22.03.2019 ИЗ №2099803

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

# <sup>(19)</sup> RU <sup>(11)</sup> <u>2 099 803</u> <sup>(13)</sup> C1



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ, ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ (51) МПК *G21F 9/12* (1995.01)

### (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 19.09.2011) Пошлина: учтена за 10 год с 02.04.2005 по 01.04.2006

(21)(22) Заявка: <u>96106302/25</u>, 01.04.1996

(45) Опубликовано: 20.12.1997

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: 1. SU, авторское свидетельство, 874092, кл. В 01 D 15/00, 1981. 2. JP, заявка, 58-40718, кл. G 21 F 9/12, 1976. 3. US, патент, 4964970, кл. В 01 D 61/48, 1990.

(71) Заявитель(и):

Свердловский филиал Научноисследовательского и конструкторского института энерготехники, Министерство Российской Федерации по атомной энергии

(72) Автор(ы):

Дьяков А.А., Ростовцев В.Ю., Перехожева Т.Н., Злоказова Е.И., Ошканов Н.Н., Морозов В.Г., Махов В.А.

(73) Патентообладатель(и):

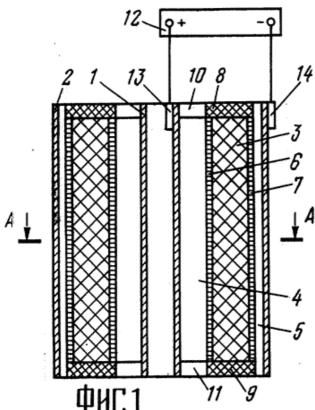
Свердловский филиал Научноисследовательского и конструкторского института энерготехники, Министерство Российской Федерации по атомной энергии

## (54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ РАДИОНУКЛИДОВ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

#### (57) Реферат:

Использование: электросорбционная очистка технологических и природных вод от радионуклидов в ионной форме. Сущность: способ очистки водных растворов заключается в адсорбции из очищаемого раствора примесных ионов сорбентом, расположенным между двумя электродами, при наложении на электроды разности потенциалов, достаточной для омического нагрева очищаемого раствора. В результате омического нагрева в прианодной полости создается конвективный поток раствора, направленный вдоль блока сорбента, при этом образуется ионный поток примесей из прианодной полости в направлении блока сорбента. Преимущественно разность потенциалов составляет 25-250 В. Устройство для очистки вод представляет собой цилиндрическую конструкцию с соосно установленными наружным катодом и внутренним анодом. В межэлектродном пространстве вблизи катода коаксиально электродам расположен блок сорбента. Между анодом и блоком сорбента находится полость для протекания очищаемого раствора. Устройство работает в погружном режиме без принудительной прокачки очищаемого раствора и применимо для очистки

растворов в емкостях, резервуарах, колодцах, водохранилищах. 2 с. и 1 з.п. ф-лы, 2 ил.



Изобретение относится к электросорбционной очистке технологических и природных вод от радионуклидов катионной природы и может быть использовано для очистки жидких радиоактивных отходов атомной промышленности, дезактивации грунтовых вод и водоемов, очистки технологических растворов и сточных вод промышленных предприятий.

Актуальность проблемы переработки радиоактивных отходов АЭС, большую часть которых составляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), не вызывает сомнения. Применение традиционных методов очистки, в том числе сорбционных, предполагает использование громоздких многоступенчатых схем, перекачивающих устройств, трубопроводов, запорной арматуры, что, безусловно, усложняет радиационную обстановку на объектах АЭС. Для очистки природных водоемов эти методы не применяются. Переработка мутных природных и технологических растворов, содержащих дисперсные частицы, представляет собой еще более сложную проблему, поскольку требует дополнительной стадии осветления или механической фильтрации.

В последние годы разрабатываются методы сорбционной очистки с наложением внешнего электрического поля.

Так, известен способ проведения адсорбционно-десорбционных процессов [1] преимущественно для очистки сточных вод. При осуществлении известного способа очищаемую воду под давлением пропускают через адсорбент, который является одним из электродов устройства. В зависимости от используемого адсорбента для повышения его поглощающей способности к электродам прикладывают разность потенциалов от -1,3 до +1,3 В.

Известный способ требует организации принудительной прокачки очищаемого раствора, и, кроме того, так как раствор пропускают через сорбент, то способ не применим для очистки мутных растворов без предварительной механической фильтрации.

Известно устройство для обработки жидких радиоактивных отходов [2] которое представляет собой цилиндрический резервуар, содержащий одну или несколько электроизолированных друг от друга камер, расположенных одна над другой, сквозь которые снизу вверх протекают обрабатываемые отходы. В нижней части каждой камеры установлен нерастворимый катод, имеющий форму диска со сквозными отверстиями для протекания отходов. Прямо на катоде располагается электропроводное нерастворимое вещество с большой удельной поверхностью, которое образует адсорбирующий спой. В верхней части каждой камеры установлен нерастворимый анод, между катодом и анодом приложена разность потенциалов.

22.03.2019 ИЗ №2099803

Катод и адсорбирующий слой улавливают и задерживают радионуклиды и ионы металлов, содержащиеся в отходах, пропускаемых через резервуар.

Известно также устройство для проведения адсорбционно-десорбционных процессов [1] включающее цилиндрический корпус с неподвижным споем сорбента, водонепроницаемую мембрану цилиндрической формы, установленную коаксиально корпусу, и электроды, при этом один электрод установлен между корпусом и мембраной, а другим электродом является засыпка сорбента.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является устройство для очистки воды [3] Устройство содержит анод с внутренним каналом, концентрично установленную вокруг анода опору с прикрепленной к ее наружной поверхности анионной мембраной и перегородку, образующую кольцевой канал между мембраной и анодом. Вокруг анионной мембраны соосно расположена сообщающаяся с последней камера для ионообменной смолы, состоящая из множества отдельных ячеек. Вокруг камеры соосно закреплена катионная мембрана, в свою очередь охваченная катодом. Анолитный поток сточных вод проходит через анод и первый кольцевой канал, а католитный через второй кольцевой канал. Удаление ионных примесей из воды происходит в камере при протекании очищаемой воды через лабиринт ячеек со смолой за счет совместного действия электродиализа и ионного обмена.

Все описанные устройства имеют достаточно сложную конструкцию и работают только в режиме принудительной прокачки очищаемого раствора через сорбент, то есть требуют нагнетающих устройств, трубопроводов, запорной арматуры, датчиков, измерительных средств. Устройства не пригодны для очистки мутных вод от ионных загрязнений без предварительной механической фильтрации.

В основу изобретения положена задача создания способа и устройства для очистки технологических и природных вод от радионуклидов, обеспечивающих за счет организации движения очищаемого раствора, выбора электродов и подаваемого на них напряжения увеличение коэффициента распределения примеси в системе сорбент-раствор.

Поставленная задача решается тем, что по способу очистки технологических и природных вод от радионуклидов путем адсорбции при наложении внешнего постоянного электрического поля в межэлектродном пространстве согласно изобретению при разности потенциалов между электродами, обеспечивающей протекание тока через очищаемый раствор и его омический нагрев, создают в прианодной полости конвективный поток очищаемого раствора, направленный вдоль поверхности блока сорбента, который размещают в прикатодной полости, с одновременным образованием ионного потока примесей из прианодной полости в направлении блока сорбента.

Целесообразно, чтобы разность потенциалов между электродами составляла от 25 до 250 В.

Поставленная задача решается также тем, что в устройстве для очистки технологических и природных вод от радионуклидов, содержащем коаксиально установленные электроды с токоподводами, из которых внутренний электрод является анодом, а наружный электрод служит катодом и одновременно корпусом, и блок сорбента, размещенный а межэлектродном пространстве, согласно изобретению блок сорбента расположен в прикатодной полости, а между анодом и блоком сорбента образована полость для конвективной циркуляции очищаемого раствора.

При заполнении очищаемым раствором межэлектродного пространства и протекании тока между электродами вследствие омического нагрева воды в прианодной зоне возникает конвективный вертикальный поток очищаемого раствора вдоль поверхности блока сорбента и имеет место электромиграционный перенос катионов из прианодной зоны в прикатодную, где они поглощаются сорбентом. В этом случае сорбционные и селективные свойства слабокислотных сорбентов типа цеолитов, фосфата циркония, карбоксильных катионитов в электрическом попе при катодной поляризации значительно усиливаются.

Предлагаемое изобретение обеспечивает повышение эффективности очистки от радионуклидов технологических и природных вод;

возможность очистки технологических и природных вод от радионуклидов без принудительной прокачки непосредственно в емкости их хранения, резервуарах, колодцах, водохранилищах;

исключение стадии механической фильтрации при очистке мутных растворов от радионуклидов;

повышение радиационной безопасности процесса очистки.

22.03.2019 ИЗ №2099803

Предлагаемый способ очистки технологических и природных вод от радионуклидов осуществляют следующим образом.

Устройство помещают в емкость с жидкими радиоактивными отходами, которые заполняют пространство между внутренним цилиндрическим анодом и наружным тонкостенным трубчатым катодом. В прикатодной зоне располагают блок сорбента насыпной катионит в жесткой оболочке. При подаче постоянного напряжения на электроды ток, протекающий между анодом и катодом, разогревают воду, в результате чего плотность ее уменьшается. Градиент температур воды на входе и выходе прианодной зоны (от 2-3 до 20°C) достаточен для образования конвективных потоков воды.

Вместе с тем катионы К<sup>+</sup> под воздействием радиально направленной силы, обусловленной электрическим полем, перемещаются из прианодной зоны в сторону катода и захватываются сорбентом. Напряженность электрического поля максимальна вблизи анода, соответственно скорость дрейфа катионов наибольшая в прианодной зоне и уменьшается в блоке сорбента, это обеспечивает наилучшие условия отвода катионов из объема жидкости в блок сорбента и захват их там.

Процесс очистки целесообразно проводить при разности потенциалов между электродами, равной 25-250 В. При напряжении ниже 25 В, скорости конвективных потоков воды и процессов электромиграции катионов радионуклидов малы, процесс электростимуляции сорбции слабо выражен. При напряжении более 250 В тепловая мощность слишком велика, что приводит к недопустимому нагреву воды и сорбента и ухудшению сорбционных характеристик.

При увеличении напряжения в пределах от 25 до 250 В скорость очистки увеличивается за счет как увеличения скорости конвекции воды, так и скорости электромиграции ионов примесей.

Ниже приведены примеры, подтверждающие возможность осуществления предлагаемого способа.

Пример 1. В бак диаметром 0,6 м и высотой 1 м было залито 210 л технологического водного раствора, содержащего Cs-137 с удельной активностью 1•10<sup>-3</sup> Ku/л. В геометрический центр объема жидкости помещено устройство, содержащее 0,8 кг катионита. Без включения электропитания устройство было выдержано в жидкости 24 ч. Удельная активность Cs-137 не изменилась.

После включения электропитания (40 В/0,3 А) удельная активность Cs-137 в технологическом растворе за 200 ч уменьшилась с  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1,5 \cdot 10^{-5}$  Кu/л. Увеличение питающего напряжения до 80 В привело к увеличению скорости дезактивации: за последующие 50 ч удельная активность Cs-137 уменьшилась с  $1,5 \cdot 10^{-5}$  до  $1,5 \cdot 10^{-6}$  Ku/л.

Последующее отключение не привело к обратному выходу Cs-137 из устройства в технологический водный раствор.

Коэффициент распределения  $K_d$  для Cs-137 в данном эксперименте достиг значения  $1.8 \cdot 10^5$  см $^3$ /г, что более чем в 5 раз выше, чем достигалось с данным типом сорбента на данном типе отходов без электрического поля.

Пример 2. Устройство, описанное в примере 1, повторно испытано при форсированном электрическом режиме (100 B/0,7A) с новой порцией (210  $\pi$ ) технологического водного раствора того же типа. Удельная активность Cs-137 снизилась с  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  Ки/л за 50 ч.

Конечное значение удельной активности Cs-137 в этом эксперименте -  $1,4 \cdot 10^{-6}$  Ku/л, что подтвердило высокое значение коэффициента распределения,  $K_d$   $3,4 \cdot 10^{-5}$  см $^3$ /г, достигаемое в процессе очистки предлагаемым способом. После завершения эксперимента устройство, набравшее 0,742 Ku Cs-137, было выгружено на захоронение в сухом виде с использованием обычной для атомной промышленности оснастки: подъемного крана и защитного контейнера.

Таким образом, экспериментально доказано, что возможна высокоэффективная очистка водных растворов за счет конвективного переноса вследствие их омического нагрева и электромиграционного извлечения ионов примесей из потока очищаемого раствора в блок сорбента. Кинетика дезактивации подтверждает существование конвективного обмена: высокая скорость дезактивации не была бы достижимой без обмена воды в прианодной зоне.

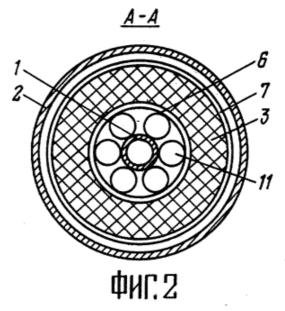
На фиг.1 схематично изображен общий вид устройства; фиг.2 разрез А-А на фиг.1. Устройство для очистки технологических и природных вод от радионуклидов, выполненное согласно изобретению, содержит коаксиально установленные трубчатый или стержневой анод 1 из слабокорродирующего материала и цилиндрический катод 2 из металла, являющийся одновременно корпусом устройства. Размещенный соосно между анодом 1 и катодом 2 блок 3 сорбента разделяет межэлектродное пространство на прианодную и прикатодную полости 4 и 5 соответственно. Блок 3 сорбента образован засыпкой сорбента между перфорированными оболочками 6 и 7 с токонепроводящими крышками 8 и 9 и смещен в прикатодную полость 5. В крышках 8 и 9 выполнены отверстия 10 и 11 для обеспечения протока очищаемой воды в кольцевой прианодной полости 4. Подача напряжения на анод 1 и катод 2 от регулируемого источника 12 питания осуществляется с помощью токоподводов 13 и 14

Предлагаемое, устройство, содержащее селективный по отношению к удаляемой примеси сорбент, погружают в емкость с очищаемым раствором. Через отверстия 10 и 11 вода заполняет прианодную полость 4 устройства и на электроды 1, 2 подают напряжение. При протекании тока между анодом 1 и катодом 2 вследствие омического нагрева воды в прианодной кольцевой полости 4 возникает конвективный вертикальный поток очищаемой воды, обеспечивающий ее непрерывную доставку в прианодную полость электросорбционного устройства. Наряду с этим имеет место электромиграционный перенос катионов примесей в радиальном направлении из прианодной полости 4 в сторону катода 2, при этом они поглощаются сорбентом в блоке 3.

Устройство позволяет производить очистку радиоактивных или токсичных вод без перекачки их из емкости в емкость. Захоронению подлежит блок сорбента или, если активность устройства очень высока, само устройство. Компактность изделия, отсутствие подводящих трубопроводов, арматуры, насосов позволяют производить очистку радиоактивных и токсичных вод, а также работы по захоронению устройств с помощью дистанционных средств. Все это значительно увеличивает безопасность проведения работ. Кроме того, устройство применимо для очистки мутных природных и технологических вод без предварительной фильтрации, поскольку большинство природных дисперсных систем содержат дисперсную фазу с отрицательным поверхностным зарядом. Такие частицы в электрическом поле будут мигрировать в направлении, противоположном направлению электромиграции катионов. Это обстоятельство значительно упрощает процесс очистки и делает возможным применение способа и устройства для очистки, например, природных водоемов от радионуклидов и тяжелых металлов, находящихся в катионной форме. Компактность устройства позволяет использовать его в затесненных условиях: в баках, колодцах, скважинах.

#### Формула изобретения

- 1. Способ очистки технологических и природных вод от радионуклидов путем адсорбции при наложении внешнего постоянного электрического поля в межэлектродном пространстве, отличающийся тем, что при разности потенциалов между электродами, обеспечивающей протекание тока через очищаемый раствор и его омический нагрев, создают в прианодной полости конвективный поток очищаемого раствора, направленный вдоль поверхности блока сорбента, который размещают в прикатодной полости, с одновременным образованием ионного потока примесей из прианодной полости в направлении блока сорбента.
- 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что разность потенциалов между электродами составляет 25 250 В.
- 3. Устройство для очистки технологических и природных вод от радионуклидов, содержащее коаксиально установленные электроды с токоподводами, внутренний электрод которых является анодом, а наружный электрод служит катодом и одновременно корпусом, и блок сорбента, размещенный в межэлектродном пространстве, отличающийся тем, что блок сорбента расположен в прикатодной полости, а между анодом и блоком сорбента образована полость для конвективной циркуляции очищаемого раствора.



### извещения

MM4A - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

(21) Регистрационный номер заявки: 0096106302

Дата прекращения действия патента: 02.04.2006

Извещение опубликовано: <u>20.03.2007</u> БИ: <u>08/2007</u>