

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 446**

51 Int. Cl.:

C01B 5/02 (2006.01)

B01D 59/40 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2014 PCT/EP2014/065948**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15014716**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2014 E 14746988 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 3027554**

54 Título: **Método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada**

30 Prioridad:

31.07.2013 JP 2013158735

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.11.2017

73 Titular/es:

**INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)
Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**MANABE, AKIYOSHI;
NISHIKI, YOSHINORI y
KUNIMATSU, AKIRA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 644 446 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada

5 **Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a un método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada, en el que el agua pesada se enriquece por electrólisis con una célula de electrólisis de agua alcalina.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 El agua pesada es agua que contiene muchas moléculas de agua isotópicas con números de masa grandes y que tiene mayor peso específico que el agua general. El agua pesada tiene propiedades físicas y químicas ligeramente diferentes de las del agua general. El agua general se conoce como "agua ligera" en relación con el agua pesada. El agua pesada contiene isótopos de hidrógeno tales como deuterio (D, 2H) y tritio (T, 3H), e isótopos de oxígeno 17O y 18O.

20 En el campo de la determinación de la seguridad de una planta de energía atómica, la predicción de movimiento de la corteza, la medición de un sistema de aguas subterráneas de aguas termales, o similar, el análisis de deuterio (D, 2H) y tritio (T, 3H) en el agua natural es cada vez más importante. Una concentración de tritio es un nivel muy bajo, y por lo tanto el enriquecimiento electrolítico se realiza generalmente para mejorar la precisión de la medición. Un método de enriquecimiento electrolítico generalmente conocido para agua pesada incluye preparar una solución de muestra en la que se disuelve un electrolito y electrolizar la solución usando placas planas dispuestas para enfrentarse entre sí. El agua contenida en un electrolito contiene HOD y HOT además de H₂O, y éstos se descomponen en hidrógeno y oxígeno de acuerdo con la electrólisis usual del agua, pero H₂O se descompone de preferencia a la descomposición de HOD y HOT por el efecto isotópico para aumentar las concentraciones de deuterio y tritio en el electrolito, resultando en enriquecimiento. En esta electrólisis se utiliza níquel como ánodo y como cátodo se usa acero, hierro o níquel y estos electrodos se lavan y se utilizan para la electrólisis en condiciones de transporte de corriente en un recipiente de vidrio que contiene agua de muestra preparada añadiendo hidróxido de sodio diluido como una sal de soporte a una solución acuosa que contiene agua pesada. El agua pesada generalmente se enriquece por electrólisis continua con una densidad de corriente de 1 a 10 A/dm² hasta que una cantidad de líquido se convierte en décimo o menos mientras que la temperatura de la solución se mantiene a 5 °C o menos con el fin de evitar la evaporación de agua debido al calor generado.

40 Es decir, el enriquecimiento electrolítico utiliza la propiedad de que el agua de tritio es menos electrolizada que el agua de hidrógeno ligera. Un método para la electrólisis usando electrodos metálicos insertados en una solución acuosa alcalina ya ha sido frecuentemente estudiado y estandarizado públicamente en un manual como un método estándar. Este método incluye el enriquecimiento en una etapa de las concentraciones de tritio. Sin embargo, en la práctica, un método general para el enriquecimiento electrolítico tiene algunos problemas. Los problemas radican en operaciones de experimentos complicadas, una tasa de enriquecimiento de tritio limitada al límite superior de una concentración de electrolito, un peligro de explosión debido a la aparición de gas mezclado de hidrógeno y oxígeno, mucho tiempo requerido para la electrólisis y falta de adaptación para una gran capacidad tratamiento.

45 Puesto que una técnica se considera en vista de la separación de una sola etapa y la captura de una inclusión diluida, los problemas se deben a problemas con el manejo de una solución acuosa de electrolito alcalino, dificultad en la separación de los gases generados en ambos electrodos, dificultad en el aumento de una electrólisis debido a la generación de burbujas sobre una superficie metálica, etc., que se producen principalmente en un método electrolítico general de una solución acuosa alcalina.

50 Por otro lado, un método electrolítico de agua atraer la atención recientemente es un método electrolítico de agua (en lo sucesivo "la electrólisis del agua SPE") utilizando un electrolito de polímero sólido (en lo sucesivo denominado "SPE"). A principios de los años 70, US General Electric Company aplicó por primera vez la tecnología de células de combustible a la electrólisis de agua SPE de tal manera que una porción de electrólisis que tiene una estructura que incluye una membrana SPE retenida entre electrodos metálicos porosos se sumerge en agua pura y la electrólisis se realiza solamente pasando una corriente, generando gas compuesto desde los electrodos porosos. La SPE es un tipo de resinas de intercambio catiónico y tiene una cadena polimérica a la que se unen químicamente grupos de ácido sulfónico que contribuyen a la conducción iónica. Cuando se pasa una corriente entre ambos electrodos, se descompone el agua y se genera gas oxígeno en un ánodo, generando iones hidrógeno. Los iones de hidrógeno se mueven a través de los grupos de ácido sulfónico en la SPE, alcanzan el cátodo y reciben electrones para generar gas hidrógeno. La SPE se mantiene aparentemente en un estado sólido sin ser cambiada. Cuando se utiliza la SPE para el enriquecimiento electrolítico de tritio, se pueden esperar las ventajas que se presentan a continuación en comparación con los métodos habituales.

65

1) El agua destilada puede descomponerse directamente. Es decir, no se requieren disolución, neutralización y eliminación de un electrolito, que son esenciales para un método electrolítico de una solución acuosa alcalina, y un factor de reducción de volumen de agua de muestra es básicamente ilimitado.

2) Una superficie de electrodo no está cubierta con burbujas y, por lo tanto, la electrólisis se puede realizar con una gran corriente, acortando así el tiempo de electrólisis.

3) Puesto que el gas hidrógeno y el gas oxígeno se generan por separado en ambos lados de la membrana de SPE, los gases pueden ser tratados fácilmente. Esto es mucho más seguro que un método usual incluyendo el manejo de gases mezclados explosivos.

Además, el solicitante ha propuesto un método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada por SPE electrólisis del agua en Publicaciones de solicitud de patente japonesa no examinada números 8-26703 (Patente n.º 3406390) y 8-323154 (Patente n.º 3977446) y Tritium Electrolytic Enrichment using Solid Polymer Electrolyte (RADIOISOTOPES, Vol. 45, n.º 5, mayo de 1996 (emitido por Japan Radioisotope Association)).

A partir de la solicitud de patente internacional WO 2009/157435 A1, se describe un método para aumentar la concentración de tritio en agua pesada en una célula de electrólisis constituida por un ánodo, un cátodo y una membrana de intercambio iónico, en la que el compartimiento del ánodo está conectado a un recipiente de agua de muestra y el compartimiento del cátodo está conectado a un depósito de agua de reserva. Se proporciona una bomba para hacer circular agua entre el recipiente de agua de reserva y el recipiente de agua de muestra dependiendo del nivel de líquido de estos recipientes.

Sin embargo, el método propuesto en estos documentos se puede aplicar a un aparato de análisis y el tratamiento de enriquecimiento a pequeña escala, pero no es adecuado para el tratamiento a gran escala. No fluye corriente a través del electrolito debido a que el electrolito utilizado es agua pura, y por lo tanto la membrana de polímero sólido que se utiliza como un componente debe ser fuertemente engarzado con el ánodo y el cátodo bajo presión superficial correspondiente a 20 a 30 Kg/cm². Por lo tanto, se requiere que los elementos de una célula de electrólisis tengan una alta resistencia, y en vista de su economía y operatividad, no es realista asegurar una gran área de reacción de 1 m² o más, incrementando de manera indeseable el coste del equipo para el enriquecimiento electrolítico y el fraccionamiento de agua de materia prima que contiene una gran cantidad de agua pesada.

Sumario de la invención

En consecuencia, un objetivo de la presente invención es resolver los problemas de la técnica relacionada y proporcionar un método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada capaz de enriquecimiento electrolítico y fraccionamiento de agua de materia prima que contiene una gran cantidad de agua pesada por una solución alcalina agua, y capaz de producir gas hidrógeno de alta pureza y/o gas oxígeno de alta pureza.

Con el fin de lograr el objetivo, los primeros medios de resolución de la presente invención son proporcionar un método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada, incluyendo el método el enriquecimiento de agua pesada por electrólisis con una célula de electrólisis de agua alcalina que incluye una cámara del ánodo que tiene un ánodo, una cámara del cátodo que contiene un cátodo y un diafragma que divide entre la cámara del ánodo y la cámara del cátodo. En el método de enriquecimiento electrolítico, se suministra circularmente a ambas cámaras de electrólisis, incluyendo la cámara del ánodo y la cámara del cátodo desde un depósito de circulación que contiene el electrolito, un electrolito preparado añadiendo agua alcalina de alta concentración al agua de materia prima que contiene agua pesada que contiene tritio; un separador de gas-líquido del lado del ánodo y un dispositivo de sellado de agua del lado del ánodo están conectados a la cámara del ánodo y un separador de gas-líquido del lado del cátodo y un dispositivo de sellado de agua del lado del cátodo están conectados a la cámara del cátodo; y se continúa la electrólisis mientras que la concentración de álcali en el electrolito suministrado a ambas cámaras de electrólisis se mantiene a una concentración constante suministrando circularmente al depósito de circulación el electrolito a partir del cual el gas generado desde cada uno de los separadores gas-líquido lado ánodo y se separa el separador de gas-líquido del lado del cátodo, enriqueciendo así el agua pesada en el electrolito. Al mismo tiempo, el gas hidrógeno es recuperado o descargado del separador gas-líquido del lado del cátodo, y el gas oxígeno es recuperado o descargado del separador gas-líquido del lado del ánodo.

Con el fin de lograr el objetivo, los segundos medios de resolución de la presente invención son proporcionar un método de enriquecimiento electrolítico para el agua pesada en el que se continúa la electrólisis, mientras que la concentración de álcali del electrolito se mantiene a la concentración inicial mediante el suministro de agua materia prima en una cantidad correspondiente al agua que desaparece por electrólisis al depósito de circulación.

Con el fin de lograr el objetivo, los terceros medios de resolución de la presente invención son proporcionar un método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada en el que la concentración de álcali del electrolito es de 1,5 % a 40 % en masa.

Con el fin de lograr el objetivo, los cuartos medios de resolución de la presente invención son proporcionar un método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada en el que la concentración de álcali del electrolito es de 20 % a 30 % en masa.

Con el fin de lograr el objetivo, los quintos medios de resolución de la presente invención son proporcionar un método de enriquecimiento electrolítico para el agua pesada en el que se continúa la electrólisis, mientras que la concentración de álcali del electrolito se mantiene a una concentración constante suministrando el agua materia prima al depósito de circulación de modo que la concentración alcalina del electrolito no exceda del 40 % en masa.

5 Con el fin de lograr el objetivo, los sextos medios de resolución de la presente invención son proporcionar un método de enriquecimiento electrolítico para el agua pesada en el que se continúa la electrólisis, mientras que la concentración de álcali del electrolito se mantiene a una concentración constante suministrando el agua materia prima al depósito de circulación de modo que la concentración alcalina del electrolito no exceda del 30 % en masa.

10 Con el fin de lograr el objetivo, los séptimos medio de resolución de la presente invención son proporcionar un método de enriquecimiento electrolítico para el agua pesada en el que la presión en la cámara del cátodo y la presión en la cámara del ánodo se ajustan mediante el ajuste de la altura de un agua respectivamente, con el fin de controlar una relación del gas oxígeno generado en la cámara del ánodo y mezclado en el gas hidrógeno generado en la cámara del cátodo y/o una relación del gas hidrógeno generado en la cámara del cátodo y mezclado en el gas oxígeno generado en la cámara del ánodo.

15 Con el fin de lograr el objetivo, los octavos medios de resolución de la presente invención son proporcionar un método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada en el que el diafragma es una membrana neutra.

20 Con el fin de lograr el objetivo, los novenos medios de resolución de la presente invención son proporcionar un método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada en el que el diafragma es una membrana de intercambio catiónico.

25 Según la presente invención, un residuo radiactivo que contiene una gran cantidad de tritio puede ser enriquecido con eficacia y se fraccionado por electrólisis alcalina de agua, y de alta concentración y el gas hidrógeno de alta pureza y/o gas oxígeno se pueden recuperar con eficacia.

30 Además, de acuerdo con la presente invención, la cámara del ánodo y la cámara del cátodo están dentro en ambos lados del diafragma, y el electrolito alcalino común se suministra circularmente a la cámara del ánodo y la cámara del cátodo a partir de un depósito de circulación, de modo que en el sistema de operación, las concentraciones de álcali en la cámara del ánodo y la cámara del cátodo pueden ser siempre controladas a la misma concentración mediante el retorno y mantenimiento, hacia y en el mismo depósito de circulación, del electrolito descargado de cada una de la cámara del ánodo y la cámara del cátodo por electrólisis del electrolito que disminuye la concentración de álcali en la cámara del ánodo y aumenta la concentración de álcali en la cámara del cátodo. Además, la concentración de álcali en el sistema puede mantenerse siempre en una condición inicial predeterminada suministrando el agua de materia prima en una cantidad correspondiente a la desaparición del agua por electrólisis. En cualquier caso, un método para operar un proceso de circulación de electrólisis de agua alcalina es un método de operación eficaz debido a que la gestión de operación multipropósito del funcionamiento por lotes y el funcionamiento continuo de una planta puede ser realizada de acuerdo con los propósitos de operación de la planta solamente ajustando una concentración alcalina predeterminada en la primera etapa de la operación. Además, la gestión de la operación no es complicada y, por lo tanto, se puede realizar una operación segura a nivel de planta. Por otra parte, cuando la concentración de álcali no puede ser controlada bajo condiciones predeterminadas, una tensión de célula cambia con cambios en la concentración de álcali, cambiando de este modo la cantidad de calor generado con calor de Joule. Cuando aumenta la temperatura de la célula, se aumenta la cantidad de agua evaporada y, por lo tanto, se cambian también las condiciones de enfriamiento. Por lo tanto, la variación en la concentración de álcali es indeseable debido a la variación en las condiciones de operación con variación en la concentración de álcali. Sin embargo, este problema se puede resolver por electrólisis de agua alcalina de acuerdo con la presente invención.

50 Además, de acuerdo con la presente invención, el agua pesada puede ser enriquecida con eficacia por la electrólisis del agua alcalina con el electrolito a la concentración de álcali de 1,5 % a 4 % en masa. La electrólisis continua del agua permite la reducción de volumen deseada teórica, permitiendo de este modo el enriquecimiento a un valor deseado.

55 Además, de acuerdo con la presente invención, en el proceso de electrólisis, cuando cada uno de los gases del ánodo y el gas cátodo están separados por el separador de gas-líquido, entonces sellados al agua, y se descarga, una relación del gas oxígeno generado en la cámara del ánodo y transferida a la cámara del cátodo puede controlarse controlando la presión del gas en el lado del cátodo para que sea más alta o más baja que la presión del gas en el lado del ánodo. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, el proceso de electrólisis puede controlarse dentro de los límites de explosión controlando una relación de mezcla entre el gas oxígeno y el gas hidrógeno, disminuyendo así el peligro de explosión y produciendo gas hidrógeno de alta pureza y/o gas oxígeno de alta pureza.

60

65

Breve descripción del dibujo

La figura es un diagrama de flujo que ilustra un método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada de acuerdo con una realización de la presente invención.

5

Descripción de las realizaciones preferidas

A continuación, se describe una realización de la presente invención con referencia al dibujo.

10 La figura es un diagrama de flujo que ilustra un método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada de acuerdo con una realización de la presente invención. En la figura, el numeral de referencia 1 designa una célula de electrolisis de agua alcalina y la célula de electrolisis de agua alcalina 1 incluye una cámara del ánodo 2 que contiene un ánodo, una cámara del cátodo 3 que contiene un cátodo y un diafragma 4 que divide entre la cámara del ánodo 2 y la cámara del cátodo 3. El número de referencia 5 indica un depósito de circulación; el número de referencia 6, un depósito de agua alcalina que almacena una alta concentración de agua alcalina 7 requerida
15 generalmente sólo para ajustar el electrolito alcalino inicial; el número de referencia 8, una bomba de alimentación que suministra el agua alcalina 7 en el depósito de agua alcalina 6 al depósito de circulación 5; el número de referencia 9, un depósito de materias primas que almacena agua de materia prima 10; y el número de referencia 11, una bomba de alimentación que suministra el agua de materia prima 10 en el depósito de materia prima 9 al depósito de circulación 5. El agua alcalina 7 y el agua de materia prima 10 se mezclan en el depósito de circulación 5 para producir un electrolito 16 ajustado a agua alcalina a una concentración predeterminada.

20 El electrolito controlado a una concentración predeterminada mediante la mezcla en el depósito de circulación 5 se suministra a la cámara del ánodo 2 de la célula de electrolisis del agua alcalina 1 a través de una bomba de circulación 12a y un intercambiador de calor 13a y se suministra a la cámara del cátodo 3 de la célula de electrolisis de agua alcalina 1 a través de una bomba de circulación 12b y un intercambiador de calor 13b.

25 El electrolito controlado a una concentración predeterminada de agua alcalina se electroliza en la cámara del ánodo 2 y enriquecido por electrolisis para producir un electrolito enriquecido, y se genera gas oxígeno en la cámara del ánodo 2. El gas oxígeno y el electrolito generados se separan en gas y líquido por un separador de gas-líquido 14a, y el electrolito separado se hace circular al depósito de circulación 5. El gas oxígeno separado por el separador de gas-líquido 14a del lado del ánodo se agota a través de un dispositivo de sellado al agua del lado del ánodo 15a.

30 Al mismo tiempo, se genera gas hidrógeno en la cámara del cátodo 3. El gas hidrógeno y el electrolito generados se separan en gas y líquido por un separador de gas-líquido del lado del cátodo 14b y el electrolito separado se hace circular al depósito de circulación 5. El gas hidrógeno separado por el separador de gas-líquido del lado del ánodo 14b se agota a través de un dispositivo de sellado de agua del lado del cátodo 15b. Además, el agua se suministra como agua de materia prima que se suministra desde el depósito de materia prima 9 suministrando el agua de materia prima en una cantidad correspondiente al agua que desaparece por electrolisis para continuar la electrolisis mientras se mantienen las condiciones de electrolisis constantes y para controlar las concentraciones alcalinas en
35 ambas cámaras de electrolisis.

40 El electrolito en la concentración de álcali ajustado inicialmente puede ser mantenida por el suministro continuo de agua materia prima en una cantidad correspondiente a la desaparición de agua por electrolisis. Por otra parte, también se puede llevar a cabo una operación intermitente de reducción de volumen del electrolito (agua de materia prima a tratar) continuando la circulación intermitente de electrolisis de agua alcalina sin suministro continuo de agua de materia prima.

45 (Condición para la electrolisis del agua alcalina)

50 En la electrolisis del agua alcalina de acuerdo con la presente invención, un electrolito preparado por adición de agua alcalina de alta concentración para el agua materia prima compuesta de agua pesada que contiene tritio de modo que una concentración de álcali predeterminado se obtiene se utiliza como electrolito. El electrolito es preferiblemente un álcali cáustico tal como potasio cáustico, sodio cáustico, o similares, y su concentración es preferiblemente de 1,5 % a 40 % en masa. En particular, con vistas a suprimir el consumo de potencia, se prefiere una concentración de 15 % a 40 % en masa dentro de una región con alta conductividad eléctrica. Sin embargo, teniendo en cuenta el coste de la electrolisis, la resistencia a la corrosión, la viscosidad y la operatividad, la concentración es más preferiblemente del 20 % al 30 % en masa.

60 La concentración del agua alcalina de alta concentración se añade al agua la materia prima es preferiblemente 10 % a 30 % en masa.

65 Un método para el funcionamiento a una concentración de álcali constante incluye, por ejemplo, suministrar continuamente el agua de materia prima en una cantidad correspondiente a la cantidad de agua consumida después de controlar la concentración de álcali inicial. Cuando se desea una operación intermitente para reducir el volumen del agua de materia prima a tratar, se puede usar un método para comprobar una reducción en la cantidad del

electrolito ajustado inicialmente. En este caso, la concentración alcalina inicialmente ajustada se incrementa en proporción a la cantidad de agua reducida.

5 Como en la región de la concentración de álcali, una región en la que se aumenta la resistencia de líquido es no deseada. Por ejemplo, cuando la concentración de álcali supera el 40 % en masa, los gases generados tienden a ser difíciles de separar del electrolito (debido al aumento de la viscosidad del líquido), y por lo tanto la tensión de la célula aumenta, dando como resultado un aumento de la temperatura celular debida a la generación de calor de Joule y la necesidad de un manejo de operación excesivo tal como la necesidad de enfriar el electrolito o similar.

10 Por lo tanto, puesto que la concentración de álcali se incrementa mediante el enriquecimiento del agua de materia prima, se prefiere que la concentración de álcali se mantenga constante mediante la adición de agua materia prima de modo que la concentración de álcali no supere el 40 % en masa o 30 % en masa.

15 En la presente invención, en vista de la economía, el agua pesada está enriquecida aproximadamente 10 veces por la reducción de volumen electrolítico, y cuando la concentración inicial de agua pesada en el agua materia prima es 2,5 % en masa, la concentración final es 25 % en masa porque el agua se libera por electrólisis.

(Sistema de sellado de agua)

20 Además, en la presente invención, el electrolito desde el que el gas generado se separa por cada uno de los separadores de gas-líquido 14a y 14b se suministra circularmente a cada una de las cámaras de electrólisis incluyendo la cámara del ánodo 2 y la cámara del cátodo 3, controlando así las concentraciones alcalinas en ambas cámaras de electrólisis. Al mismo tiempo, el agua de materia prima en una cantidad correspondiente a la cantidad de agua que desaparece por electrólisis se suministra a ambas cámaras de electrólisis que incluyen la cámara del
25 ánodo 2 y la cámara del cátodo 3 desde el depósito de materia prima 9 a través del depósito de circulación 5. Por lo tanto, el agua pesada en el agua de materia prima se enriquece por la electrólisis continua mientras que mantiene constantes las condiciones de la electrólisis.

30 Con el fin de controlar la constante de la concentración, el agua de materia prima 10 en una cantidad correspondiente al agua consumida se suministra continuamente al depósito de circulación 5.

35 Por otro lado, incluso cuando se permite que la concentración de álcali aumente gradualmente a una alta concentración hasta un límite de concentración de la electrólisis del agua alcalina de 40 % en masa, la reducción de volumen del electrolito puede ser confirmada. También, bajo estas condiciones, la concentración final del 40 % en masa puede mantenerse entonces iniciando el suministro de agua de materia prima.

Por lo tanto, el sistema de circulación propuesto en la presente invención puede ser operado por cualquiera de los métodos y por lo tanto tiene flexibilidad.

40 Además, en la presente invención, la presión en la cámara del cátodo 3 y la presión en la cámara del ánodo 2 se controlan mediante el control de la altura de la superficie del agua en el lado del sello de agua del dispositivo del cátodo 15b y el dispositivo de sellado de agua del lado del ánodo 15a, respectivamente, con el fin de controlar una relación del gas oxígeno generado en la cámara del ánodo 2 y mezclado con el gas hidrógeno generado en la
45 cámara del cátodo 3.

50 El gas del ánodo (gas oxígeno) y el gas del cátodo (gas hidrógeno) están separados por el separador de gas-líquido del lado del ánodo 14a y el separador de gas-líquido del lado del cátodo 14b, en el agua del lado del dispositivo de sellado de agua del lado del ánodo 15a y el dispositivo de sellado de agua del lado del cátodo 15b, respectivamente, y luego se agota. En este caso, la altura de la superficie del agua en el dispositivo de sellado de agua del lado del cátodo 15b se controla para ser más alta que la del dispositivo de sellado de agua del lado del ánodo 15a de manera que la presión del gas en el lado del cátodo sea mayor que la presión del gas en el lado del ánodo. Esto puede disminuir la transferencia del gas oxígeno generado en la cámara del ánodo 2 a la cámara del cátodo 3, mejorando así la pureza del gas hidrógeno. A la inversa, cuando se desea mejorar la pureza del gas oxígeno, la altura de la superficie del agua en el dispositivo de sellado de agua del lado del ánodo 15a se controla para ser mayor que en el
55 dispositivo de sellado de agua del lado del cátodo 15b, de manera que la presión del gas en el lado del ánodo es mayor que la presión del gas en el lado del cátodo. Esto puede disminuir la transferencia del gas hidrógeno generado en la cámara del cátodo 3 a la cámara del ánodo 2, mejorando así la pureza del gas oxígeno.

(Célula de electrólisis de agua alcalina)

60 Una célula de electrólisis de dos cámaras que incluye un ánodo y un cátodo provisto en ambos lados del diafragma 4 se utiliza como la célula de electrólisis de agua alcalina 1. Además, una célula de electrólisis de intervalo cero que incluye un ánodo y un cátodo que se adhieren al diafragma 4, una célula de electrólisis finita que incluye un ánodo y un cátodo que están proporcionados ligeramente aparte del diafragma 4, o una célula de electrólisis de tipo espaciado que incluye un ánodo y un cátodo que se proporcionan aparte del diafragma 4. Con el fin de evitar la
65 variación de posición y oscilación de la membrana y evitar daños al diafragma de membrana 4 durante la operación,

se proporciona preferiblemente una presión diferencial de funcionamiento entre la cámara del ánodo y la cámara del cátodo, dependiendo de la densidad de corriente eléctrica de funcionamiento. Por ejemplo, puede proporcionarse una presión diferencial de 50 a 500 mm H₂O y esta presión diferencial permite un control adicional de la relación del gas oxígeno generado en la cámara del ánodo 2 y mezclado en el gas hidrógeno generado en la cámara del cátodo 3.

Además, cuando un diafragma neutral se utiliza como el diafragma, el tamaño de los poros de la membrana utilizada se reduce o se utiliza el diafragma con una superficie tratada especialmente para que la transferencia del gas oxígeno generado en la cámara del ánodo a la cámara del cátodo o transferencia del gas hidrógeno generado en la cámara del cátodo a la cámara del ánodo pueda disminuir.

(Diafragma)

Un diafragma neutral, una de tipo flúor o membrana de intercambio catiónico de tipo hidrocarburo para la electrólisis de salmuera, y una membrana de intercambio catiónico para células de combustible puede ser utilizado como el diafragma 4. Cuando se usa una membrana de intercambio catiónico, una concentración de hidrógeno en oxígeno es aproximadamente 0,13 % a una concentración de oxígeno en hidrógeno de 0,07 %.

Por otro lado, cuando un diafragma neutral especialmente tratado se utiliza como el diafragma 4, una concentración de hidrógeno en oxígeno es 0,05 % a 0,08 %, a una concentración de oxígeno en hidrógeno de 0,06 % a 0,09 %.

(Ánodo y cátodo)

El ánodo y el cátodo se seleccionan para ser hechos de un material que puede resistir la electrólisis del agua alcalina y a tener sobretensión del ánodo y sobretensión de cátodo bajas, respectivamente. En general, se utiliza el ánodo compuesto de hierro o hierro niquelado, y se utiliza el cátodo compuesto por un material de base de Ni o un material de base de Ni recubierto con un material del cátodo activo. Se puede usar una malla expandida de níquel, una malla expandida de níquel poroso, un electrodo metálico que incluye una base de hierro que tiene una superficie recubierta con un metal noble o un óxido del mismo, o similar, como cada uno del ánodo y el cátodo.

Ejemplos

A continuación, se describen ejemplos de la presente invención, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Ejemplo 1

Se llevó a cabo una prueba con una célula de electrólisis que tiene un área de electrólisis de 1,0 dm². Tanto una cámara del ánodo (volumen 400 ml) como una cámara del cátodo (volumen 400 ml) estaban compuestas de Ni y el ánodo incluía una malla expandida (grosor 0,8 mm x ancho corto (SW) 3,7 mm x ancho largo (LW) 8,0 mm) con un recubrimiento del ánodo activo. El cátodo incluye una malla fina (grosor 0,15 mm x SW 2,0 mm x LW 1,0 mm) con un recubrimiento del cátodo activo a base de metal noble.

Una película basada en polipropileno de 100 μm se utilizó como un diafragma, que tuvo lugar entre los dos electrodos, y montados con una separación de cero.

Un proceso de prueba es tal como se ilustra en la figura, en el que una temperatura de electrólisis se controla con un calentador provisto en la parte inferior de una célula de electrólisis. Un electrolito se hace circular por un método en el que el electrolito se suministra con las bombas de circulación 12a y 12b a un caudal de 40 a 60 ml/min a la cámara del ánodo 2 y a la cámara del cátodo 3 a través de toberas de suministro de electrolito desde el depósito 5 de circulación (volumen electrolítico: 2,5 L) proporcionada por debajo de la célula de electrólisis de agua alcalina 1. Los líquidos en los fluidos de gas-líquido descargados desde las toberas superiores de la célula de electrólisis 1 son devueltos al depósito de circulación 5 a través de los separadores de gas-líquido 14a y 14b, y los gases son descargados al exterior. Las condiciones de operación incluyen 40 A/dm², 10 % en masa de KOH, una temperatura de electrólisis de 75 °C a 85 °C y presión en el sistema celular que se determina sellando con agua el gas oxígeno y el gas hidrógeno descargados de la cámara del ánodo y la cámara del cátodo, respectivamente. Con el fin de evitar la vibración del diafragma durante la operación, una presión diferencial entre la cámara del ánodo y la cámara del cátodo se mantiene a de 50 a 100 mm H₂O.

Por otro lado, la altura del líquido en cada uno de los sistemas de cierre hidráulico puede ser controlado en función de la del gas hidrógeno producido y se espera que el gas oxígeno tenga la pureza deseada. En este ejemplo, con el fin de aumentar la pureza del hidrógeno, una presión diferencial fue de 50 mm H₂O con presión aplicada al cátodo.

En un proceso real, una gran cantidad de agua materia prima es simplemente tratados suministrando continuamente el agua materia prima en una cantidad correspondiente a la cantidad de agua hidrolizada. Sin embargo, en este ejemplo, se examinó la eficacia midiendo la tasa de enriquecimiento de agua de muestra que contenía tritio, tensión

celular y pureza de hidrógeno sin añadir agua de materia prima en una cantidad correspondiente a la cantidad de agua hidrolizada al electrolito preparado inicialmente en el sistema de circulación.

5 Cuando se continuó la operación hasta un valor de corriente integrado era de 4800 Ah (operación continua durante 5 días), la cantidad total del electrolito se disminuyó a 1,7 L a partir del volumen preparado inicial de 3,3 L. En vista de leve evaporación y la cantidad de agua no recuperada en las tuberías de electrólisis a pesar de la recuperación del sistema, la cantidad de agua reducida es un valor sustancialmente equivalente a un valor teórico.

10 Como resultado, el electrolito en un volumen de 4,125 veces el volumen de la célula de electrólisis se enriqueció 1,96 veces. Esto representa que el agua de materia prima en un volumen de 4 veces o más el volumen de la célula de electrólisis puede ser tratada sin problemas y el enriquecimiento continuo puede ser realizado suministrando continuamente agua de materia prima. Es decir, desde el punto de vista de la reducción de volumen de agua de materia prima, el volumen de agua de materia prima puede reducirse en proporción al valor de corriente integrado aplicado al sistema.

15 El 10 % en masa del electrolito KOH preparado inicialmente fue finalmente 19,6 % en masa de KOH después de suministro de corriente de 4800 Ah. Esto representa que la concentración se incrementó por un valor correspondiente a la desaparición del agua. Es decir, esto indica que el álcali preparado inicialmente (aquí, álcali cáustico KOH) se queda en el sistema sin ser consumido. Lo mismo se aplica al caso en el que se usa sosa cáustica NaOH como álcali, y el álcali no se limita a potasio cáustico KOH.

Por otro lado, la concentración de álcali ajustada inicial se puede mantener en el valor inicial suministrando continuamente el agua materia prima en una cantidad correspondiente a la cantidad de agua hidrolizada.

25 Cuando la corriente integrada era de 4800 Ah, la tensión, la pureza del hidrógeno, y la tasa de recuperación de tritio fueron como sigue.

Resultados de la prueba: 1,7 V, pureza de hidrógeno 99,9 %, velocidad de recuperación de tritio 0,6

30 Todos de la pureza del gas, la tasa de recuperación de tritio, y la tensión de operación eran buenos.

Ejemplo 2

35 Se realizó un ensayo mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que una película de PTFE tiene un espesor de 70 a 90 μm y un tamaño medio de poro de 1 μm o menos se usa como un diafragma. Los resultados de la prueba fueron los siguientes.

Resultados de la prueba: 1,95 V, pureza de hidrógeno 98,9 %, velocidad de recuperación de tritio 0,6

40 Todos los de la pureza del gas, la tasa de recuperación de tritio, y la tensión de operación eran buenos.

Ejemplo 3

45 Se realizó un ensayo mediante el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó una membrana de intercambio de iones para la electrólisis de salmuera como un diafragma. Los resultados de la prueba fueron los siguientes.

Membrana de intercambio de cationes utilizada: Flemion (nombre comercial de Asahi Glass Co., Ltd.) F8020SP

50 Resultados de la prueba: 2,1 a 2,4 V, pureza de hidrógeno 99,93 %, velocidad de recuperación de tritio 0,6

Se obtuvieron la más alta pureza del gas y buena tasa de recuperación de tritio, pero la tensión de operación era alta, dando como resultado la tendencia a aumentar el consumo de energía.

Ejemplo 4

55 Se realizó un ensayo mediante el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó una membrana de intercambio de iones para células de combustible se describen a continuación como un diafragma. Los resultados de la prueba fueron los siguientes.

Membrana de intercambio de cationes utilizada: Nafion (nombre comercial de DuPont Company) N117

60 Resultados de la prueba: 2,3 a 2,6 V, pureza de hidrógeno 99,92 %, velocidad de recuperación de tritio 0,6

Se obtuvieron buena pureza del gas y buena tasa de recuperación de tritio, pero la tensión de operación era muy alta, resultando en la tendencia a aumentar el consumo de energía.

65

5 Según la presente invención, los residuos radiactivos que contiene una gran cantidad de tritio pueden ser enriquecido de manera eficiente y se fraccionó por electrólisis con agua alcalina de alta concentración y alta concentración, se puede recuperar eficientemente gas hidrógeno de alta pureza. Además, la concentración de álcali en el sistema puede mantenerse siempre constante proporcionando una cámara del ánodo y una cámara del cátodo en ambos lados de un diafragma y suministrando circularmente un electrolito alcalino común tanto a la cámara del ánodo como a la cámara del cátodo desde un depósito de circulación. Por lo tanto, una operación a nivel de planta puede realizarse de manera segura, con lo que se espera una amplia utilización.

REIVINDICACIONES

1. Un método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada, comprendiendo el método:

5 enriquecer agua pesada por electrólisis usando una célula de electrólisis de agua alcalina que consiste en una
cámara de ánodo que contiene un ánodo, una cámara de cátodo que contiene un cátodo y un diafragma que
divide entre la cámara del ánodo y la cámara del cátodo,
en el que se suministra circularmente un electrolito preparado añadiendo agua alcalina de alta concentración al
agua de materia prima que consiste en agua pesada que contiene tritio a ambas cámaras de electrólisis, que
10 incluyen la cámara del ánodo y la cámara del cátodo, desde un depósito de circulación que contiene el electrolito;
un separador de gas-líquido del lado del ánodo y un dispositivo de sellado de agua del lado del ánodo están
conectados a la cámara del ánodo y un separador de gas-líquido del lado del cátodo y un dispositivo de sellado
de agua del lado del cátodo están conectados a la cámara del cátodo; y
15 la electrólisis se continúa mientras que la concentración alcalina en el electrolito suministrado a las dos cámaras
de electrólisis se mantiene a una concentración constante suministrando circularmente al depósito de circulación
el electrolito, a partir del cual se separa el gas generado por cada uno del separadores de gas-líquido del lado del
ánodo y el separador de gas-líquido del lado del cátodo, de manera que el agua pesada en el electrolito se
enriquece y, al mismo tiempo, se recupera o descarga el gas hidrógeno del separador de gas-líquido del lado del
cátodo y se recupera o descarga el gas oxígeno del separador de gas-líquido del lado del ánodo.

20 2. El método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se
continúa la electrólisis mientras se mantiene la concentración alcalina del electrolito en la concentración inicial
suministrando al depósito de circulación agua de materia prima en la cantidad correspondiente al agua que
desaparece por la electrólisis.

25 3. El método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la
concentración alcalina del electrolito es del 1,5 % al 40 % en masa.

30 4. El método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la
concentración alcalina del electrolito es del 20 % al 30 % en masa.

35 5. El método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se
continúa la electrólisis mientras la concentración alcalina del electrolito se mantiene a una concentración constante
suministrando el agua de materia prima al depósito de circulación de modo que la concentración alcalina del
electrolito no exceda del 40 % en masa.

40 6. El método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada de acuerdo con la reivindicación 5, en el que se
continúa la electrólisis mientras la concentración alcalina del electrolito se mantiene a una concentración constante
suministrando el agua de materia prima al depósito de circulación de modo que la concentración alcalina del
electrolito no exceda del 30 % en masa.

45 7. El método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la
presión en la cámara del cátodo y la presión en la cámara del ánodo se ajustan ajustando la altura de una superficie
de agua en el dispositivo de sellado de agua del lado del cátodo y la altura de la superficie de agua en el dispositivo
de sellado de agua del lado del ánodo respectivamente, con el fin de controlar la relación del gas oxígeno generado
en la cámara del ánodo mezclado en el gas hidrógeno generado en la cámara del cátodo y/o la relación del gas
hidrógeno generado en la cámara del cátodo mezclado en el gas oxígeno generado en la cámara del ánodo.

50 8. El método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el
diafragma es un diafragma neutro.

9. El método de enriquecimiento electrolítico para agua pesada de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el
diafragma es una membrana de intercambio de cationes.

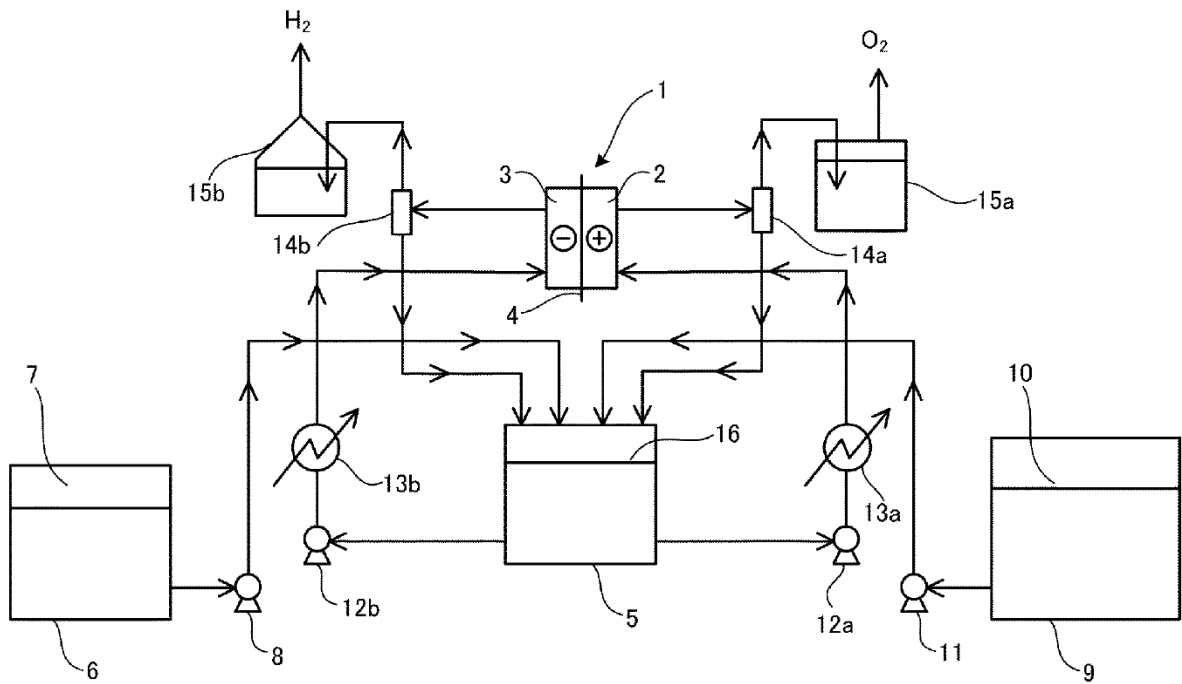


Fig. 1