPEZA PRIMÁRIA NA ATIVIDADE DO FLUIDO REFRIGERANTE NO REATOR DE ÁGUA LEVE Um método para a limpeza das espécies iônicas, tai como, cobalto e níquel nos ?uxos aquosos da usina de energia nuclear empregando um material da resina sequestrante é descrito aqui. O método inclui as etapas de fornecer uma resina sequestrante para a remoção dos radioisotopos das impurezas de metais de transição contidas nos fluxos do processo da usina, e distribuir a resina sequestrante nos fluxos do processo da usina de modo que a resina sequestrante interaja com os ?uxos do processo e remova as impurezas de metais de transição.

"MÉTODO PARA DESCONTAMINAÇÃO DE FLUXOS DO PROCESSO DA USINA DE ENERGIA NUCLEAR"

Antecedentes da Invenção

[001]Este pedido reivindica o benefício do Pedido Provisional No. 61/423.282 depositado em 15 de dezembro de 2010.

[002]A presente invenção se refere, de modo geral, à limpeza das espécies iônicas, tais como, cobalto e níquel nos fluxos aquosos da usina de energia nuclear empregando um material da resina sequestrante.

[003]As quantidades de traços dos radio cobaltos, por exemplo, são a principal fonte de dose pessoal durante as interrupções no reabastecimento nos reatores de água leve e no momento são removidas do sistema de fluido refrigerante do reator na maioria das vezes durante as etapas iniciais dos procedimentos de paralisação do reator desse modo causando atrasos significantes no caminho crítico de interrupção. Porque nenhum sistema de limpeza com permuta de íons é eficiente o bastante para a limpeza do fluido refrigerante durante a operação na maior parte dos radio cobaltos termina ou causando a dose de interrupção ou atrasos na interrupção.

[004]O atual processo para a remoção das espécies iônicas empregando resinas de permuta de íons empregando um processo reversível de permuta de íons. No entanto, tem sido constatado que um processo mais eficiente é necessário na limpeza das espécies iônicas nos fluxos aquosos. Como um resultado, a presente invenção, propõe uma metodologia que emprega um processo normalmente irreversível para melhorar a eficácia.

Breve Sumário da Invenção

[005]Estas e outras desvantagens da técnica anterior são abordadas pela presente invenção, que fornece uma metodologia utilizando um processo de "sequestração" por meio do qual as espécies iônicas já não estão livres de serem liberadas da cadeia principal da resina. O uso desta resina resultará na atividade reduzida da água do reator e taxas reduzidas da dose e exposições em todas as partes da usina nuclear. O controle e a redução nas atividades e nos volumes dos resíduos radioativos podem, também, resultar da aplicação destas resinas. Esta aplicação pode, também, ser aplicada aos sistemas da piscina de combustível, água de alimentação, ou água do reator. As espécies iônicas removidas podem incluir, mas não estão limitadas a, cobalto e níquel.

[006]De acordo com um aspecto da invenção, um método para descontaminação dos fluxos do processo da usina de energia nuclear inclui as etapas de fornecer uma resina sequestrante para a remoção dos radioisótopos das impurezas de metais de transição contidas nos fluxos do processo da usina, e a distribuição da resina sequestrante nos fluxos do processo da usina de modo que a resina sequestrante interaja com os fluxos do processo e remova as impurezas de metais de transição.

[007]De acordo com outro aspecto da invenção, um método para descontaminação dos fluxos do processo da usina de energia nuclear inclui as etapas de fornecer uma resina sequestrante para a remoção dos radioisótopos das impurezas de metais de transição contidas nos fluxos do processo da usina, determinar uma quantidade de resina aniônica para misturar com a resina sequestrante, floculação da resina sequestrante com a resina de permuta de ânions para garantir um pré-revestimento uniforme, revestir a resina sequestrante floculada sobre uma mistura base, e a distribuição da resina sequestrante nos fluxos do processo da usina de modo que a resina sequestrante interaja com os fluxos do processo e remova as impurezas de metais de transição.

Breve Descrição dos Desenhos

[008]A matéria objeto que é considerada como a invenção, pode ser melhor entendida com referência à descrição que segue empregada em conjunto com as figuras dos desenhos que acompanham, em que:

[009]A Figura 1 mostra Co^{++} em coordenação com o sítio ativo da resina sequestrante de acordo com uma modalidade da invenção;

[0010]A Figura 2 mostra a fórmula para ligante de sequestração com base em tetraetilenopentamina (TEPA) empregando a metodologia da "solução do revestimento" iniciando com hidrocloreto de betaína. Observe que uma solução similar do revestimento pode ser obtida a partir das formas protonadas da TEPA propriamente dita, que está sem o acoplamento do hidrocloreto de betaína, como mostrado esquematicamente na Figura 11 e discutida no texto;

[0011]A Figura 3 mostra a fórmula para ligante de sequestração com base na TEPA empregando a metodologia da "solução do revestimento" iniciando com epóxido de não betaína. Observe que uma solução similar do revestimento pode ser obtida a partir das formas protonadas da TEPA propriamente dita, como mostrado esquematicamente na Figura 11 e discutida no texto;

[0012]A Figura 4 mostra a capacidade do cobalto v. porcentagem de floculação do ânion. A floculação ideal deve ser formada com o fragmento da resina aniônica que menos afeta a capacidade de sequestração;

[0013]A Figura 5 mostra os resultados do teste das resinas para a eficiência da remoção do cobalto relativos às resinas tradicionais de permuta de íons. O material inventivo de resina, sintetizado no laboratório em escala de bancada, mostrou um melhoramento de ~3 vezes na eficiência da remoção do cobalto em teste contra desempenho da resina em pó de permuta de íons típica comercial empregando uma solução simulada do desafio comparável a água do reator em um reator de água de ebulição da usina de energia nuclear;

[0014]A Figura 6 mostra os resultados do teste das resinas para a eficiência da remoção do cobalto a partir de uma amostra da água do reator da usina nuclear relativos às

resinas tradicionais de permuta de íons (símbolos abertos). O material inventivo de resina, sintetizado no laboratório em escala de bancada, o revestimento das resinas tradicionais de permuta de íons (símbolos cheios) mostrou um melhoramento de ~3 vezes no fator de descontaminação de cobalto;

[0015]A Figura 7 mostra os resultados do teste das resinas para a eficiência da remoção do cobalto a partir de uma amostra da água na piscina de combustível da usina nuclear relativos às resinas tradicionais de permuta de íons. O material inventivo de resina, sintetizado no laboratório em escala de bancada, o revestimento da resina tradicional de permuta de íons (símbolo quadrado aberto) mostrou um melhoramento de ~3 vezes no fator de descontaminação de cobalto relativo tanto a resina de referência de permuta de íons com um revestimento de permuta de cátions (símbolo de triângulo aberto), quanto relativo a resina de referência de permuta de íons sozinha, mas com o dobro do carregamento inferior (símbolo de diamante aberto);

[0016]A Figura 8 mostra a liberação típica da atividade na água do reator em um reator típico de água de ebulição da usina de energia nuclear durante a paralisação da operação plena de energia para a condição de reabastecimento;

[0017]A Figura 9 mostra o teste do resumo do fator de descontaminação de ^{60}Co do fluido refrigerante do reator da usina nuclear. Os dados sobre a resina sequestrante sintetizada na escala de laboratório (da Figura 5) são comparados à mesma resina floculada com uma quantidade ideal de resina de permuta de ânions (da Figura 4) e em seguida testados como um revestimento para a resina tradicional de permuta de íons (símbolo quadrado aberto);

[0018]A Figura 10 mostra o teste prolongado do fator de descontaminação de ^{60}Co do fluido refrigerante do reator da usina nuclear. Os testes da Figura 6 são prolongados com maiores volumes da amostra real do fluido refrigerante do reator provando a resina;

[0019]A Figura 11 mostra a TEPA ligada a sulfamida, $TEPAH_n^{n+}$ conjugada e outros tipos de sítios de coordenação de resina. Todas as formas de TEPA, ou covalentemente ligadas ou ionicamente ligadas ao sítio do ácido de ácido forte sequestrará o cobalto iônico através dos pares isolados de elétrons sobre o nitrogênio da TEPA que permanecem não carregados;

[0020]A Figura 12 mostra o teste piloto dos resíduos radioativos da resina sequestrante (forma de pó) contra as resinas comerciais em conta para a descontaminação de ^{60}Co em uma plataforma piloto instalada em um fluxo do processamento dos resíduos radioativos em um reator comercial de água pressurizada da usina de energia nuclear; e

[0021]A Figura 13 mostra a descontaminação da resina sequestrante de ^{60}Co empregando o laboratório e a proporção do produto de resina.

Descrição Detalhada da Invenção

[0022]A metodologia descrita não é com base em um processo de permuta de íons, mas, de preferência, um processo de sequestração em que resina típica de limpeza é modificada quer sinteticamente durante a produção ou pós-produção por meio do tratamento com produtos químicos adequados novos a fim de colocar os sítios ativos do ligante na resina que atrairá e irreversivelmente se ligará os íons de cobalto da solução (assim como os íons de cobalto potencialmente dos contaminantes coloidais) através da coordenação indutiva. Esta metodologia é especifica para os cátions do metal de transição, tal como, a produção de resinas sequestrantes empregando ligantes com base em multi-amina.

[0023]A invenção geral envolve a síntese das resinas sequestrantes de cobalto úteis para a remoção do cobalto derivada da radioatividade da água do fluido refrigerante dos reatores nucleares de água leve. A metodologia da sequestração para a separação dos cátions do metal de transição da solução aquosa escolhe a vantagem dos pares isolados de elétrons nos múltiplos átomos de nitrogênio no ligante com base em amina para classificar o cátion em oposição à interação eletrocinética direta dentro dos poros das resinas de permuta de íons normalmente empregados para realizar a separação de cátion. Esta aplicação descreve um algoritmo sintético para o acoplamento de tal amina se baseia covalentemente nas resinas de polímero com base em ácido sulfônico comercialmente disponível empregando uma ligação de sulfonamida.

[0024]A sulfonamida de tetraetilenopentamina (TEPA) tem sido empregada como um intermediário na síntese publicada de quelantes do ácido carboxílico com base na resina para o cobalto iônico, níquel, zinco e vários cátions de metal de álcali. Estes compostos de ácidos poli-carboxílicos tendem a ter uma forte dependência de pH em sua capacidade de quelação para qualquer um dos íons mencionados assim como tendem a ser não específicos para a captação destes cátions. Além disso, eles tendem, também, a promover a formação adversa de precipitados de hidróxido do metal de transição dentro dos poros da resina.

[0025]Ao contrário das outras resinas da técnica anterior, começamos com substratos da resina em forma de conta ou em pó que foram funcionalizados em todas as partes em oposição a simplesmente na superfície porque estas formas estão comercialmente disponíveis e são qualificadas para uso nos reatores de energia nuclear (nossa aplicação principal para as resinas sequestrantes). Como um resultado, muitas de nossas condições químicas e de reação são impostas pela presença de resistências de transferência de massa para ambos, reagente e liberação do produto para o local de reação. A forte ligação de um cátion bivalente imerso dentro da estrutura do poro físico de nossos substratos de resina é em grande parte inesperada a partir deste conjunto de técnica anterior dado seu foco na química da superfície e na permuta de ânions.

[0026]Antes de discutir a síntese da sulfonamida ou a estrutura física das próprias resinas, é importante reconhecer que a aplicação da indústria de energia nuclear dos ligan-

tes de sequestração para a captação de cátions do metal de transição na solução aquosa é distinta a partir do uso dos quelantes. Especificamente, a United States Nuclear Regulatory Commission em 10CRF Parte 61.2 define um agente de quelação com relação à geração de resíduos mistos na indústria de energia nuclear como um ácido policarboxílico de amina (por exemplo, EDTA, DTPA), ácidos hidroxil-carboxílicos, e ácidos policarboxílicos (por exemplo, ácido cítrico, ácido carbólico, e ácido glicônico). Para os propósitos desta aplicação, os ligantes de sequestração não incluem os agentes de quelação como definido acima, mas de preferência são sequências de grupos funcionais de doação de elétron indutivo, tal como, aminas de polialquilas, ou mais, de modo geral, grupos funcionais contendo elementos não carregados tipo oxigênio e nitrogênio (por exemplo, Figura 12).

[0027]A separação dos cátions do metal de transição, especificamente cobalto bivalente, mas também incluindo cátions de interesse para os reatores de água leve, tais como, níquel bivalente ou ferro e ferro trivalente não ocorrem por meio da permuta de íons, mas por meio da coordenação indutiva do íon do metal de transição pelos múltiplos elétrons de par isolado existente em pH neutro na funcionalidade do amino não carregado da base do ligante.

[0028]A classe geral dos compostos que constituem os produtos sintéticos são espécies de sulfonamida em que a ligação de sulfonamida se conecta a uma cadeia principal de rede de polímero de poliestireno divinilbenzeno da cadeia principal a um ligante consistindo em uma base de multi-aminas.

[0029]Por exemplo, a síntese começa com um material de resina comercial, tal como, Graver Technologies Co. PCH (uma resina sulfonada de polímero de poliestireno divinilbenzeno que normalmente serve com um meio de permuta de cátions) converte o sulfonato para um cloreto de sulfonila, e em seguida liga uma base de multi-aminas comercialmente disponível, tal como, TEPA.

[0030]As metodologias alternativas para o acoplamento do ligante com base em multi-aminas a resina de permuta de íons de ácido sulfônico que não envolve uma ligação covalente de sulfonamida, mas de preferência emprega uma associação iônica através de um agente de acoplamento de amônio quaternário, uma síntese com base em epóxido do agente de acoplamento quaternário, capacidade de equilíbrio para a ligação de cátions do metal de transição de interesse aos ligantes com base em multi-aminas, e questões relacionadas as cinéticas do desempenho da resina sequestrante ou em pó ou forma de conta são também discutidas.

[0031]Por exemplo, um acoplamento alternativo dos mecanismos entre a cadeia principal de polímero e a base do ligante de sequestração envolve um processo de síntese completamente diferente do que será primeiro descrito para o acoplamento da sulfonamida. Especificamente, o acoplamento alternativo envolve a associação iônica entre a funcionali-

dade do ácido sulfônico de PCH e uma funcionalidade do amônio quaternário que está sinteticamente acoplado à base do ligante de sequestração de multi-aminas. Este acoplamento, sendo iônico na natureza, é mais sensível como mudanças de pH do que o covalente acoplamento da sulfonamida e por esse motivo proporciona a funcionalização *in-situ* de PCH na usina, assim como, os processos dependentes de pH para liberar ou o ligante, o Co^{2+}, ou ambos na solução aquosa para processamento dos resíduos radioativos a jusante na usina do reator de água leve. Por referência, a finalidade da remoção do Co^{2+} mora no fato de que a maioria da exposição radioativa experimentada pelos trabalhadores nos reatores de água leve vem através da emissão gama por isótopos de cobalto produzidos no núcleo nuclear.

[0032]Continuando então com a síntese da sulfonamida, começamos por determinarem o produto necessário como uma fórmula química. Especificamente, representamos a cadeia principal de polímero de PCH por "-P-". Por esse motivo, a funcionalidade do ácido sulfônico de PCH é representada -P-SO_3H. A técnica anterior começa com as cadeias principais neutras de poliestireno divinilbenzeno, isto é, sem a funcionalidade do ácido sulfônico, e em seguida cria o cloreto intermediário de sulfonila -P-SO_2Cl em uma etapa única através da reação dos anéis de benzeno pendentes na cadeia principal da resina com $ClSO_3H$, resultando em uma superfície funcionalizada da partícula do polímero de preferência de funcionalidade em todas as partes dos poros do polímero como na presente invenção.

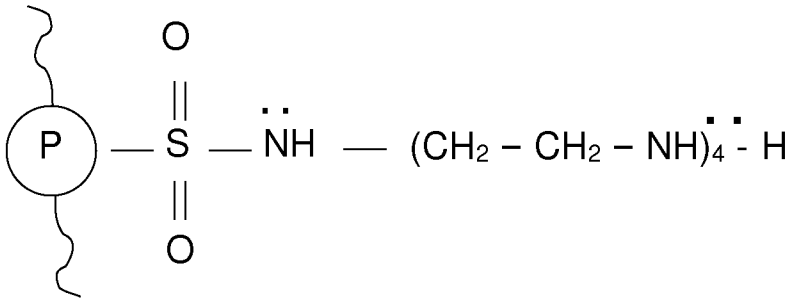
[0033]O ligante de sequestração, TEPA, é identificado quimicamente como $H_2N[CH_2CH_2NH]_4H$. Neste ponto listamos diversas aminas alternativas do ligante as quais estão comercialmente disponíveis. Observe que, em alguns casos, mais do que um sítio do ligante existe por amina, especificamente nos casos da poliamina, e por esse motivo a possibilidade de significantemente aumentar a capacidade para uma resina sequestrante para assumir os cátions do metal de transição existe através da escolha da poliamina. Uma amostra da lista de aminas é como segue:

etilenodiamina
dietilenotriamina (DETA)
trietilenotetramina (TETA)
tetraetilenopentamina (TEPA)
pentaetilenoexamina (PEHA)
tris(etilamino)amina (TEAA)
polialilamina
polivinilamina

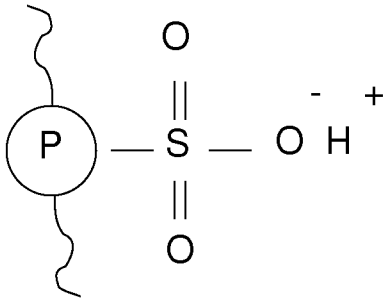
[0034]A polietilenoimina (PEI), em que uma ampla gama de pesos moleculares está disponível proporcionando múltiplos sítios do ligante quando se observa que cada sítio do ligante pode conter geometricamente seis pares de elétrons de coordenação e termodinamicamente pode ser mais estável com apenas cinco. No caso da amina da TEPA, apenas qua-

tro pares isolados de cobalto coordenado por elétrons.

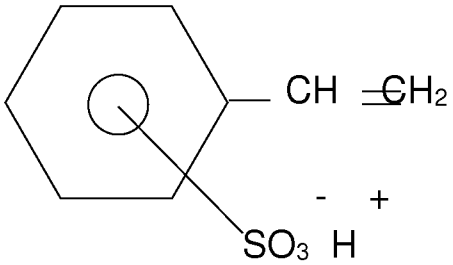
[0035]Para nossa síntese do exemplo, portanto, a sulfonamida produto é representada como -P-SO_2NH-[CH_2CH_2NH]$_4$H.



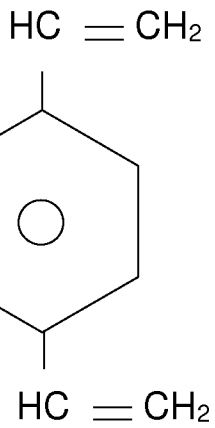
Observe que



representa um polímero de ácido sulfônico de estireno



e divinilbenzeno:



[0036]O método sintético é como segue:

[0037]1. Lavar e remover finos através da sedimentação e decantação de uma resina de permuta de cátions do sulfonato divinilbenzeno poliestireno comercialmente disponível na forma de pó. Observe que a síntese pode ser obtida empregando a resina em forma de

conta. Alternativamente, as partículas da resina em pó podem ser dimensionadas por despejar através de uma série de peneiras vibratórias de conhecida limitação das aberturas de malha definindo tanto os tamanhos de partícula superior quanto inferior permitido. O grau típico de sulfonação de um material polimerizado, como descrito acima, pode ser bastante elevado comparado a sulfonação da superfície dos polímeros formados a partir dos materiais não sulfonados de partida. Por exemplo, Graver PCH é de aproximadamente 88 % de sulfonada, significando que 88 % dos anéis de benzeno pendentes na cadeia de polímero são medidas para conter o grupo funcional de ácido sulfônico. Observe que tais graus elevados de sulfonação necessariamente indicam que o grupo de ácido sulfônico deve ser distribuído em todas as partes da estrutura do poro das partículas da resina ou na forma de pó ou na forma de conta. A síntese dos produtos de resina sequestrante de cobalto aceitável pode ser, também, obtida por começar com graus muito menores de sulfonação na cadeia principal da resina. De qualquer modo, tais materiais de partida na forma comercializada não são normalmente qualificados para o uso independente como resinas de permuta de íons nos reatores de energia nuclear.

[0038]2. A resina pode ser lavada com água desionizada para o neutro em pH e armazenada para o uso future e eventualmente seca por meio da evaporação da água em um fluxo de ar quente em um tipo de forno de rotação contracorrente de operação. Alternativamente, o pó de resina pode ser seco empregando-se uma lavagem de etanol e fluxo de ar quente seguido por evaporação à vácuo do etanol.

[0039]3. Continuar a secagem do pó de resina através da azeotropagem da água intersticial em tolueno.

[0040]4. Funcionalizar os grupos de ácido sulfônico para a síntese da sulfonamida através de um cloreto de sulfonila intermediário. A resina deve ser completamente seca. A funcionalização pode ser realizada em tolueno empregando cloreto de tionila. O produto desta etapa pode ser representado como -P-SO_2Cl. Obtivemos aproximadamente 100 % produção teórica na conversão do ácido sulfônico para cloreto de sulfonila no laboratório de pesquisa. A cloração do sulfonato de resina se difere das metodologias da técnica anterior que começam com a resina não sulfonada de divinilbenzeno poliestireno. Essa resina por sua vez é reagida com ácido monossulfônico ClSO3H para produzir a resina clorossulfonada diretamente. As metodologias da técnica anterior resultam na funcionalidade de menos cloreto de sulfonila na cadeia principal da resina do que pode ser obtida por iniciar com a resina sulfonada, tal como, Graver PCH, a qual é relatada ser 88 % funcionalizada.

[0041]Diversas variáveis foram identificadas como indicadores convenientes da conversão da reação ou para a etapa de cloração, que produziu um intermediário estável já que é mantido isolado da água, ou a etapa de amidação que produz o produto final.

[0042]Alterações de cores: O cloreto intermediário é uma cor púrpura intensa. A au-

sência daquela cor indica uma falta de cloração que resultará na má conversão à sulfonamida produto. A resina do produto é bege a levemente castanho na cor para a síntese da resina em pó. No caso das contas, o produto final pode ser significantemente mais escuro.

[0043]Análise elementar: A análise elementar pela calcinação das amostras com base na foi constatada para o rendimento menor do que os valores corretos para o teor de nitrogênio e cloreto comparados aos valores calculados a partir da capacidade de sequestração e da estequiometria da síntese. Por esse motivo, um teste qualitativo para a incorporação de compostos contendo nitrogênio tipo TEPA na matriz da resina é empregado com base na reação de ninidrina com menos de aminas totalmente substituídas.

[0044]Picos de infravermelho de transformação Fourier: O uso de FTIR para identificar a conversão de uma ligação S-O para uma ligação S-Cl, assim como, para identificar a ligação S-N na sulfonamida produto foi bem sucedida.

[0045]5. A etapa de ligação envolve reagir a base de multi-aminas, tal como, TEPA com a resina de cloreto de sulfonila. Esta etapa ocorre em um solvente de éter, tal como, monoglima ou diglima a 80 ºC durante aproximadamente 30 minutos. O grau de conversão na solução relatada na técnica anterior é de aproximadamente 60 %. De qualquer modo, os níveis mais elevados de conversão foram obtidos na presente invenção do que no caso da reação da superfície da técnica anterior por conduzir a reação através da remoção do produto de HCl através da adição de trietilamina.

[0046]A cautela com relação à manter o pó da resina na suspensão uniforme, como o reagente de multiamina é liberado, é realizada por seletivamente limitar a liberação da TEPA dissolvida no solvente de monoglima ao mesmo tempo que o pó da resina clorada intermediário é mantido na suspensão em excesso de solvente de monoglima por agitação. A fim de ainda facilitar o transporte da TEPA dentro dos poros da resina, tem sido constatado que a adição de até quatro por cento em peso de água pode ser adicionada a suspensão de monoglima sem significantemente hidrolisar o intermediário.

[0047]Isto resulta em uma conversão estimada e uma capacidade de captação de cobalto por este produto da resina sequestrante de aproximadamente 60 % a 90 % para resinas em pó de pequenas partículas e de aproximadamente 30 % a 50 % para as resinas típicas em forma de conta. A faixa de cada caso depende de superar a resistência de transferência de massa dentro dos poros da resina e entre as partículas da resina (nas sínteses da proporção) pela mudança da temperatura, tempo de reação, concentração do reagente, e/ ou metodologia de misturação.

[0048]6. O produto da síntese da etapa 5 é em seguida resfriado em uma suspensão de gelo e decantado, seguido por uma lavagem com etanol e secagem à vácuo.

[0049]7. A capacidade do produto da resina final de absorver o cobalto iônico nos sítios da TEPA dentro dos poros é influenciada pela estrutura do poro que permanece após

as lavagens da limpeza final são concluídas. Além disso, o cátion conjugado para os sítios de permuta de íons do ácido sulfônico restante deve ser aceitável para a usina nuclear uma vez que estes cátions podem ser despejados na água do reator se a capacidade de permuta de cátions do suporte do pré-revestimento no filtro desmineralizador na limpeza da água do reator (RWCU) não é suficiente. Também, o cátion conjugado pode afetar a carga positiva nos sítios adjacentes da TEPA que então pode repelir o íon de cobalto antes de ser de forma bem sucedida isolado.

[0050]Os procedimentos de lavagem para colocar a capacidade iônica remanescente da resina de sulfonamida em várias formas conjugadas foram desenvolvidos para a forma de hidrogênio, a forma de amônio, a forma de tetrametilamônio, a forma de sódio, e as formas de $TEPAH^{2+}$ e de $TEPAH^{3+}$. Em geral, a indústria de energia nuclear preferiria a forma de hidrogênio porque é de menos risco se potencialmente despejada no fluxo do fluido refrigerante do reator durante a purificação da água. O procedimento para cada uma destas formas é comparável a química de permuta iônica clássica exceto para as formas de TEPA catiônicas, as quais são abordadas na seção química de desligação abaixo.

[0051]8. Observe que um subproduto possível do procedimento sintético acima é uma associação iônica entre uma amina de TEPA protonada e um grupo de ácido sulfônico não reagido na resina original de PCH. Nos Referimos a esta impureza como “TEPA iônica”. Dos sítios do ácido sulfônico deixado não convertido para sulfonamida através do processo acima, descobrimos que normalmente pelo menos 10 % estão em uma forma iônica conjugada pelas formas catiônicas de TEPA. A TEPA iônica deve ser removida do produto final a fim de não comprometer os métodos analíticos desenvolvidos para seguir a captação do íon de cobalto pela resina sequestrante (descrita abaixo) assim como para evitar a adição de impurezas na água do reator para aplicações na indústria de energia nuclear. O método para remover a TEPA iônica é para lavar o produto sintético de resina completamente com uma solução aquosa saturada de cloreto de sódio. Os sítios do sulfonato não convertido devem ser deixados na forma de sódio através desta lavagem e podem ser convertidos para a forma de hidrogênio através exposição ao ácido frio.

[0052]9. Outra impureza sintética possível é fisissorvida da amina do ligante dentro da região da superfície dos poros da resina. Tal fisissorção foi vista no uso das resinas de permuta de íons na presença de bases não carregadas, geralmente aromáticas. A resina sequestrante sintetizada acima empregando a TEPA foi investigada para a presença de TEPA fisissorvida durante os estudos de captação do íon de cobalto e nenhum ligante fisissorvido mensurável ficou presente no produto final da resina sequestrante lavada.

[0053]Os testes do ligante de sequestração do cobalto ligado a sulfonamida na forma de resina acima foram conduzidos para a captação de radio cobalto empregando a água do reator obtida a partir de um reator de água leve (Figura 5 e 6). Estes testes sugerem que

a eficiência total da captação de cobalto da resina sequestrante estava entre um fator de 2 a 4 acima daquele obtido para um filtro desmineralizador típico revestido por pó empregado no campo com uma combinação de pré-revestimento de resina aniônica e de cátion. Além disso, os testes em laboratório indicam que a ligação do cobalto iônico através da coordenação no sítio do ligante da TEPA é essencialmente irreversível no pH neutro. Como o pH é diminuído para entre 1 e 3 o nitrogênio dentro da amina da TEPA é protonado e libera o Co^{2+} na solução. Outra redução no pH causa a hidrólise da sulfonamida, liberando o ligante carregado na solução.

[0054]Estas observações proporcionam a construção dos processos sistemáticos de tratamento de água que primeiro removem e em seguida se concentram para o processamento dos resíduos radioativos e disposição do cobalto radioativo encontrato no fluido refrigerante primário do reator típico de água leve. Finalmente, deve ser observado que os ligantes alternativos para TEPA que são mencionados acima, podem formar diferentes sítios de coordenação para outros cátions do metal de transição, desse modo proporcionando o potencial de corte das diferentes resinas sequestrantes para a captação seletiva das diferentes impurezas de cátion na água do reator e outros fluxos da usina na instalação do reator de água leve. Além disso, deve ser observado que o uso das poliaminas, tais como, polialilaminas de diferentes pesos moleculares, permitirão o corte da capacidade de equilíbrio da resina sequestrante.

[0055]Em uma modalidade alternativa, a ligação de sulfonamida é substituída por uma interação iônica tradicional entre o ácido sulfônico ionizado e uma funcionalidade de base totalmente de amônio quaternário, também ionizada. A separação dos cátions do metal de transição é realizada através da mesma interação de sequestração com a mesma base de ligante como no caso da sulfonamida. De qualquer modo, o acoplamento para a cadeia principal da resina polimérica já não é covalente, mas é administrado pelo pH da solução aquosa dentro dos poros da resina.

[0056]No pH neutro, como seria encontrado durante a operação típica das águas do fluido refrigerante do reator e águas de armazenamento da piscina de combustível no reator típico de água leve, a interação iônica que constitui o acoplamento do ligante para a resina é muito forte e não é normalmente removida pelas baixas concentrações de cátions na solução. No pH um pouco menor, o cobalto é removido do ligante e o acoplamento é deslocado desse modo liberando o ligante de base em amina na solução livre. Deve ser evidente então que esta metodologia oferece um mecanismo de pH dependente para a captura e a remoção dos cátions de cobalto a partir dos fluxos do processo de interesse tanto no sistema de fluido refrigerante do reator quanto nos sistemas de processamento dos resíduos radioativos.

[0057] Com relação a esta invenção, descrevemos primeiro uma síntese de um li-

gante da TEPA a uma funcionalidade do acoplamento do cloreto de trimetilamônio. Como com o acoplamento da sulfonamida, todos os ligantes de base em amina anteriormente mencionados podem ser também empregados. Além disso, existem outras metodologias sintéticas para a produção de múltiplas substituições quaternárias no lugar das substituições de trimetila descritas aqui. Finalmente, uma novidade adicional a esta metodologia especificamente involvendo o material do epóxido de partida e a base de amina do ligante da TEPA é que o sítio de sequestração resultante para o cátion do metal de transição é totalmente seis vezes coordenado com quatro pares isolados de elétrons do nitrogênio no plano e um par cada um a partir da amina terminal e do resíduo de hidróxido a partir do perpendicular epóxido de abertura para o plano. O cobalto isolado deste modo deve experimentar a pouca inibição cinética e deve ser ligado irreversivelmente.

[0058]A síntese dos compostos amônios quaternários acoplado para a TEPA começa com a substância comercialmente disponível, hidrocloreto de betaína, (metil carboxil) hidrocloreto de trimetil amônio, $^{+}N(CH_3)_3CH_2COOHCl^{-}$ (veja Figura 2). O hidrocloreto de betaína pode ser reagido com vários agentes de cloração para produzir cloreto de trimetil amônio de clorocarboximetila que então pode ser reagido com a tetraetilenopentamina (TEPA) ou outras aminas para formar a amida de betaína da TEPA como um exemplo de $^{+}N(CH_3)_3CH_2CONH(CH_2CH_2NH)_4HCl^{-}$.

[0059]Quando uma solução aquosa deste composto é passada sobre uma resina de permuta de cátions do ácido sulfônico dimensionado e limpa, tal como, Graver PCH, uma associação eletrostática entre o resíduo do sulfonato ionizado e o grupo de amônio quaternário ionizado liga o ligante de TEPA pendente na resina no pH neutro que pode, por esse motivo, funcionar como a resina de sulfonamida covalentemente acoplada anteriormente descrita. Um material de partida alternativo na metodologia de revestimento de Graver PCH é para empregar o análogo do ácido sulfônico da betaína, $^{+}N(CH_3)_3CH_2SO_3HCl^{-}$. A ativação do grupo de ácido sulfônico ou por cloração ou esterificação seguida pela amidação com TEPA ou outras aminas produzirão uma betaína sulfonamida, $^{+}N(CH_3)_3CH_2SO_2NH(CH_2CH_2NH)_4HCl^{-}$. Tanto as amidas carboxílicas e as sulfonamidas são estáveis à hidrólise em soluções de pH próximas a neutras como constatado nas usinas BWR/ PWR.

[0060]A síntese da carboxiamida da betaína da TEPA (veja a estrutura acima) ou outros análogos de amida de amina podem ser feitos por meio da (1) reação de trimetil amina com bromoacetato de etil ou de metila seguido pela amidação do éster de betaína de trimetil amônio produzido com a TEPA ou outras conversões de aminas (2) do ácido carboxílico de hidrocloreto de betaína a um éster pela esterificação do ácido catalisado, novamente, amidação com a TEPA ou outras aminas. Os análogos de sulfono podem ser feitos pela reação dos ésteres de etila ou metila sulfônica de bromometila com trimetil amina. O éster do sulfonato de bromometila de trimetil amônio resultante é amidado com a TEPA ou qual-

quer uma outra amina. Estas metodologias sintéticas produzem limitada betaína como moléculas que podem (1) revestir ionicamente o grupo de ácido sulfônico de Graver PCH e (20 tem um ligante de sequestração para o cobalto e outros íons de metal. Veja a Figura 2.

[0061]A metodologia sintética permite que estes análogos de betaína de peso molecular a serem purificados por meio da cromatografia ou da cristalização a fim de que a "solução do revestimento" é livre de TEPA não covalente. Deve ser mostrado que a presença de sem ou de TEPA em excesso em ou a pequena preparação de molécula síntese preparação ou TEPA covalentemente ligada ao PCH pode mascarar a análise espectrofotométrica anteriormente discutida para avaliar a capacidade de captação do íon de cobalto na forma final da resina de PCH modificada. Os complexos da TEPA livres com íon de cobalto e absorve a luz vigorosamente em 310 nm, mascarando a fraca absorção de íon de cobalto em 510 nm. A remoção da TEPA livre na resina de PCH envolve uma série de lavagens empregando solução de cloreto de sódio, água e etanol. O revestimento de baixo peso molecular para eliminar a TEPA livre foi descrito.

[0062]Um novo ligante da TEPA com pequenas moléculas de não betaína tendo um grupo amônio quaternário foi desenvolvido empregando um cloreto trimetil amônio do epóxido comercialmente disponível (2,3 epoxipropil), $CH_2OCHCH_2N^+(CH_3)_3\ Cl^-$) (veja a Figura 3). Esta molécula pode suportar abertura do anel de epóxido pelo grupo de amino primário da TEPA ou qualquer outra amina para produzir 1-N/ tetraetilenopentamina 2-hidróxi cloreto de propil 3-trimetil amônio, $(CH_3)_3N^+CH_2CH(OH)CH_2NH(CH_2CH_2NH)_4\ Cl^-$. Esta estrutura tem o sítio do ligante coordenado de seis dobras completas para a sequestração do metal, que são de cinco pares isolados de elétrons no nitrogênio e um par isolado estericamente posicionado na hidroxila substituinte que completa a esfera de coordenação dos cátions dos metais de transição do tamanho aproximado do íon de cobalto. Veja a Figura 3.

Métodos Analíticos para Avaliar a Capacidade de Sequestração

[0063]Neste ponto é válido mencionar diversos métodos analíticos que foram desenvolvidos especificamente para avaliar a capacidade do íon de cobalto do ligante de sequestração da TEPA na cadeia principal da resina de PCH acoplada através da funcionalidade da sulfonamida como a pouco descrita. Primeiro, o material do produto é acessível para a análise elementar padrão para a determinação da relação de enxofre para nitrogênio que deve produzir uma determinação quantitativa da capacidade de captura do cobalto; apesar de que, nossa experiência com a calcinação e GC/ms dos vapores capturados têm níveis reais minimizados de ambos nitrogênio e cloro nos materiais da amostra da resina. Além disso, um teste padrão de ninidrina para a presença de nitrogênio (que é, de cor roxa) na resina pode ser empregado para determinar o sucesso do procedimento sintético para a incorporação da TEPA. Terceiro, a captação do cobalto a partir da solução aquosa pela resina sequestrante inventiva pode ser seguida através da cor rosa causada pelo cobalto na

resina nos sítios de permuta de íons residuais, e cor marrom na resina rosa para as localizações do cobalto isolado, desse modo, permitindo estudos técnicos da uniformidade da frente do cobalto através dos pré-revestimentos típicos de resina nos filtros desmineralizadores ou através dos leitos típicos de resina, tais como, aqueles encontrados na usina de polimento de condensado das instalações nucleares típicas. Quarto, a presença de TEPA iônica, definida como a adição de um próton a um nitrogênio terminal primário da TEPA acoplada com o íon de cobalto isolado, pode ser discernida através de sua cor marrom na solução uma vez que é lavada da resina. Quinto, os procedimentos para avaliar a capacidade de ruptura das colunas da resina sequestrante foram desenvolvidos empregando espectrofotometria UV-vis em que a captação do íon de cobalto é monitorada empregando a faixa de absorção a 510 nm e a captação de cobalto na TEPA livre, indesejável, é monitorada empregando a mais ampla faixa de absorção a 310 nm. Sexto, a formação do intraprocesso de ambos o cloreto de sulfonila intermediário e o produto final da sulfonamida pode ser seguido por mudanças distintas no espectro infravermelho de transformação Fourier de uma pequena amostra da suspensão de resina em todas as partes o processo de síntese.

[0064]Os procedimentos analíticos para determinar a capacidade iônica remanescente e a capacidade total de sequestração da resina sintética de sulfonamida são agora descritos. Uma coluna de aproximadamente 250 mg de resina é lavada com muita água em uma pipeta que é ligada a uma bomba peristáltica liberando aproximadamente 150 ml/h de 17 mM da solução aquosa de íon de cobalto. A espectrofotometria UV-vis é empregada para caracterizar o eluente. Falando simplesmente, a solução de íon de cobalto deve ser rosa, o complexo de sequestração do cobalto com a TEPA deve ser marrom, e estas espécies são determinadas por 510 nm e 310 nm picos, respectivamente. Na resina, que na forma de pó começa com uma cor bege ou levemente castanha, um colorido chocolate profundo frontal deve ser visto atravessando a parte de cima da coluna para a parte inferior como a TEPA dentro da resina que isola o íon de cobalto. A resina antecedente voltará a rosa quando os sítios de permuta de íons capturam o íon de cobalto. Uma medida da capacidade iônica pode ser determinada a partir da decomposição do cobalto, e uma medida da capacidade de sequestração pode ser determinada a partir da quantidade de cobalto absorvida por grama seca de resina pelo complexo de TEPA de cor chocolate. Vários outros esquemas colorimétricos são desenvolvidos quando formas de TEPA iônica isolam o cobalto e passam através da coluna de resina.

[0065]Um resultado inesperado para descrever, neste ponto, é que a taxa na qual a faixa chocolate atravessa a coluna de resina dependerá primeiro da capacidade total de sequestração, que é esperada, mas também da taxa de fluxo da solução provada de cobalto. Como a taxa de fluxo é reduzida para o ponto em que a liberação do cobalto ocorre em uma escala de tempo comparável para a difusão do cobalto dentro dos poros da resina para e a

partir do sítio de sequestração, a taxa na qual a faixa chocolate atravessa a resina diminui de novo. Em outras palavras, alguns sítios de sequestração são inacessíveis devido à resistência de transferência de massa dentro da geometria do poro na taxa de fluxo especificada dos testes, mas tornam-se acessíveis se o tempo suficiente é levado em consideração pela redução da taxa de fluxo bem abaixo do valor especificado. Não é incomum ver a expansão do teste a partir de um número de minutos para um par de horas até várias horas a vários dias, se todos os sítios de sequestração possíveis são as oportunidades proporcionadas para ligar o íon de cobalto.

Síntese da Resina Sequestrante na Forma de Conta

[0066]As resinas em forma de conta são importantes porque a maior parte dos reatores de água pressurizada na indústria de energia nuclear e no processamento dos resíduos radioativos em quase todas as usinas de energia com reator de água leve empregam contas nos desmineralizadores de leito profundo ao invés de empregar resina em pó nos filtros desmineralizadores. A síntese é a mesma para tanto a forma de conta quanto a forma de pó, e é descrita abaixo. Entre as resinas em forma de conta, existem dois principais tipos de conta empregados na indústria; gel e contas macroporosas. Preocupações têm sido levantadas sobre a resina gel versus a macroporosa, e os detalhes de cada tipo de resina devem ser descritos nas seções que seguem.

[0067]Os problemas com a estrutura do poro nas contas de resina gel foram observados, especificamente, o colapso de poro durante a exposição aos solventes de diferentes qualidades termodinâmicas que inibem o transporte dos reagentes de amina para o local de reação do cloreto de tionila. As resinas gel são polímeros de cadeia flexível sem poros bem formados que tendem a sofrer um colapso quando indo para soluções hidrofóbicas mais típicas daquelas necessárias para o processo de síntese da sulfonamida para a ligação dos ligantes de sequestração covalentemente ligados.

[0068]Como discutido na técnica anterior, as principais reações químicas para produzir os sítios de sequestração como aqueles de interesse nesta patente são feitos iniciando com um copolímero gel de estireno e divinil benzeno. Este material é hidrofóbico e os sítios precursores do ácido sulfônico são adicionados pela reação de superfície somente. Na realidade, a reação diretamente com o ácido clorossulfônico em baixa temperatura funcionalizará em cada surperfície do anel de benzeno com um grupo de clorossulfonato que em seguida pode ser reagido diretamente com uma amina tipo TEPA, mais uma vez em baixa temperatura, até próximo a conclusão muito rapidamente.

[0069]Este comportamento está em contraste com nossa metodologia que requer o uso de resinas de permuta de cátions do ácido sulfônico de graduação nuclear como material de partidas, ou em conta ou na forma de pó. Lembramos que a estrutura do poro físico limita o acesso aos sítios do sulfonato interior, assim como, oferece resistência à difusão

para o transporte dos reagentes tipo TEPA e dos produtos tipo ácido hidroclórico. Por esse motivo, nas geometrias do poro em oposição à superfície livre, as reações não ocorrem até a conclusão, podem ser dirigidas em temperaturas mais elevadas por mais tempo, e devem facilitar a remoção dos produtos de pequenas moléculas tipo HCl a fim de melhorar a conversão à sulfonamida desejada. Por exemplo, as análises elementares sugerem que na maior parte de um terço a uma metade dos sítios químicos do ácido sulfônico dentro da conta dos poros da resina são, na realidade, convertidas na síntese para a sulfonamida quando comparada à técnica anterior em que as reações da superfície alcançam a conversão completa muito rapidamente.

[0070]Testes foram realizados com a resina gel em conta por tetraetilenopentamina (TEPA) e outras aminas que resultaram na funcionalização da superfície apenas dos grupos de ácido sulfônico. Por exemplo, os testes com ambas as aminas que são estruturalmente lineares ou ramificadas foram tentados. No primeiro caso, os compostos de etilamino de ambos os pesos moleculares mais baixos e mais elevados do que a TEPA foram tentados e os resultados indicaram menores valores tanto nos termos de conversão química de sulfonamidas como determinado pela capacidade de sequestração do íon de cobalto. No segundo caso, a síntese de uma sulfonamida iniciando com uma resina gel contendo tensoativo e grupos intersticial de ácido sulfônico reagidos com *tris* (etilamino)amina (TEAA) em um dos grupos primários de amina produzindo um sítio de sequestração tipo garra. Os testes nesta resina mostraram que nem os ligantes tensoativos nem os ligantes intersticiais isolaram quantidades significantes de cobalto. Muitos poucos ligantes tensoativos existem para o caso de uma estrutura da resina gel e os ligantes intersticiais são protegidos do cobalto analisado pela elevada resistência de transferência de massa devido tanto ao espaço limitado do poro quanto a elevada tortuosidade do poro.

[0071]Os resultados intersticiais foram confirmados pelo esmagamento das contas, misturando as soluções mais uma vez e obtendo maiores conversões e maior capacidade de captação de cobalto. Estas observações são os resultados inesperados dos impactos estruturais da geometria do poro do polímero e não são vistos na literatura/ técnica anterior que normalmente descreve as reações da superfície somente.

[0072]As contas de resina macroreticulares ou macroporosas são fisicamente distintas das resinas tipo gel pelo fato de que consistem em duas regiões fisicamente contínuas do poro. O núcleo central de uma conta macroporosa normalmente é construído de cadeias poliméricas emaranhadas, firmemente unidas, que formam uma região de aproximadamente não porosos. Nesta região do núcleo, existem poucos grupos funcionais de permuta de íons. O núcleo é circundado por uma região consistindo em cadeias de polímero tipo mais duras, menos flexível, que se agregam para formar as paredes do poro aproximadamente rígidas. Nesta região macroporosa assim chamada, a estrutura do poro permanece intacta quando

as paredes do poro são funcionalizadas com os sítios de permuta de íons, tal como, sitios de permuta de cátions do ácido sulfônico. É destes grupos de permuta de cátions que são também reagidos como descrito nesta aplicação com várias multiaminas através dos intermediários de cloreto de tionila para formar estruturas indutivas de doação de elétron que atraem e ligam os metais de transição tipo cobalto. Esta ligação ocorre em aproximadamente cinco ordens de maior magnitude de energia do que pode ser obtida por meio da simples permuta de íons, com base no valor da literatura para a energia de ligação do cobalto para a TEPA na solução. Estes ligantes sulfônicos formam os sítios de sequestração das contas de forma química completamente análoga como na resina sequestrante em pó.

[0073]A estrutura do poro das resinas em conta macroporosa é fisicamente estável para as mudanças de qualidade do solvente, desse modo, permitindo a transferência de massa dos reagentes e dos produtos para e a partir dos locais de reação do cloreto de tionila sem o colapso de poro quando os solventes são alternados entre o hidrofílico e o hidrofóbico. A necessidade de empregar uma tal estrutura de conta macroporosa para produzir a síntese da resina sequestrante na forma de conta é um resultado inesperado deste trabalho.

[0074]Em relação aos métodos analíticos colorimétricos para desenvolver tanto a capacidade do ligante de sequestração quanto à capacidade residual de permuta de íons da resina sequestrante na forma de pó empregando a TEPA, tanto o gel quanto as contas macroporosas são mais escuros na cor comparados a resina em pó. Por esse motivo, aqueles testes analíticos são mais difíceis de confirmar pela cor. De qualquer modo, onde a cor é difícil de determinar, o espectro UV-vis ainda detectará os picos empregados para a confirmação da separação, por exemplo, do cobalto ligado a TEPA.

[0075]As resinas de permuta de cátions com base tanto no ácido carboxílico- quanto no ácido sulfônico- foram empregadas como o substrato macroporoso para a criação do sítio de sequestração. Estas resinas em gota macroporosas de permuta de cátions estão comercialmente disponíveis, são normalmente fornecidas na forma de sítio de permuta de hidrogênio, tendem a ser várias centenas de mícrons no diâmetro, e podem ser funcionalizadas para o intermediário de cloreto de ácido empregando a mesma química fundamental descrita para a síntese das resinas sequestrantes na forma de pó descritas aqui. Os ligantes de sequestração formados a partir das multiaminas lineares tipo TEPA, multiaminas ramificadas tipo TEAA, e aminas poliméricas de peso molecular inferior, tal como, a polialilamina foi estudada para a captação do íon de cobalto. As amostras tanto da conta intacta quanto da conta esmagada destas resinas sequestrantes macroporosas foram estudadas para examinar a capacidade de captação de cobalto na superfície e nos sítios intersticiais de sequestração, respectivamente.

[0076]Como nos casos de conta de resina gel descritos acima, existem inesperadas resistências de transferência de massa para a síntese e para a captação de cobalto para os

ligantes de multiamina ramificados e poliméricos até mesmo quando empregando estruturas matrizes macroreticulares altamente porosas para a conta. Para o caso linear, no entanto, os ligantes de sequestração formados dentro da região macroporosa da matriz da resina apresentaram capacidade de captação do íon de cobalto significantemente mais elevada do que a resina de permuta de íons equivalentes propriamente dita. Este resultado foi observado em geral para sitios de permuta de cátions com base em ácido carboxílico- (ácido fraco) e ácido sulfônico- (ácido forte). Uma vez que as resinas de permuta de cátions de ácido forte normalmente dominam a indústria de energia nuclear em tanto na forma de pó e de conta para a purificação dos fluxos do fluido refrigerante do reator de operação quanto para a limpeza dos fluxos do processo dos resíduos radioativos, esta aplicação se foca nas resinas macroporosas de permuta de cátions de ácido sulfônico. Nas seções que seguem a síntese das resinas sequestrantes em forma de conta para uso nos desmineralizadores de leito profundo são descritas.

[0077]Uma síntese foi realizada em uma resina macroporosa de permuta de cátions comercialmente disponível, Purolite NRW 1600, que é empregada para a permuta de cátions nos desmineralizadores de leito profundo para os processos de purificação da água nas usinas comerciais de energia nuclear. As características desta resina em gota macroporosa incluem 2.1 equivalentes por litro (eq/l) da capacidade total, de 43 % a 48 % da retenção da umidade intersticial, 570 ± 50 µm de diâmetro médio. Esta resina é empregada em uma usina de energia nuclear em que a regeneração não é necessária. É uma resina de elevada capacidade com seletividade elevada para césio, sódio, e cobalto, e as cinéticas de permuta de íons para esta resina são boas com elevada capacidade de carregamento. A síntese dos sítios de sequestração da sulfonamida e as observações para esta resina em conta consistem nas etapas que seguem, as quais são derivadas do conhecimento da mesma síntese iniciando com a resina de permuta de cátions na forma de pó como descrito aqui:

[0078]1. A resina em conta (forma H) seca a 50 ºC sob um vácuo durante 24 horas. 40 % de água em peso da resina foi removida. A destilação azeotrópica da resina no tolueno mostrou que a remoção final da água foi difícil nesta resina macroporosa. A resina seca no forno se afixa facilmente ao vidro, a resina seca é de uma cor púrpura negra e não afetada em qualquer alteração de cor pelo ácido, base ou solvente orgânico.

[0079]2. As contas secas se afixam a parede de vidro em tolueno e tornam-se suspensas quando o cloreto de tionila é adicionado, que entra no volume intersticial macroporoso. Esta etapa de cloração forma o cloreto de tionila intermediário necessário para a síntese da sulfonamida. A resina seca (cloreto de sulfonila NRW 1600) é uma resina de cor púrpura. É realizada do mesmo modo como a resina sequestrante em forma de pó com a observação adicional que a temperatura da reação pode ser aumentada para tão elevada quanto 80 ºC a

fim de auxiliar a aumentar a conversão final. Este resultado inesperado, em outras palavras, a capacidade de aumentar a temperatura bastante elevada sem a danificação do produto final, é uma consequência do fato de que a resistência de transferência de massa dos reagentes alcançando a cadeia principal sulfonada da resina de poliestireno é muito maior dentro dos poros da resina do que no caso da reação da superfície livre descrita nas temperaturas muito baixas.

[0080]Ao mesmo tempo que a técnica anterior sugere realização da reação da cloração para converter o ácido sulfônico para ácido clorossulfônico empregando o cloreto de tionila no tolueno de 0 a -5 ºC, descobrimos que uma vez que a água intersticial dentro dos poros da resina foi removida através da azeotropia do tolueno da temperatura de cloração pode ser aumentada a 80 ºC. Mesmo nesta temperatura durante aproximadamente 24 horas, ao mesmo tempo que, refluxando o solvente do tolueno, a reação não vai para a a conclusão por causa das resistências de transferência de massa. Descobrimos da análise elementar que normalmente somente metade dos sítios do ácido sulfônico disponíveis é clorada. Apesar de tudo, isto é suficiente para produzir uma cor púrpura profunda para a resina e resultará na amidação suficiente na subsequente adição da multiamina, tal como, TEPA.

[0081]A técnica anterior também sugere que a coloração da superfície pode ser obtida com a adição estequiométrica do cloreto de tionila, a reação nos poros da resina é bem sucedida com significante excesso de cloreto de tionila, até 2,25 vezes a estequiometria teórica.

[0082]A integridade da geometria do poro durante remoção da água intersticial não é uma questão nas reações da técnica anterior as quais são realizadas na superfície do polímero. No presente caso, assim como para a resina em conta, a remoção da água intersticial por meio de secagem física tende a causar o colapso de poro resultando na má conversão dos grupos de ácido sulfônico internos para clorossulfonato. Ao invés da substituição física da água intersticial pelo tolueno durante a destilação azeotrópica realiza a remoção de água sem o colapso de poro e por esse motivo facilita as subsequentes reações que deveriam ser normalmente de transferência de massa limitada.

[0083]3. A etapa de amidação para converter o intermediário clorado para a resina sequestrante da sulfonamida foi feita de acordo com os procedimentos descritos aqui para a forma de pó, a não ser que o tempo de reação e a temperatura possam ser significantemente estendidos (por exemplo, até 24 horas e 60 ºC) devido à necessidade de submeter inesperada resistência à difusão comparada à série de reações do tensoativo convencional. A resina também se aglutinou, mas os aglutinados de contas foram separados por meio de agitação aumentada e da adição de formamida de dimetila, ambas as quais não são necessárias na síntese da resina em pó. As contas filtradas foram finalmente lavadas com água e metanol.

[0084]Por razões análogas à cloração, a reação de amidação para criar a sulfonamida a partir do ácido clorossulfônico e da TEPA é realizada em temperaturas muito mais elevadas e por mais tempo dentro da geometria do poro que a técnica anterior sugeriria com base na experiência da reação da superfície. No presente caso, a temperatura da amidação é mantida tão elevada quanto 65 ºC durante o tempo de 24 horas.

[0085]Mais uma vez, como no caso da concentração dos reagentes na etapa de cloração, a concentração da TEPA na etapa da amidação pode significantemente exceder a estequiometria teórica para tanto quanto um fator de 1,5 a 10.

[0086]4. O teste das contas com a ninidrina apresentou contas púrpuras confirmando a incorporação do nitrogênio da amina. As contas testadas com solução aquosa de íon de cobalto (normalmente 17 milimolar de cloreto de cobalto neste estudo) apresentaram uma cor marrom caracterizada pela absorvência a 310 nm que é indicativo da separação de cobalto.

Avaliação da Resina Sequestrante em Pó para a Limpeza do Radio cobalto

[0087]Como discutido, a limpeza das espécies iônicas, tais como, cobalto e níquel nos fluxos aquosos da usina de energia nuclear é importante para reduzir a dose pessoal. A metodologia da presente invenção é desenvolvida para a separação dos íons selecionados (tipo, cobalto e níquel) especificamente na presença de outros íons do metal de transição (tais como, ferro, níquel, zinco, etc.). Esta resina pode ser também empregada em qualquer usina de energia nuclear de água leve para a remoção do cobalto ativado, e outras espécies similares.

Avaliação 1

[0088]A fim de assegurar um pré-revestimento uniforme das resinas sequestrantes nos septos da fábrica, é necessário flocular a resina sequestrante com a resina padrão de permuta de ânions. A capacidade de cátion restante da resina sequestrante serve quanto para se obter a floculação adequada e remover o cobalto; por esse motivo, é necessário determinar a quantidade otimizada de resina aniônica para misturar com a resina sequestrante. Os meios foram misturados com a resina aniônica e em seguida observados para as características ideais de floculação. A quantidade de resina aniônica empregada no teste inicial com a resina sequestrante foi de 5 %, 10 %, 20 % e 50 %. O segundo conjunto de testes da resina sequestrante empregou muito menos resina aniônica, de 1 % a 10 %. Isso é porque a capacidade catiônica da resina sequestrante é muito menor do que a resina padrão de permuta de cátions.

[0089]Para o primeiro conjunto de testes variando na concentração da resina aniônica de 5 % a 20 % para as capacidades de aglomeção apenas uma redução do volume relativo de 5 minutos foi empregada como apenas uma das amostras mostrou uma floculação decente com sobrenadante límpido. Somente 5 % da relação padrão de resina aniônica

produziu a clareza do sobrenadante e floculação decente floculada.

[0090]Um segundo conjunto de teste foi concluído com níveis reduzidos de resina padrão aniônica adicionada, 1 %, 2 %, 5 % e 10 % dos níveis. Estes valores mais baixos estão provavelmente relacionados à capacidade reduzida de cátion do ácido sulfônico da resina sequestrante porque a porção do ligante não deve interagir com a resina aniônica.

[0091]Ambos os 5 % e os 10 % das amostras da relação da resina aniônica mostraram os melhores resultados para os volumes de sedimentação e da qualidade líquido sobrenadante.

Avaliação 2

[0092]Após os testes para as características ideais de floculação, as misturas foram avaliadas pela capacidade de sequestração de cobalto para estar seguro da não deterioração nas capacidades seria apresentado pela presença da resina aniônica.

[0093]As amostras de teste para 2 %, 5 %, 10 %, 20 % e 50 % da carga de ânion foram avaliadas quanto à capacidade elementar de sequestração de cobalto.

[0094]As amostras foram filtradas, lavadas com água desmineralizada, etanol e secas em um forno à vácuo de baixa temperatura. Os dados específicos da capacidade, mg Co/gm da resina sequestrante, são mostrados na Figura 4. Como mostrado, não existe alteração ou redução na capacidade do cobalto na faixa das suspensões determinadas serem ideais para a aplicação nos sistemas de uma usina real.

[0095]É claro que uma vez que floculada com a quantidade ideal de resina aniônica, a resina sequestrante pode ser empregada como um revestimento ou como uma mistura com outros pré-revestimentos pré-floculados.

[0096]A resina sequestrante inventiva fornece uma limpeza muito mais rápida e mais elevada na atividade da capacidade, como mostrado nas Figuras de 5 a 7 em que o material da resina mostrou um melhoramento de ~3 vezes na eficiência da remoção do cobalto, dos cátions primários do fluido refrigerante (incluindo ^{58}Co e ^{60}Co) deste modo permitindo tempo fora de operação reduzido de via decisiva nas interrupções e outros transitórios da usina. As taxas da dose externas do núcleo são também reduzidas, deste modo resultando na exposição reduzida à radiação global nas usinas nucleares. A redução das espécies elementares específicas da água de alimentação do reator para eliminar a produção de ^{60}Co e de ^{58}Co tem grandes implicações na indústria, uma vez que o ^{60}Co e o ^{58}Co são os radionuclídeos predominantes responsáveis pela maioria da dose de radiação do desligamento em BWRs e PWRs. Especificamente, os métodos de remoção de cobalto do estado da técnica atual requerem vários dias após a paralização para reduzir os níveis da atividade a um nível seguro, deste modo, tornando os fatores de limitação impactação dos horários de interrupção (caminho crítico). A Figura 8 mostra a liberação típica da atividade em uma usina durante a paralização.

Exemplo 1

[0097]Diversos ciclos de teste com revestimentos de resina sequestrante de sulfonamida cobalto, com base em PCH ("resina sequestrante") foram concluídos empregando água do reator da usina nuclear contendo radio cobalto ^{60}Co. Como valores de referência os quais atualmente empregados na usina, o desempenho da resina sequestrante foi comparado a duas configurações comerciais do pré-revestimento da mistura resina-fibra em pó: a mistura padrão de 67 % de resina e 33 % de fibra da usina, Ecodex P202H (daqui em diante P202H) como um meio de suporte em conjunto com seu revestimento padrão de resina e a mistura padrão de 90 % de resina, 10 % de fibra da usina, Ecodex P205H (daqui em diante P205H). O teste da resina sequestrante foi concluído com uma combinação de um terço do pré-revestimento empregando o material como um revestimento, e em seguida misturado com P202H ou como uma quinta opção empregando a mistura do material como uma entidade pré-floculado formando um pré-revestimento de camada única.

[0098]A descontaminação do fluxo da água do reator pela remoção do radio cobalto ^{60}Co foi detectada pela contagem das amostras da água do efluente. Como mostrado na Figura 9, o revestimento da resina sequestrante pré-floculado forneceu o melhor desempenho da remoção do ^{60}Co de qualquer combinação de pré-revestimento. Isto é provavelmente porque o meio de resina sequestrante foi uniformemente distribuído no revestimento e estacionário como fluxo batido sobre ele. A maioria das análises não tinha ^{60}Co detectável no efluente e os níveis da Atividade Mínima de ^{60}Co Separável (MDA) foram empregados para calcular o Fator de Descontaminação (DF) de ^{60}Co.

[0099]A próxima melhor realização da combinação de pré-revestimento foi P205H com a mistura de resina sequestrante como um revestimento. O melhor terceiro desempenho foi empregando P202H como um suporte e a mistura de resina sequestrante como um revestimento. Estes resultados são consistentes com a quantidade da capacidade do material de suporte.

[00100]Estes dados do DF fornecem evidências suportanto a reivindicação de que as resinas sequestrantes de cobalto demonstram capacidade mais elevada de captação e melhor desempenho do pré-revestimento do que a resinas em pó de permuta de íons comercialmente disponíveis qualificadas para uso com a água do reator na indústria de energia nuclear.

[00101]Apesar de não ser o principal objetivo destes testes, outros radionuclídeos tais como, ^{54}Mn, ^{58}Co, e ^{65}Zn foram também quantitativamente removidos pelos testes de pré-revestimento empregando P205H como um suporte e a resina sequestrante como um revestimento.

Exemplo 2

[00102]Os testes foram também concluídos empregando água na piscina de com-

bustível irradiado da usina nuclear contendo ^{60}Co. Similar ao teste da água do reator, a resina sequestrante foi testada como um revestimento a 0,1 lbs/ ft^2 seco sobre um 0,1 lb./ft^2 seco do pré-revestimento base de P202H e comparado ao desempenho do valor de referência de P202H sozinho atualmente empregado para a limpeza da piscina de combustível irradiado na usina de energia nuclear. Os resultados deste teste são resumidos na Figura 7. Em geral o revestimento da resina sequestrante aumentou o DF por meio de um fator de 2 a 4 durante todo o período de teste inteiro.

[00103]Mesmo que os testes empregando a resina sequestrante como um revestimento estivessem prometendo em até cinco litros de produção, foi necessário determinar o desempenho mais elevado de produção. Em condições ideais, estes testes seriam executados até que a eficiência da remoção do ^{60}Co diminuísse a fim de que uma capacidade operacional para os meios possa ser determinada.

[00104]A Figura 10 compara a execução estendida de produção para o valor de referência, P205H e um revestimento da resina sequestrante floculada. A figura inclui os dados do revestimento da resina sequestrante pré-floculada da Figura 9 para comparação.

[00105] Os pré-revestimentos do revestimento da resina sequestrante claramente superam o valor de referência P205H nos pirmeiros cinco litros processados. O desempenho do ciclo estendido de P205H ultimamente no ciclo é difícil de explicar e não foi repetível.

Comparação do Desempenho em Escala de Laboratório e em Maior Escala da Resina em Pó

[00106]As amostras da resina sequestrante inventiva na escala de laboratório e em um sintetizador capaz de múltiplos tamanhos de lotes de quilograma foram comparados a seu desempenho de descontaminação de ^{60}Co em um reator comercial de água de ebulição da usina de energia nuclear. Diversos litros de água efetiva do reator passaram através de três exemplos de pré-revestimentos de resina em pó em uma plataforma piloto desmineralizadora do filtro capaz de avaliar a atividade do ^{60}Co através de varredura gama na entrada e na saída da plataforma. Os pré-revestimentos testados foram um suporte de uma resina comercial em pó misturada pré-revestimento de permuta de íons que serviu como o teste do valor de referência, um revestimento da resina sequestrante floculada com uma pequena quantidade de resina aniônica sobre esse pré-revestimento que havia sido sintetizado empregando a metodologia de escala de laboratório descrita no corpo original deste pedido de patente, e um revestimento da resina sequestrante inventiva floculada produzida pelo fornecedor de graduação. Os resultados são mostrados na Figura 13 em que ambas as amostras da resina sequestrante realizada equivalentemente e ambas substancialmente excederam o fator de descontaminação do valor de referência do suporte. Estes dados fornecem a clara evidência da redução bem sucedida para a prática da tecnologia da síntese descrita nesta aplicação.

[00107]Ao proporcionar um aumento na atividade de remoção, a presente invenção deve reduzir os impactos do caminho crítico e permite interrupções muito curtas resultando em menores custos de substituição de energia, assim como, planejamento otimizado de carga de trabalho para a interrupção e trabalhadores de manutenção. A dose do trabalhador deve ser também reduzida, assim como, a geração dos resíduos radioativos e eventuais custos de disposição.

[00108]A presente invenção fornece uma (1) redução do tempo de caminho crítico durante as interrupções e outros transitórios não produtores de energia, deste modo, melhorando o fator da capacidade da usina nuclear, (2) redução na dose de exposição do trabalhador, e (3) redução nas metas de atividade do sítio por meio da superação dos desafios de limpeza da atividade da água do reator que é limitada pela capacidade de equilíbrio e cinética de captação das atuais resinas de permuta de íons empregadas em todas as partes da indústria.

Desligamento Químico para Resina Sequestrante em Forma de Pó

[00109]Esta seção descreve o desligamento químico para resinas sequestrantes em forma de pó, especificamente sítios de sequestração da TEPA sintetizados a partir dos grupos de ácido sulfônico na resina em pós de grau nuclear. Os resultados similares são obtidos empregando resina em forma de conta sintetizada com TEPA amina e contas resina de permuta de cátions do ácido sulfônico macroporoso como descrito acima. A faixa total dos testes foi limitada a resina em pó, mas é esperado que a mesma ligação e o desligamento químico devem ser vistos com contas nas aplicações típicas de resíduos radioativos.

[00110]Lembramos que é possível se obter os sítios do ligante de sequestração na resina de permuta de cátions do ácido sulfônico empregando-se sítios de sequestração ionicamente acoplados. Nesta aplicação, descrevemos a adição dos ligantes de multiamina as manipulações de permuta de cátions que se revestem sobre a resina de ácido sulfônico quando a manipulação forma o cátion conjugado para o SO^{3-}. A atual invenção envolve a aplicação deste conceito sem a necessidade de uma manipulação. Neste caso a TEPA propriamente dita é protonada estequiometricamente empregando quantidades conhecidas de base forte adicionada ao pentaidrocloreto da TEPA de grau analítico, comercialmente disponível. Por analogia, as aminas de revestimento similares podem ser sintetizadas a partir de outros multi-hidrocloretos independentemente disponíveis, por exemplo, hexaidrocloreto de PEHA.

[00111]Diversos sítios diferentes estão disponíveis para a funcionalização das resinas em pó de permuta de cátions do ácido sulfônico. O sistema modelo empregado neste estudo foi a resina de PCH tratada com uma solução de TEPA, ou na forma neutra, na forma monovalente ($TEPAH^{+}$), na forma bivalente ($TEPAH^{2+}$), e na forma trivalente ($TEPAH^{3+}$). Em geral, a TEPA neutra em água é básica com pH em temperatura ambiente de aproxima-

damente 11. Pode ser removida da PCH por meio da lavagem com solventes orgânicos tipo etanol. O cátion monovalente pode ser removido da PCH por meio da permuta de íons com os cátions bivalentes típicos do metal de transição tipo cobalto ou zinco. As formas bivalentes e trivalentes de TEPA são agentes de revestimento que podem servir como sítios de sequestração para íon de cobalto ao mesmo tempo que também permanecem ligados à resina no sítio de permuta de cátions do ácido sulfônico dentro de PCH.

[00112]Esta seção descreve de que modo estes diferentes sítios de PCH-TEPA são formados e sua resposta para os íons de cobalto (íon de ^{60}Co é um exemplo de um contaminante normalmente ligado nos fluxos dos resíduos radioativos da usina nuclear) juntamente com as observações obtidas no laboratório.

[00113]1. O primeiro tipo de sítio criado consiste nos sítios de sulfonamida covalente (forma de sequestração) na resina. Quando o cobalto é introduzido a este sítio, a resina se torna marrom, mas o eluente seria rosa. Estas cores são indicativas de cobalto livre ou de cobalto ligado ao ligante de sequestração. A cor rosa é indicativa de cobalto hidratado e é verificada por um pico de absorvência a 510 nm por espectroscopia UV-vis. A cor marrom indica que o cobalto foi isolado e pode ser verificado pela absorvência a 310 nm por espectroscopia UV-vis.

[00114]2. Segundo, os sítios conjugados de $TEPAH^+$ podem ser criados na resina. O cátion de $TEPAH^+$ é criado pela partida com base de TEPA e tratado com um equivalente molar de HCl, e da protonação de um nitrogênio primário na TEPA. Esta resina pode em seguida ser lavada com água salgada saturada para remover a $TEPAH^+$. Por esse motivo, se a forma de $TEPAH^+$ é introduzida ao cobalto bivalente, deve ser removida.

[00115]Estas conclusões foram observadas no laboratório pelo processo que segue: como íons de cobalto são introduzidos eles se ligam ao ligante de sequestração, observados pela alteração de cor (marrom) e confirmados pela espectroscopia UV-vis. Como o cobalto é introduzido, a cor marrom é eluída da parte inferior da coluna e a resina se torna rosa na cor; indicativo da permuta convencional de íons. O cátion da $TEPAH^+$ primeiro se isola do cobalto e em seguida é removido pela permuta iônica nos sítios do ácido sulfônico em PCH. Por esse motivo, em qualquer aplicação envolvendo os radioisótopos do cobalto, a $TEPAH^+$ deve ser removida da resina se é desejado para manter o cobalto durante a operação e o subsequente processamento.

[00116]3. Terceiro, a $TEPAH^{2+}$ pode ser criada na resina. O cátion da $TEPAH^{2+}$ é gerado pela dissolução do pentaidrocloreto da TEPA comercial (372 mg, 1 mmole) na água desionizada (25 ml de água, pH de 1 a 2). A base forte (3 mmoles de NaOH) é adicionada e misturada resultando em uma solução com um pH de 9 a 10. Lavar a resina de permuta de cátions do ácido sulfônico tipo PCH com esta solução resultará nos sítios de permuta conjugados pela $TEPAH^{2+}$. Quando o cobalto é introduzido a este material, é isolado pela

$TEPAH^{2+}$ e a resina se torna marrom na cor, indicando a elevada resistência da ligação de sequestração disponível a partir dos três pares restantes de elétrons de nitrogênio. O eluente, de qualquer modo, não se torna marrom se o pH neutro permanece; por esse motivo a $TEPAH^{2+}$ com o íon de cobalto conjugado permanece ionicamente ligado à resina. Isto é um resultado inesperado devido ao fato de que o Co^{2+} não deve remover uma $TEPAH^{2+}$ tipo carregada. Se esta resina conjugada do cátion da $TEPAH^{2+}$ é testada com Zn^{2+} em pH neutro, é observado que o Zn^{2+} não remove a $TEPAH^{2+}$. Um resultado similar é conduzido a partir da contestação da mesma resina com ambos Zn^{2+} e Co^{2+}, em que fluido refrigerante típico comercial do reator de energia nuclear deve conter níveis muito mais elevados de íon de zinco do que de íon de cobalto. O íon de cobalto deve primeiro ser isolado pela $TEPAH^{2+}$ e como o Zn^{2+} é introzido, não remove o cátion conjugado da $TEPAH^{2+}$ da resina.

[00117]Se o sítio de sequestração foi covalentemente ligado, como a sulfonamida, então é claro que o íon de cobalto é absorvido neste sítio irreversivelmente no pH neutro até mesmo na presença de uma contestação de íon de zinco. Estes resultados não são esperados se a resina foi simplesmente uma resina de permuta de íons, em que algum equilíbrio de Zn^{2+} e de Co^{2+} estaria presente no sítio de permuta de íons na resina.

[00118]4. Um quarto tipo de sítio criado em um estudo modelo de permuta de íons é a $TEPAH^{3+}$ conjugada do ácido sulfônico na resina. A $TEPAH^{3+}$ é criada por meio da dissolução do pentaidrocloreto da TEPA comercial (372 mg, 1 mmole) em água desionizada (25 ml, pH de 1 a 2). A base forte (2 mmoles da NaOH) é adicionada e misturada resultando em uma solução com um pH de 7, consistindo em um cátion de $TEPAH^{3+}$ que ainda contém dois pares isolados de elétrons restantes no nitrogênio não protonado. Os dois nitrogênios deixados não carregados ainda isolam o íon de cobalto. O cobalto bivalente não deve remover a $TEPAH^{3+}$ dos sítios de permuta do ácido sulfônico na resina. Similar à $TEPAH^{2+}$, a resina se torna um marrom chocolate escuro, que é indicativo do cobalto sendo isolado. Se o cobalto removeu a $TEPAH^{3+}$ do sítio de permuta de cátions, a resina seria rosa.

[00119]A introdução do íon de zinco de um modo análogo para o sistema modelo da $TEPAH^{2+}$ produz resultados idênticos no caso da $TEPAH^{3+}$. Este resultado demonstra que a TEPA é de peso molecular elevado o bastante para servir tanto como um agente de revestimento iônico quanto um sítio de sequestração quando na forma bivalente ou trivalente. Adicionalmente, o resultado que o íon de cobalto é primeiro isolado pela TEPA antes da remoção da $TEPAH^{2+}$ a partir do sítio de permuta de cátions da resina é inesperada dada a necessidade de protonar um pouco do nitrogênio no ligante da TEPA a fim de induzi-lo a ionicamente revestir a resina. Além disso, o fato de que somente dois nitrogênios não protonados são necessários para isolar o íon de cobalto pelos sítios conjugada da $TEPAH^{3+}$ é um resultado inesperado, especialmente na presença de concentração significantemente maior de íon de zinco do que de íon de cobalto.

[00120]5. Um experimento adicional foi realizado para examinar a seletividade de permuta de íons do íon de cobalto sobre a $TEPAH^+$ para resina típica de permuta de cátions do ácido sulfônico. Uma mistura de resina de PCH exposta ao íon de cobalto na solução aquosa com a resina que havia sido colocada na forma conjugada da $TEPAH^+$ foi aquecida e agitada. A solução sobrenadante se tornou marrom na cor, confirmada pela absorvência a 310 nm para o complexo de sequestração cobalto-TEPA. Neste ponto parece ter uma permuta dinâmica entre o sítio de permuta de cátions do ácido sulfônico e o sítio conjugado da $TEPAH^+$ em que a TEPA captura o íon de cobalto. Por esse motivo, se o íon de cobalto se liga a um sítio de permuta, qualquer conjugado de $TEPAH^+$ disponível deve atrair o íon de cobalto sobre o sítio de sequestração mesmo que seja tipo carregado. Isto é claramente um resultado inesperado. A razão do sobrenadante se tornar marrom é que o cobalto bivalente remove a $TEPAH^+$ monovalente mesmo que seja ligada com o cobalto isolado. É claro que tal comportamento seja também inesperado com base simplesmente nas dinâmicas de permuta de íons.

[00121]Deste modo, para a aplicação do sistema dos resíduos radioativos, os sítios de permuta iônica podem se tornar o controle dinâmico para a captação do ^{60}Co transitório ao mesmo tempo que os sítios de sequestração se tornam o controle a longo prazo. Por exemplo, em um desmineralizador de leito profundo do leito misto de permuta de íons pode ser revestido com contas da resina sequestrante, ou vice versa. Quando os sítios de sequestração se tornam disponível, os sítios de permuta de íons devem ser liberados pelo transporte do analisado para o sítio a longo prazo.

[00122]A modalidade principal da resina em pó síntese empregou a multiamina tetraetilpentaamina (TEPA). Lembramos que quatro dos cinco pares isolados de elétrons na forma de TEPA do ligante de sequestração para a captação dos cátions do metal de transição tipo íon de cobalto quando a TEPA é covalentemente ligada aos sítios de permuta de cátions do ácido sulfônico da cadeia principal da resina como uma sulfonamida. Alternativamente, o ligante de sequestração pode ser ionicamente revestido sobre a resina como uma forma de cátion propriamente dita. No caso da TEPA, três conjugados possíveis de cátion que ainda mativeram a capacidade de captação de sequestração foram estudados: $TEPAH^+$, $TEPAH^{2+}$, e $TEPAH^{3+}$, significando as formas mono-, di- e tri-protonada da TEPA. Finalmente, a forma neutra da multiamina pode também fisissorver a cadeia principal da resina; de qualquer modo, nesta forma não é geralmente forte o bastante a ligação para servir como um ligante de sequestração. Por esse motivo, a forma neutra da TEPA nos estudos modelo é normalmente lavada da resina durante o processo de síntese empregando solventes tipo etanol ou metanol.

[00123]No interesse de selecionar a resina sequestrante preferida, tanto a $TEPAH^{2+}$ quanto a $TEPAH^{3+}$ conjugadas ao sítio de permuta de cátions do ácido sulfônico foram estu-

dadas porque estas aminas agem como se elas fossem agentes de revestimento como descrito no texto anterior. Em outras palavras, agem como manipulações que são capazes de revestimento adicional da capacidade de sequestração sobre os sítios remanescentes de permuta do ácido sulfônico na síntese TEPA sulfonamida com resina ou na forma de conta ou na forma de pó. Por esse motivo, o produto provavelmente preferido seria uma resina com tantos sítios covalentes da TEPA como permitido pela síntese (normalmente de 30 % a 50 % dos grupos funcional de ácido sulfônico disponível), ao mesmo tempo que colocando os sítios restantes iônicos na forma da TEPA. Os sítios restantes iônicos seriam a maior parte provavelmente colocado na forma da $TEPAH^{2+}$ a menos que exista um íon competitivo mais forte do que o Zn^{2+} na água, por exemplo, Fe^{3+}, caso em que a forma preferida seria a $TEPAH^{3+}$.

Usos do Desligamento Químico

[00124]A presente invenção utiliza uma técnica de desligamento de uma etapa para remover as espécies radioativas de uma resina tipo sequestrante como aquela descrita aqui. Este processo permite a redução na radioatividade no material da resina, deste modo permitindo mais opções de disposição dos resíduos, tal como, processamento dos resíduos no local.

[00125]A fim de se obter a técnica de desligamento de uma etapa, a síntese da resina em pó das resinas sequestrantes aplicáveis a captação do íon de cobalto, em que o fluxo dos resíduos radioativos poderia conter íon de cobalto elementar assim como os isótopos ^{60}Co e ^{58}Co, devem ser adaptados a forma de resina em conta, como discutido acima.

[00126]Um resultado inesperado desta adaptação refere-se às resistências de transferência de massa (também conhecidas como resistências à difusão) envolvidas na graduação da síntese da resina em pó da escala de bancada para aproximadamente 10 quilogramas também aparece na síntese da escala de bancada empregando as contas da resina. Esta observação imposta que a síntese da forma de conta começa com as contas macroporosas da resina ao invés de das contas de polímero com base em gel. Como na aplicação da resina em pó, começamos com contas que já estão qualificadas para uso como resinas de permuta de cátions na indústria de energia nuclear.

[00127]Uma vez que as contas foram sintetizadas, ficou claro que os estudos modelo da dependência do pH da ligação de multiamina de sequestração e os desligamentos químicos se aplicam diretamente as aplicações do processo de resíduos radioativos discutidos no parágrafo [0105].

[00128]Em relação ao desligamento químico que é pertinente aos usos do processamento dos resíduos radioativos das resinas sequestrantes de cobalto discutidos nesta aplicação, realizamos um estudo do composto modelo para distinguir os efeitos do pH no desligamento no caso em que o ligante foi acoplado à cadeia principal da resina através da

associação iônica. Como discutido acima, um método de fixação de um ligante de base em multi-amina a uma cadeia principal da resina de poliestireno divinilbenzenosulfonato é para revestir com um composto empregando um cátion amônio quaternário na solução aquosa.

[00129]Para o estudo modelo, Graver PCH foi empregada como resina sulfonada e o brometo de benzila trimetil amônio (BTAB) foi empregado como cátion quaternário. Após o revestimento de uma solução aquosa de BTAB sobre a resina no pH neutro, a resina revestida foi submetida a várias soluções aquosas de ácido hidroclórico. Foi constatado que a adição de 3 molares de HCl através de 0,1 molar de HCl foram capazes de remover o BTAB da resina. Por esse motivo, concluímos que o amônio quaternário (BTA+) se liga ao sulfonato de resina com estabilidade suficiente para manter um ligante ligado sobre a resina no pH neutro. Além disso, a resina revestida foi exposta a soluções aquosas de íon de cobalto das concentrações tão elevadas quanto 1000 ppm (17 milimolar). Nas concentrações mais baixas comparáveis as condições da usina da BTA+ não foi constatada na água de lavagem do eluente passada através da coluna de resina. Na maior faixa de concentração, pequenas quantidades de BTA+ apareciam na lavagem do eluente indicando que até mesmo nos cátions do metal de transição de pH neutro, como o cobalto pode remover o cátion quaternário ligado à resina sulfonada.

[00130]O estudo modelo demonstra que existem dois métodos possíveis de desligamento quando considerando o processamento das resinas sequestrantes que foram saturadas com os radio cobaltos nas usinas de resíduos radioativos. A primeira metodologia é uma gota de etapa única no pH e a segunda é uma exposição de uma etapa única para elevadas concentrações de cátions do metal de transição não radioativos.

[00131]Desse modo, as dependências do pH do desligamento químico disponível permite a concepção dos processos que permitem as etapas que seguem em uma usina:

1. Alterar o pH que remove o ligante de sequestração, com ou sem a captação do cobalto, a partir da superfície da resina sólida e liberá-lo na solução líquida.

2. Uma outra alteração de pH que permite as soluções líquidas do ligante que contém o cobalto a ser separado em uma solução que contem o ligante, a maior parte provavelmente ionizado, e os íons de cobaltos livremente na solução.

[00132]Tal como, as etapas que seguem podem ser empregadas para formar a via de desligamento químico para o processamento das resinas sequestrantes contaminadas com os radio cobaltos.

[00133]1. Começam com uma solução neutra de cobalto aquoso em contato com uma resina sequestrante nas condições de temperatura e de pressão comparáveis ao sistema de limpeza da água do reator ou da piscina de combustível nos reatores típicos de água leve. Um exemplo de resina seria poliestireno divinilbenzenosulfonato comercialmente disponível ligado a um ligante de sequestração, tal como, tetraetilenopentamina (TEPA)

através ou do acoplamento do amônio quaternário ou de um acoplamento covalente da sulfonamida ao material de partida da resina.

[00134]2. No caso do acoplamento iônico, uma alteração de pH para entre 5 e 3 empregando o ácido hidroclórico, deve causar a separação do ligante contendo o radio cobalto a partir da cadeia principal da resina.

[00135]3. No caso do acoplamento covalente da sulfonamida, a redução no pH abaixo de 1 deve causar a hidrólise da sulfonamida ligante o ligante à cadeia principal da resina, além de liberando o cobalto do ligante. Em um único estudo experimental constatamos que a resina sulfonada pode ser religada de forma bem sucedida empregando a qúimica de sulfonamidação descrita acima.

[00136]4. Foi observado no caso do acoplamento iônico em que a exposição da resina ligada a 1000 ppm, as concentrações de cátions do metal de transição que poderiam estar presentes nos fluxos do processamento dos resíduos radioativos devem ser também suficientes para desacoplar o acoplamento do amônio quaternário da cadeia principal da resina sulfonada. A resina ionizada sulfonada restante seguindo as etapas de desligamento deve ser acessível ao religamento através do revestimento de pH neturo. Em um único estudo preliminar, constatamos que a resina sulfonada pode ser alternada deste modo quase 10 vezes.

Resina Sequestrante da TEPA do Teste dos Resíduos Radioativos

[00137]O uso atual de uma resina sequestrante da TEPA em uma plataforma de teste dos resíduos radioativos foi realizado. Os resultados sugerem que a química de captação da sequestração para os radio cobaltos é resinas dos resíduos radioativos pelo menos tão viáveis quanto comercialmente disponíveis projetadas especificamente para a limpeza dos fluxos aquosos contendo ^{60}Co. Veja a Figura 12.

[00138]As dependências do pH do desligamento químico foram mencionadas acima. Esta seção descreve as dependências do pH das formas específicas de TEPA.

[00139]1. Por referência, uma solução aquosa da base neutra de TEPA é de pH 11 em temperatura ambiente. Considere o produto da resina de permuta de cátions mostrado na Figura 11 que representa a sulfonamida ligada a TEPA, $TEPAH^{+}$ iônica e sítios de $TEPAH^{2+}$, e íon de cobalto na solução aquosa. O íon de cobalto pode estar ligado a qualquer uma das formas da TEPA, assim como, para os sítios de permuta de cátions do ácido sulfônico. Quando o pH é diminuído para 7 pela adição de ácido, tal como, HCl, um equilíbrio de todos os sítios mostrados na Figura 11 deve ser estabelecido.

[00140]2. Quando o pH é diminuído ainda para 5, o íon de cobalto livre deve começar a lixiviar dos sítios iônicos sulfonatos. A $TEPAH^{+}$ deve também começar a eluir com o íon de cobalto ainda isolado.

[00141]3. Quando o pH é diminuído de 5 para aproximadamente 3, a $TEPAH^{2+}$ co-

meça a eluir com o íon de cobalto ainda isolado.

[00142]4. Quando o pH é diminuído de aproximadamente 3 a aproximadamente 1, a $TEPAH^{3+}$ começa a eluir com o cobalto ainda isolado.

[00143]5. Quando o pH é diminuído ainda abaixo de 1, os sítios de sulfonamida (que é, sítios covalentes da TEPA) devem começar a hidrolisar e o íon de cobalto deve começar a ser dirigido na solução de todas as formas da TEPA.

Aplicações dos Resíduos Radioativos das Resinas Sequestrantes

[00144]Existem, em geral, dois tipos de processamento dos resíduos radioativos que dizem respeito a; primeiro, como manter a qualidade da água do efluente suficiente para ou descarga de água ou reciclagem, e segundo, como processar os resíduos da resina sólida potencialmente radioativa para o transporte ou armazenamento a longo prazo. Como tal, diversas aplicações do processamento dos resíduos radioativos empregando as resinas sequestrantes são descritas abaixo.

[00145]1. Muitos fluxos dos resíduos radioativos contem “cobalto coloidal” aproximadamente definidos como espécies de cobalto não filtráveis que não são ionizados. Estes são normalmente ou não removidos através dos processos de rotina de permuta de íons ou são eluídos da decomposição dos leitos de limpeza da resina aniônica. A experiência atual indica que se o cobalto coloidal é removido pela resina aniônica, deve mais tarde ser liberado durante o processamento dos outros fluxos dos resíduos. A possibilidade de empregar as resinas sequestrantes para seletivamente levar o cobalto de tais espécies coloidais existe porque o mecanismo de ligação do cobalto para o ligante não é iônico na natureza. Os testes das resinas sequestrantes indicam que a resina sequestrante exibe um fator de descontaminação para o ^{60}Co coloidal de aproximadamente 10 vezes outras resinas específicas de cobalto comercialmente disponível.

[00146]2. Um mecanismo de acoplamento do ligante com base na associação iônica da resina de permuta de cátions do ácido sulfônico ao ligante de sequestração de amônio quaternário funcionalizado foi discutido acima. Com relação ao processamento dos resíduos radioativos, este mecanismo de acoplamento seria empregado como um meio das formas de ligante de rápida análise para otimizar a capacidade da limpeza da resina. Como tal, a ligação covalente de sulfonamida entre a cadeia principal da resina e o ligante é a forma operacional preferida da resina sequestrante. A razão é dupla; primeiro, maiores concentrações de cátions do metal de transição foram vistos para remover o ligante de amônio quaternário da cadeia principal da resina nos estudos modelo em escala de laboratório; e segundo, a usina de processamento dos resíduos radioativos não devem normalmente conter tubulação suficientes e recipientes no sítio para alterar o pH do fluxo dos resíduos radioativos à vontade.

[00147]A razão é dupla: primeiro, maiores concentrações de cátions de metais de

transição foram vistos para deslocar o ligante de amônio quaternário da espinha dorsal de resina em estudos de modelo à escala laboratorial e, segundo, a planta de processamento de resíduos radioativos não contêm tipicamente suficiente tubulação e vasos no local para alterar o pH do fluxo de resíduos radioativos à vontade.

[00148]3. Outro uso para as resinas sequestrantes é a redução no volume dos resíduos radioativos armazenados. Por exemplo, as resinas radioativas que contem sítios de ligação de baixa capacidade para o cobalto podem ser processadas para remover o cobalto e levá-las até irreversivelmente em uma resina sequestrante projetada com capacidade volumétrica muito mais elevada. Uma vez seca, esta resina pode ser armazenada em um menor volume de embalagens no sítio da usina e usam a facilidade de armazenamento na resina radioativa.

[00149]4. A maior parte da aplicação importante das resinas sequestrantes para o processamento dos resíduos radioativos envolve a classificação dos resíduos, um requisito antes do armazenamento ou do carregamento. A classificação dos resíduos radioativos indica que o ^{60}Co não é normalmente um condutor para mover as resinas dos resíduos da Classe A a Classe B para os propósitos de caracterização para a disposição dos resíduos. Adicionalmente não há limites para o ^{60}Co nos resíduos de Classe B e Classe C. Como um resultado, quando este meio de sequestração do cobalto é aplicado aos fluxos dos resíduos que já são resíduos de Classe B ou Classe C, uma concentração aumentada de ^{60}Co na resina sequestrante não deve alterar a classificação da resina para os propósitos de disposição. Por esse motivo, os usos da redução do volume descritos no parágrafo anterior podem ser realizados sem as alterações da classificação do custo. De qualquer modo, os isótopos de níquel são condutores de classe e por esse motivo a captação competitiva de níquel na resina sequestrante de cobalto deve ser monitorada a fim de ter certeza de nenhuma alteração de classificação ocorrer. Observe que pode ser possível formular um ligante que é preferencial para a captação de cobalto sobre o níquel. Ao contrário, uma resina que especificamente remove um condutor de classe tipo ^{63}Ni sobre o cobalto ou o zinco pode ser também muito benéfica. Além disso, as resinas podem ser projetadas com ligantes que foram específicos para cada um dos condutores principais de classe não incluindo apenas ^{63}Ni, mas também ^{137}Cs ou ^{92}Sr.

[00150]5. Uma resina de especialidade para a remoção completa do cobalto dos fluxos dos resíduos líquidos significou que a descarga seria também uma inovação importante no controle de qualidade do efluente. A capacidade de testar múltiplos químicos ligantes rapidamente empregando a forma de acoplamento do amônio quaternário da resina sequestrante de cobalto permite o projeto eficaz de custo de uma resina de especialidade para se obter o cobalto zero na descarga líquida.

[00151]As amostras de uma resina experimental sequestrante de cobalto (Figura

12) foram testadas em uma plataforma piloto dos resíduos radioativos. O teste foi realizado com a resina sequestrante de cobalto com outras resinas comercialmente disponíveis empregadas na indústria. As resinas comercialmente disponíveis consistido em contas e na resina sequestrante de cobalto foi na forma de pó. A Figura 12 mostra que a resina sequestrante de cobalto apresenta fatores de descontaminação comparáveis como a realização mais elevado, resinas em conta comercialmente disponíveis na captação de ^{60}Co. Por esse motivo, os resultados sugerem que a tecnologia de sequestração pode ser empregada para os propósitos dos resíduos radioativos e deve provavelmente desempenhar até mesmo ainda melhor se disponível na forma usual de conta para tais processos.

[00152]6. Nas usinas de PWR, a dose pessoal experimentada na ponte da piscina de combustível irradiado é determinada pelo ^{58}Co. Uma forma de resina em conta de uma resina de limpeza do cobalto do ligante de sequestração empregada na paralização da PWR que irreversivelmente remove o ^{58}Co em uma passagem pode ser viável empregando-se os ligantes polímeros que geometricamente aumentam a capacidade da limpeza da resina. Qualquer eficiência melhorada na remoção de ^{58}Co do sistema de fluido refrigerante do reator durante a paralização da PWR deve diretamente melhorar a duração da interrupção.

[00153]Finalmente, é possível empregar as resinas sequestrantes específicas dos resíduos radioativos nos campos fora da energia nuclear, por exemplo, nos resíduos hospitalares em que as resinas específicas para os radioisótopos empregados no tratamento e nos diagnósticos poderiam ser projetados. É também possível que tais resinas sejam acopladas com processamento a jusante seletivos que devem permitir as separações isotópicas.

[00154]Os antecedentes descreveram uma metodologia para a limpeza das espécies iônicas tais como cobalto e níquel nos fluxos aquosos da usina de energia nuclear empregando um material da resina sequestrante. Ao mesmo tempo que as modalidades específicas da presente invenção foram descritas, deve ser evidente para aqueles versados na técnica que várias modificações também podem ser feitas sem o afastamento do espírito e do escopo da invenção. Desse modo, a descrição antecedente da modalidade preferida da invenção e o melhor modo para a prática da invenção são fornecidos para a finalidade de ilustração somente e não para a finalidade de limitação.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para descontaminação de fluxos do processo da usina de energia nuclear, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) fornecer uma resina sequestrante para remoção de radioisótopos de impurezas de metais de transição contidos nos fluxos do processo da usina; e

(b) distribuir a resina sequestrante nos fluxos do processo da usina de modo que a resina sequestrante interaja com os fluxos do processo e remova as impurezas de metais de transição;

em que a resina sequestrante compreende ligantes com base em multi-amina; e

em que os ligantes com base em multi-amina são covalentemente ou ionicamente acoplados a uma resina de polímero com base em ácido sulfônico.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina sequestrante está na forma de pó.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os radioisótopos de impurezas de metais de transição incluem cátions de metal selecionados a partir do grupo consistindo em cobalto, cobalto ativado, e níquel.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda inclui a etapa de floculação da resina sequestrante com uma resina de permuta de ânions para garantir um pré-revestimento uniforme.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda inclui a etapa de determinar uma quantidade otimizada de resina de permuta de ânions para misturar com a resina sequestrante para promover pré-revestibilidade nos septos do filtro desmineralizador.

6. Método, de acordo com a reivindicação 4 ou 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda inclui a etapa de empregar a resina sequestrante floculada como um revestimento sobre uma mistura base.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda inclui as etapas de:

(a) determinar uma quantidade de resina aniônica para misturar com a resina sequestrante;

(b) flocular a resina sequestrante com a resina de permuta de ânions para garantir um pré-revestimento uniforme; e

(c) revestir a resina sequestrante floculada sobre uma mistura base.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda inclui a etapa de pré-revestimento dos filtros desmineralizadores para a água do reator com a resina sequestrante.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8,

CARACTERIZADO pelo fato de que os fluxos do processo da usina incluem água do reator e água na piscina de combustível usado.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina sequestrante está na forma de conta.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda inclui as etapas de determinar uma quantidade de resina aniônica para um leito misto de um desmineralizador de leito profundo.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda inclui a etapa de revestir a conta da resina sequestrante sobre o leito misto.

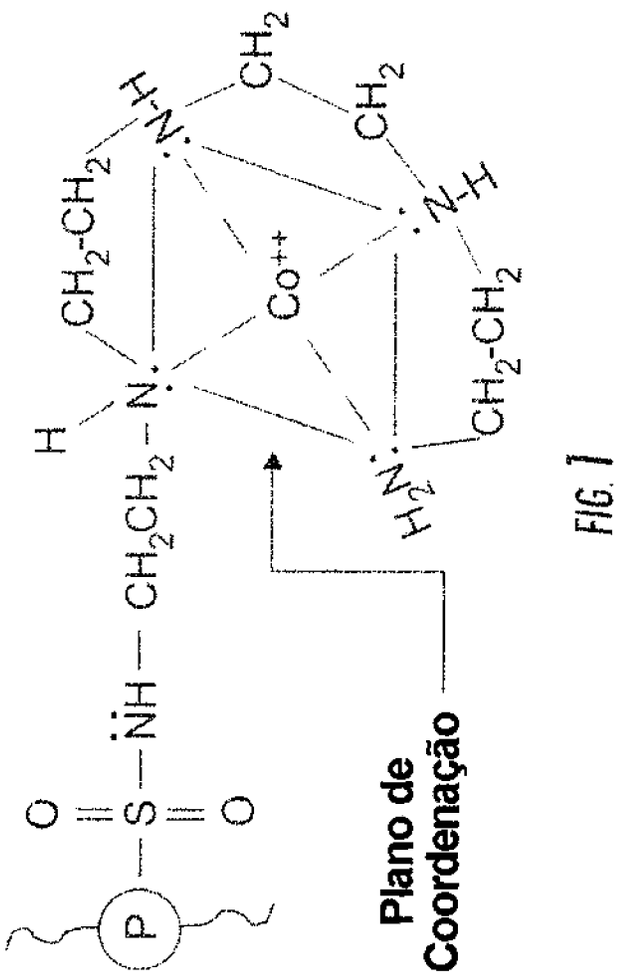


FIG. 1

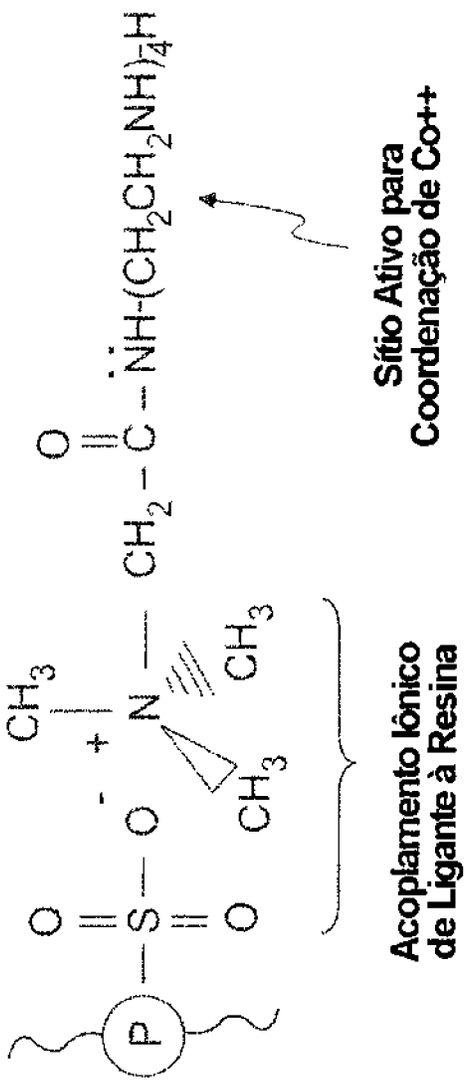

Sítio Ativo para
Coordenação de Co++
Acoplamento Iônico
de Ligante à Resina

FIG. 2

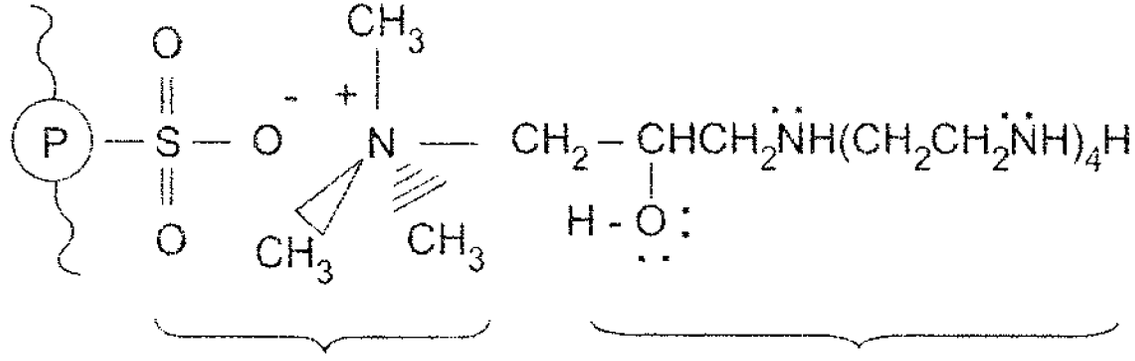

P
O
S
O
O
CH3
+
N
CH3
CH3
CH2 – CHCH2NH(CH2CH2NH)4H
H - O:
Acoplamento Iônico de Ligante à Resina
6 Pares de Elétrons de Sítio Ativo para a Coordenação de Co++, 4 em plano e 2 fora do plano

FIG. 3

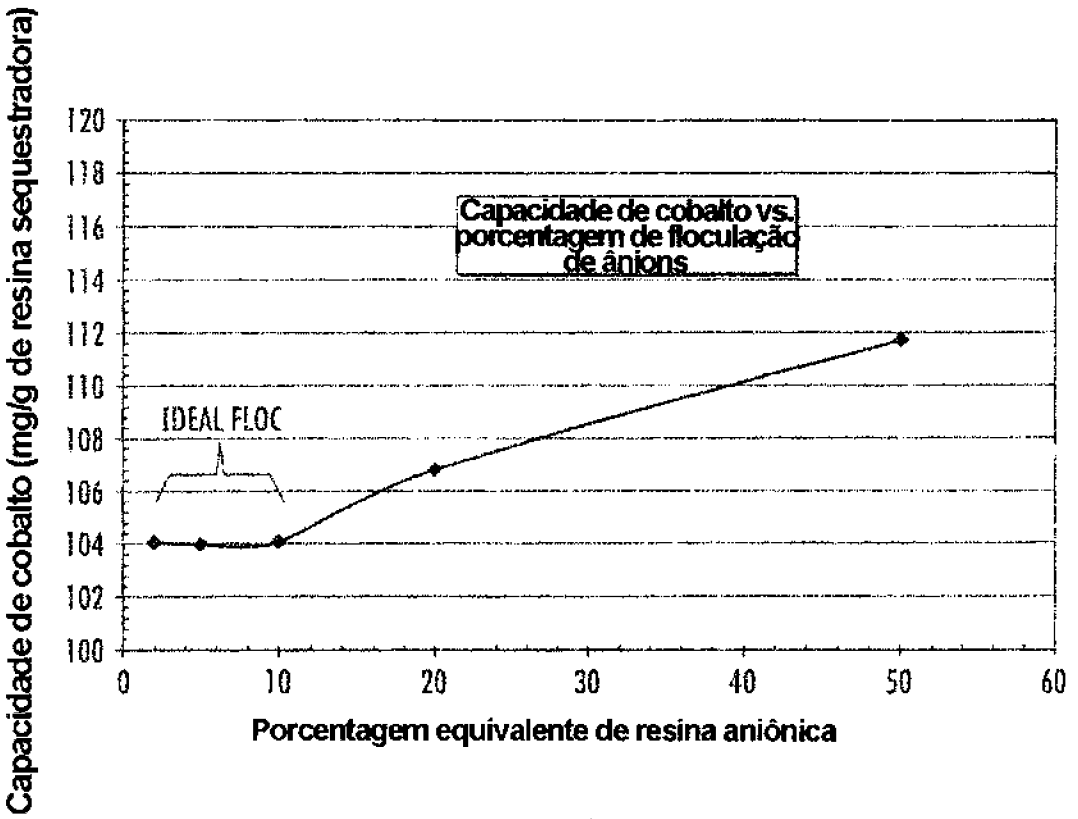

Capacidade de cobalto (mg/g de resina sequestradora)
120
118
116
114
112
110
108
106
104
102
100
Capacidade de cobalto vs. porcentagem de floculação de ânions
IDEAL FLOC
0
10
20
30
40
50
60
Porcentagem equivalente de resina aniônica

FIG. 4

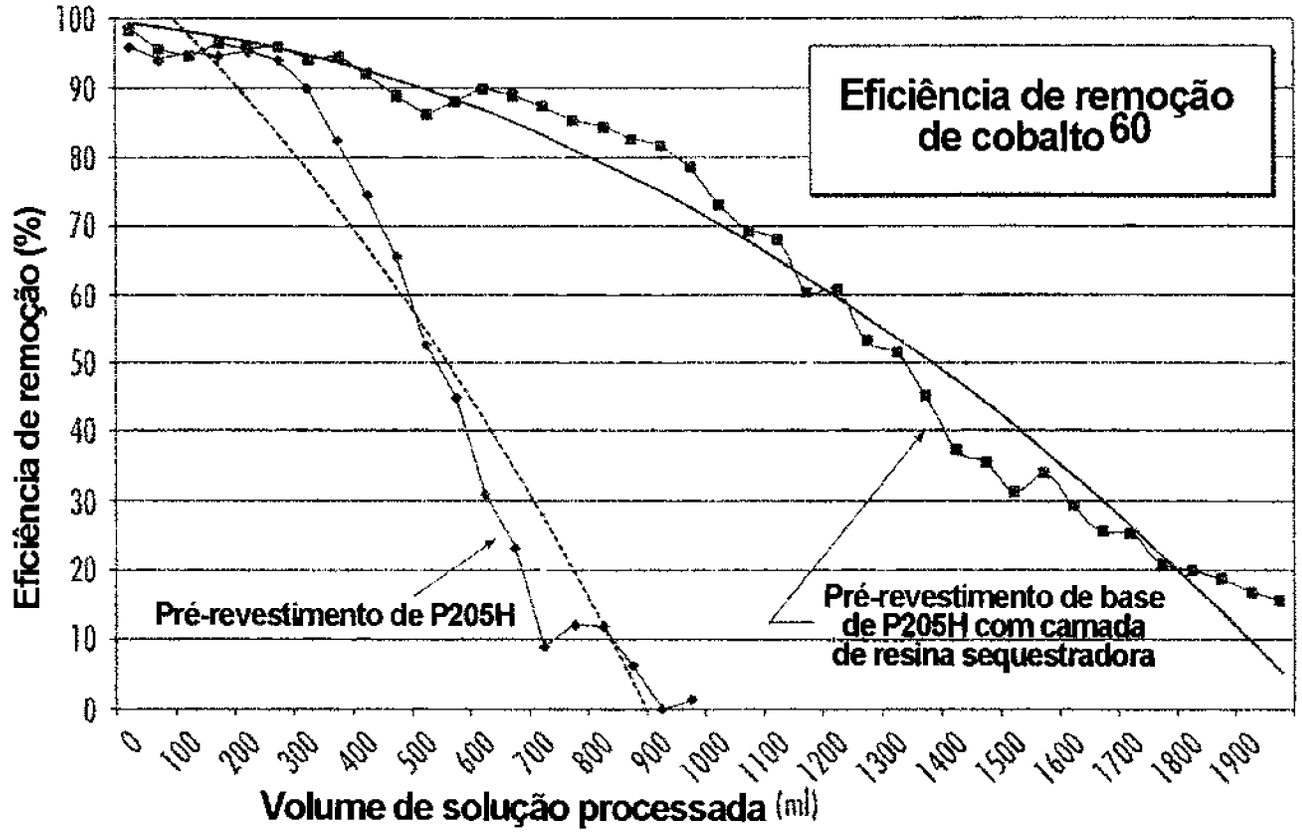

Eficiência de remoção de cobalto 60
Eficiência de remoção (%)
Volume de solução processada (ml)
Pré-revestimento de P205H
Pré-revestimento de base de P205H com camada de resina sequestradora
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900

FIG. 5

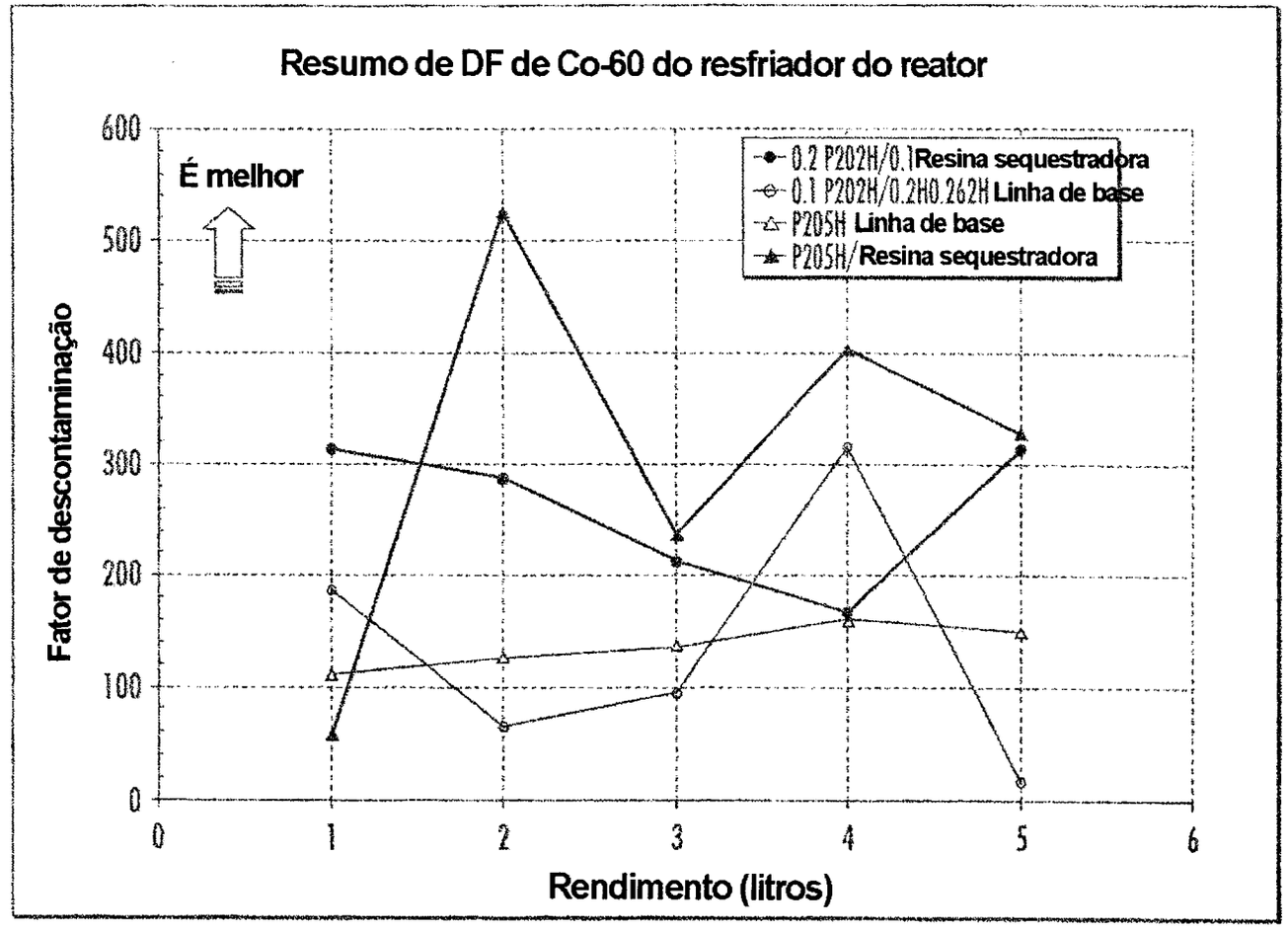

Resumo de DF de Co-60 do resfriador do reator
É melhor
Fator de descontaminação
Rendimento (litros)
0.2 P202H/0.1Resina sequestradora
0.1 P202H/0.2H0.262H Linha de base
P205H Linha de base
P205H/Resina sequestradora
600
500
400
300
200
100
0
0
1
2
3
4
5
6

FIG. 6

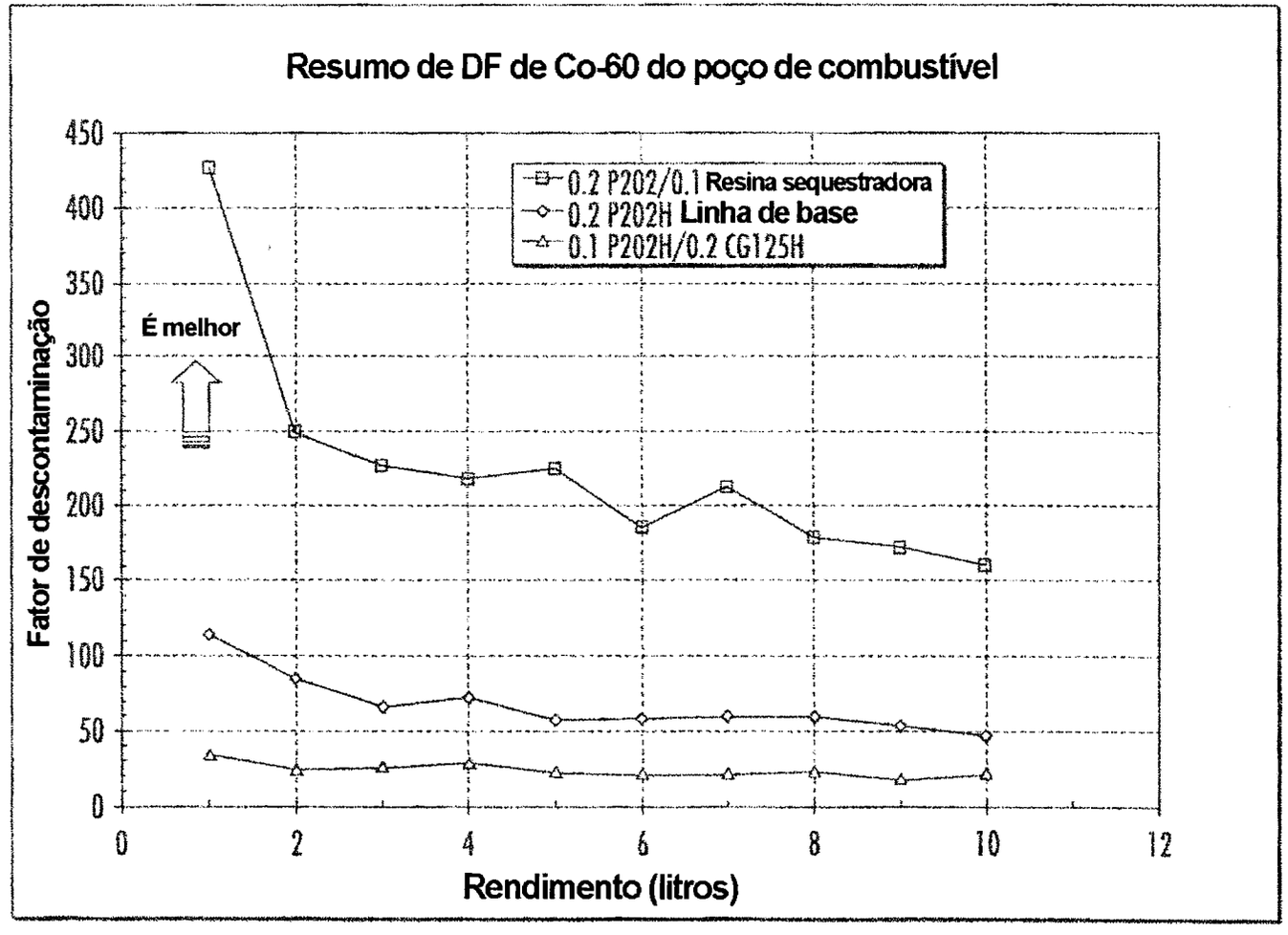

Resumo de DF de Co-60 do poço de combustível
0.2 P202/0.1 Resina sequestradora
0.2 P202H Linha de base
0.1 P202H/0.2 CG125H
É melhor
Fator de descontaminação
Rendimento (litros)
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
2
4
6
8
10
12

FIG. 7

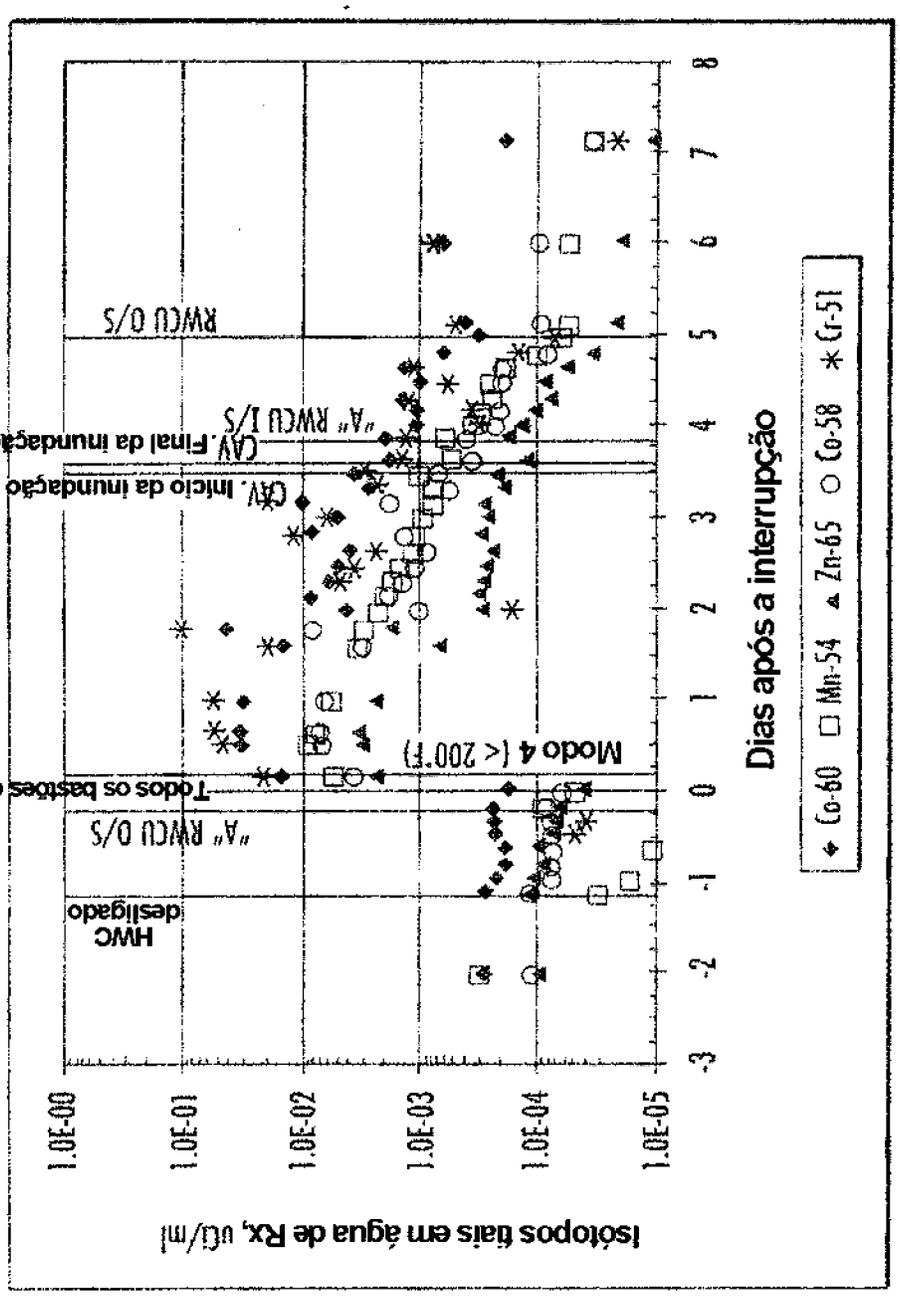

Isótopos fáis em água de Rx, uCi/ml
1.0E-00
1.0E-01
1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
-3
-2
-1
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Dias após a interrupção
Co-60
Mn-54
Zn-65
Co-58
Cr-51
RWCU O/S
"A" RWCU I/S
CAV. Final da inundação
CAV. Início da inundação
Todos os bastões dentro
"A" RWCU O/S
HWC
desligado
Modo 4 (< 200°F)

FIG. 8

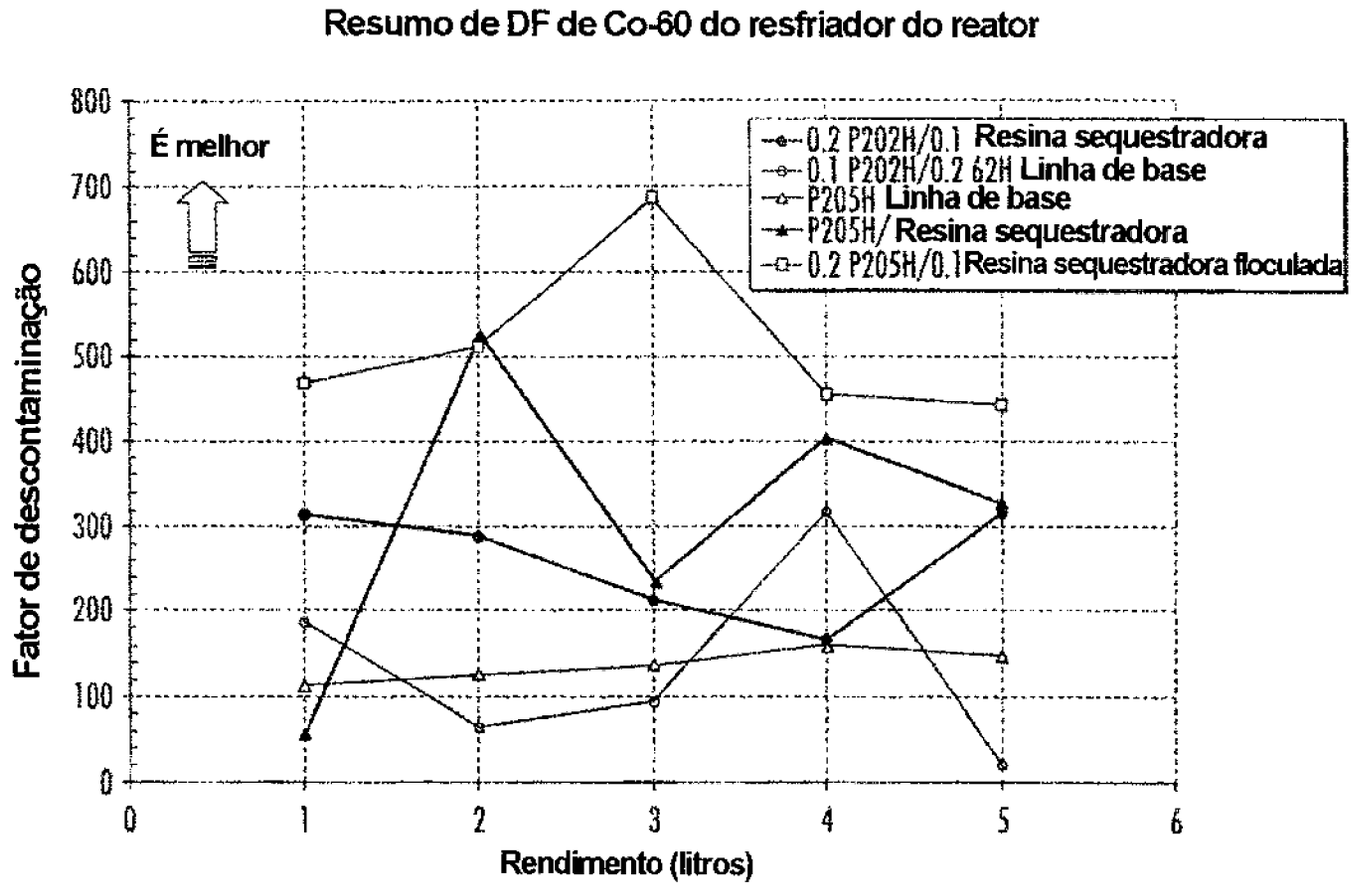

Resumo de DF de Co-60 do resfriador do reator
É melhor
Fator de descontaminação
Rendimento (litros)
0.2 P202H/0.1 Resina sequestradora
0.1 P202H/0.2 62H Linha de base
P205H Linha de base
P205H/ Resina sequestradora
0.2 P205H/0.1Resina sequestradora floculada
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
1
2
3
4
5
6

FIG. 9

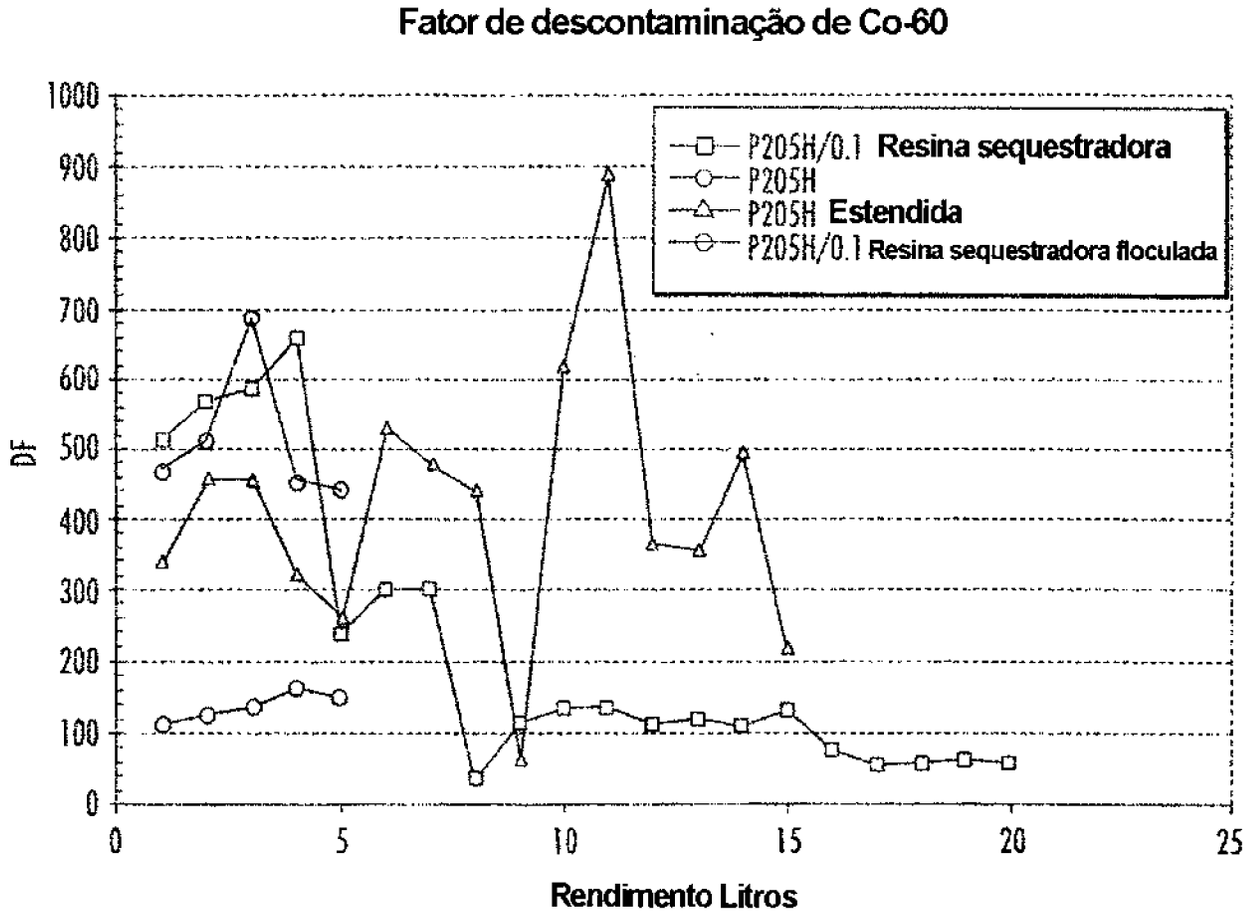

Fator de descontaminação de Co-60
DF
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
25
Rendimento Litros
P205H/0.1 Resina sequestradora
P205H
P205H Estendida
P205H/0.1 Resina sequestradora floculada

FIG. 10

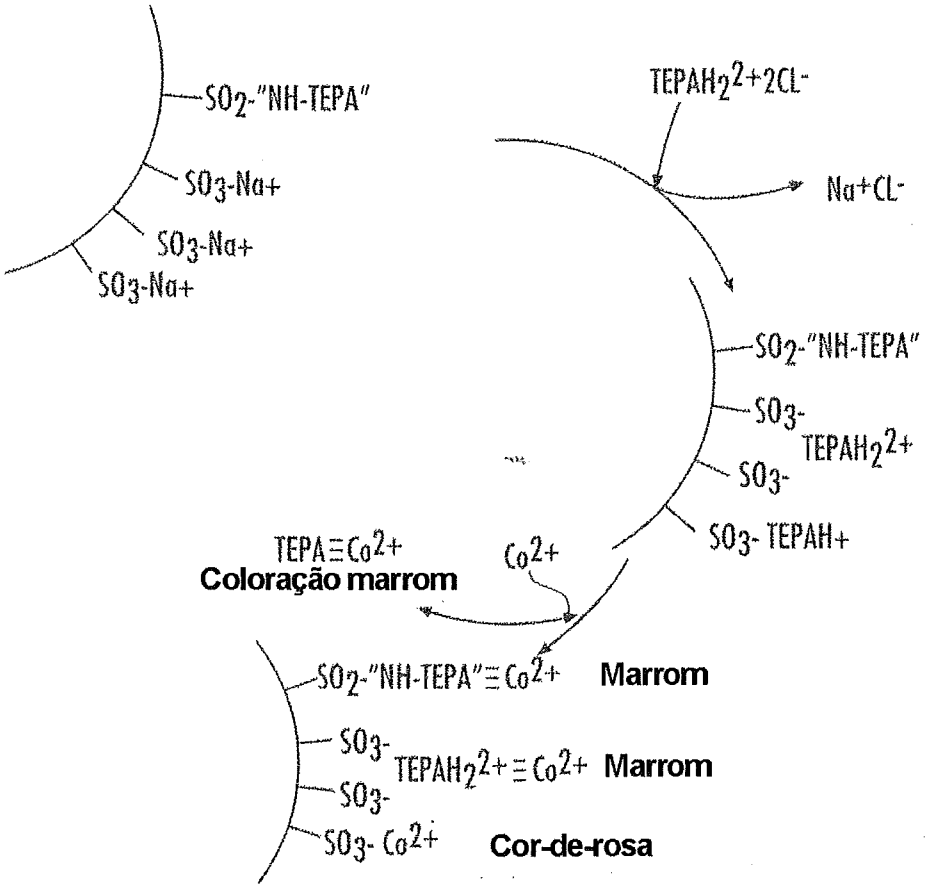

SO2-"NH-TEPA"
SO3-Na+
SO3-Na+
SO3-Na+
TEPAH2 2+2CL-
Na+CL-
SO2-"NH-TEPA"
SO3-
TEPAH2 2+
SO3-
SO3- TEPAH+
TEPA≡Co2+
Coloração marrom
Co2+
SO2-"NH-TEPA"≡Co2+
Marrom
SO3-
TEPAH2 2+≡Co2+
Marrom
SO3-
SO3- Co2+
Cor-de-rosa

FIG. 11

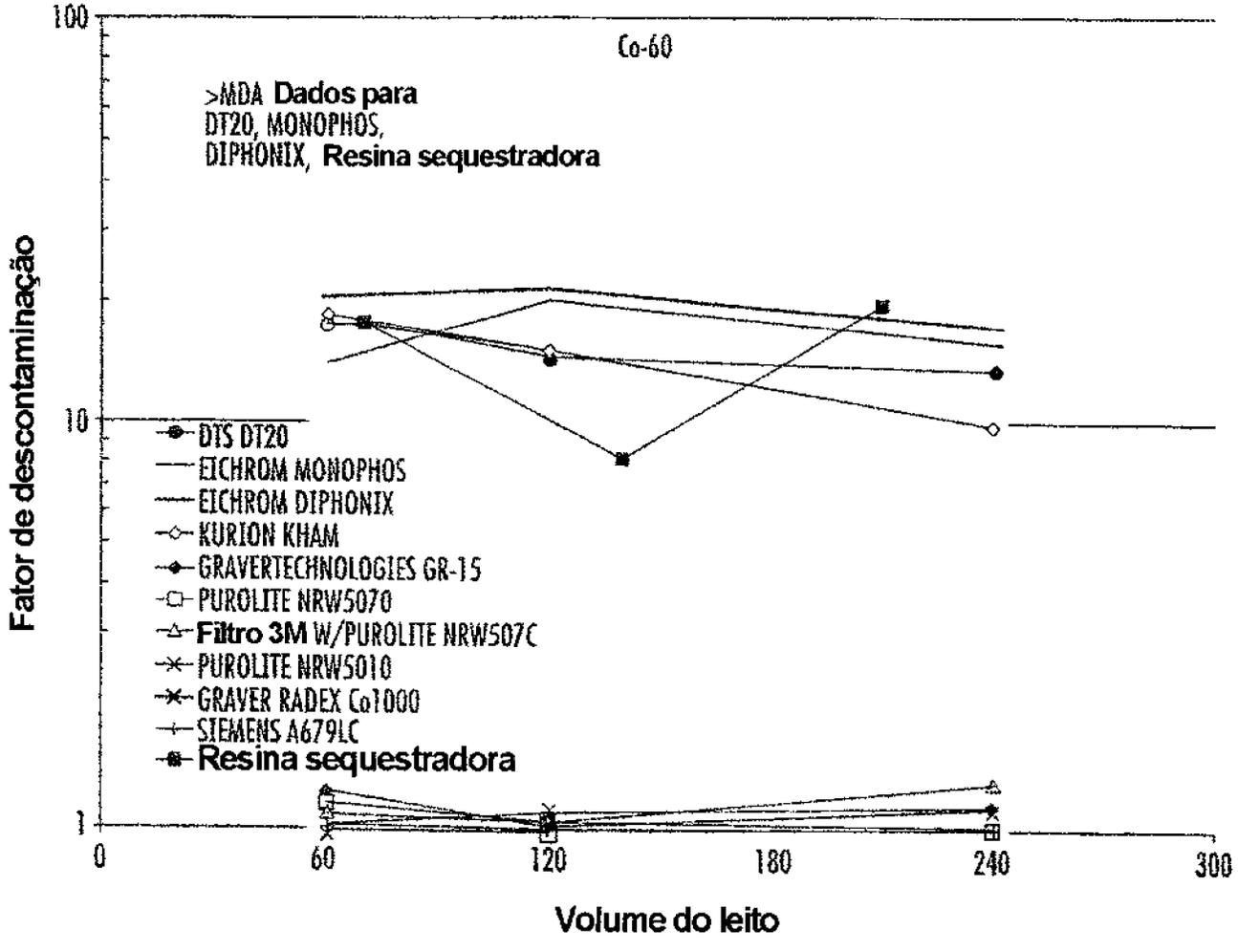

Co-60
>MDA Dados para
DT20, MONOPHOS,
DIPHONIX, Resina sequestradora
Fator de descontaminação
100
10
1
0
60
120
180
240
300
Volume do leito
DTS DT20
EICHROM MONOPHOS
EICHROM DIPHONIX
KURION KHAM
GRAVERTECHNOLOGIES GR-15
PUROLITE NRW5070
Filtro 3M W/PUROLITE NRW507C
PUROLITE NRW5010
GRAVER RADEX Co1000
SIEMENS A679LC
Resina sequestradora

FIG. 12

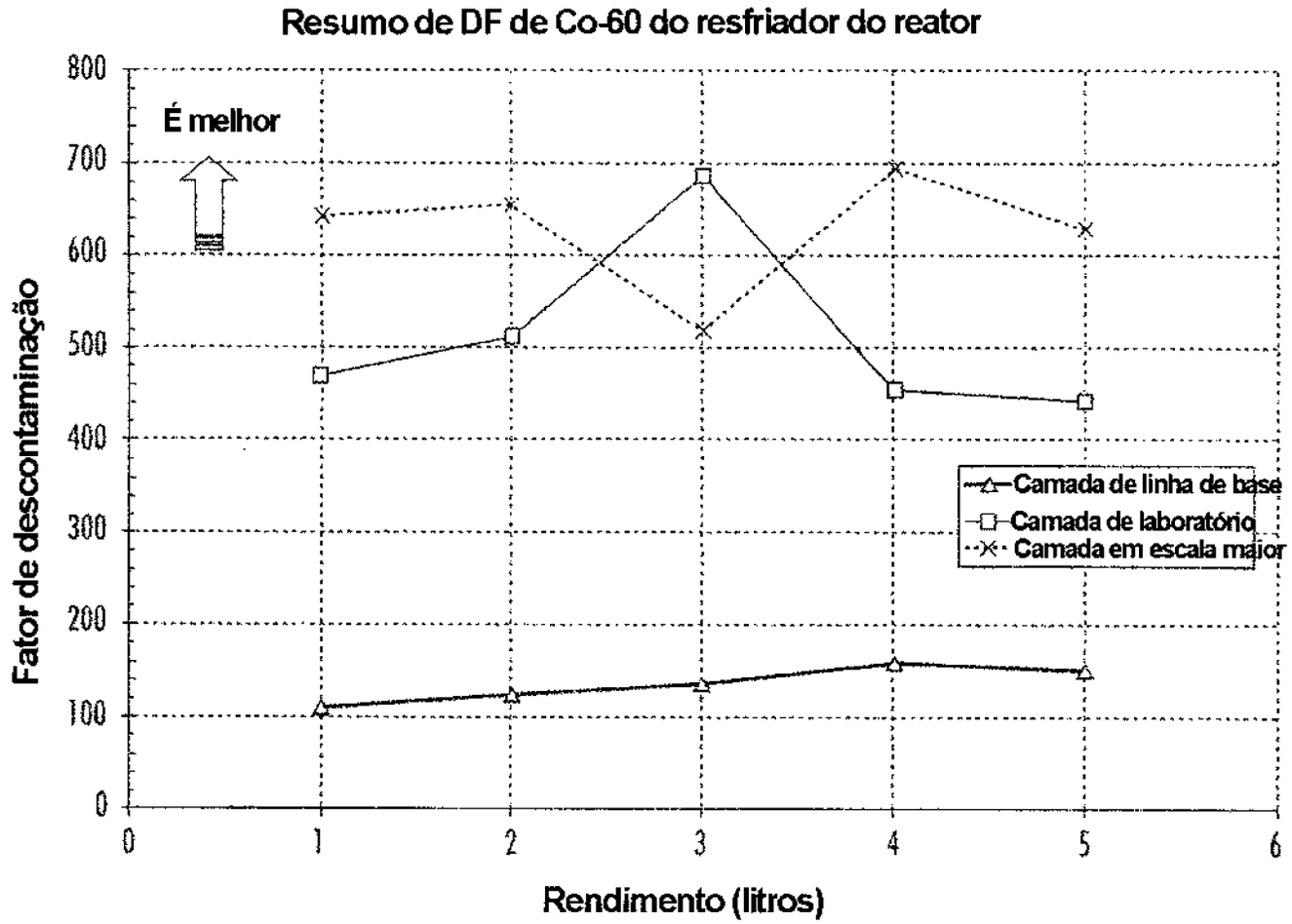

Resumo de DF de Co-60 do resfriador do reator
É melhor
Fator de descontaminação
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
1
2
3
4
5
6
Rendimento (litros)
Camada de linha de base
Camada de laboratório
Camada em escala maior

FIG. 13