

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 941**

51 Int. Cl.:

B01J 8/00 (2006.01)
G21F 9/22 (2006.01)
G21F 9/02 (2006.01)
G21F 9/06 (2006.01)
G21F 9/04 (2006.01)
G21F 9/12 (2006.01)
G21F 9/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2012 E 12196595 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2605249**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo de reducción de la desgasificación de residuos tritados procedentes de la industria nuclear**

30 Prioridad:

12.12.2011 FR 1161500

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

02.12.2014

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**LEFEBVRE, XAVIER;
LIGER, KARINE y
TROULAY, MICHÈLE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 523 941 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

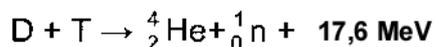
Procedimiento y dispositivo de reducción de la desgasificación de residuos tritados procedentes de la industria nuclear

Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo de tratamiento de los desechos procedentes de la industria nuclear. Esta se refiere de manera más particular a un procedimiento y a un dispositivo que permite limitar la desgasificación de residuos tritados producidos por reacciones nucleares.

Estado de la técnica

- 10 El tritio (T o ^3H) puede estar presente en varios tipos de reactores nucleares. En la mayoría de los reactores de fisión, se puede producir, por ejemplo, por la fisión ternaria del uranio (U) y del plutonio (Pu), así como en las reacciones neutrónicas entre el boro (B) y el litio (Li). Además, en los reactores de fusión, el tritio se utiliza como combustible. Este es el caso de los reactores JET (acrónimo de *Joint European Torus*, que significa toro común europeo), ITER (acrónimo de *International Thermonuclear Experimental Reactor*, que significa reactor experimental termonuclear internacional) y DEMO (acrónimo de *Demonstration Power Plant*, que significa central nuclear de demostración) previsto para suceder al reactor ITER. En estos reactores, la reacción de fusión a partir de deuterio (D o ^2H) y de tritio (T o ^3H) se rige por la siguiente ecuación:



- 20 Una de las propiedades del tritio, como los demás isótopos del hidrógeno, es su capacidad para penetrar a través de los materiales, por lo que los contamina. Esta propiedad hace que los residuos tritados sean muy específicos, puesto que tanto los elementos radiactivos como las desgasificaciones se deben tener en cuenta para la gestión de residuos. Por otra parte, el tritio puede estar presente en dos formas gaseosas, el hidrógeno tritado (HT o T_2) y el agua tritada (HTO o T_2O). Hay que señalar que el hidrógeno tritado (HT o T_2) es mucho más móvil que el agua tritada (HTO o T_2O), incluso en forma de vapor. El hidrógeno tritado (HT o T_2) presenta, además, un muy pequeño tamaño. Su gran movilidad y su pequeño tamaño favorecen su difusión incluso a través de las porosidades más finas, pasando por ejemplo a través del caucho y difundándose en la mayor parte de los tipos de acero y de hormigón. La captura del hidrógeno tritado (HT o T_2) resulta, por lo tanto, especialmente compleja.

- 25 Con el desarrollo de los reactores de fusión, la cantidad de desechos tritados va a aumentar de manera significativa. Existe, por consiguiente, una necesidad especialmente importante que consiste en dimensionar un procedimiento eficaz de detritación y de limitación de la desgasificación, en particular a temperatura ambiente y a presión atmosférica. La reducción de la cantidad de hidrógeno tritado producido por un bulto de residuos debe ser lo suficientemente eficaz para cumplir con los criterios existentes de aceptabilidad de los centros de depósito y almacenamiento, con el fin de que estos bultos que constan de residuos tritados puedan integrarse en los centros de depósito y almacenamiento existentes.

- 30 Se ha propuesto y se ha descrito una solución en la patente US 5 464 988. Esta patente propone un dispositivo para almacenar y transportar agua tritada contenida en un gas. El dispositivo comprende un bidón externo y un bidón interno dispuesto en el interior del bidón externo. En el interior del bidón interno se encuentra un tamiz molecular desechable destinado a cargarse de tritio. El dispositivo también comprende unos difusores de entrada y de salida, así como un recombinador catalítico de hidrógeno. Un material de protección y de aislamiento térmico está dispuesto en cada espacio disponible entre los dos bidones. El recombinador catalítico de hidrógeno convierte el hidrógeno tritado en agua tritada que el tamiz molecular puede capturar, a continuación, en forma sólida para su almacenamiento y su transporte.

- 35 Este dispositivo aporta una solución para captar agua tritada en forma gaseosa. Sin embargo, capturar el hidrógeno tritado (HT o T_2) resulta más complicado debido a su tamaño más reducido y a la enorme movilidad de este gas con respecto al agua tritada en forma gaseosa. Además, esta solución se basa en un bidón especialmente complejo y que precisa numerosos equipos específicos que requieren un mantenimiento específico. Por ejemplo, el uso de un recombinador catalítico precisa un dispositivo de calentamiento y, por lo tanto, un mantenimiento del sistema. Además, es necesaria una intervención humana para cambiar regularmente el tamiz molecular saturado con agua tritada.

La complejidad de esta solución tiende a hacer que su coste sea relativamente elevado y su fiabilidad limitada.

- 50 Existe, por lo tanto, la necesidad que consiste en ofrecer una solución simple y eficaz de limitación de la desgasificación del hidrógeno tritado (T_2 o HT) y agua tritada (HTO o T_2O), debiendo permitir también esta solución reducir las necesidades de mantenimiento y de intervención humana. La solución debe ser, además, eficaz durante varios cientos de años.

La presente invención tiene como objetivo describir dicha solución.

Resumen de la invención

A continuación en la siguiente descripción de la invención, se hablará indistintamente de agua tritiada, que designa los elementos HTO y T₂O. En la presente descripción, el agua tritiada designa agua tritiada en forma de vapor o de líquido.

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de reducción de la cantidad de hidrógeno tritiado (T₂ o HT) y/o de agua tritiada (HTO o T₂O) generado por al menos un bulto que comprende al menos un residuo. El procedimiento comprende las siguientes etapas: una etapa de puesta en presencia del bulto con una mezcla que comprende dióxido de manganeso (MnO₂) combinado con un compuesto a base de plata, y a continuación una etapa de puesta en presencia del bulto con un tamiz molecular.

10 La mezcla permite oxidar de forma eficaz el hidrógeno tritiado (T₂ o HT) para reducir la difusividad de este gas. Esto da como resultado agua tritiada (T₂O o HTO), siendo el agua tritiada mucho menos móvil que el hidrógeno tritiado. El agua tritiada queda entonces capturada por el tamiz molecular. Se ha demostrado que la combinación del tamiz molecular con la mezcla que comprende dióxido de manganeso asociado con plata permite reducir la desgasificación de residuos tritiados de manera más eficaz y segura incluso para reducidas cantidades de hidrógeno tritiado. En particular, la combinación del procedimiento de acuerdo con la invención permite una cinética elevada y una gran reactividad con respecto al hidrógeno tritiado. Además, este procedimiento de captura del hidrógeno tritiado no precisa mantenimiento externo. De manera especialmente ventajosa, se puede realizar a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Por otra parte, la reacción genera un producto térmicamente estable. Es, además, difícilmente o no reversible en al menos varios cientos de años. De manera ventajosa, el procedimiento de captura propuesto por la invención es relativamente simple de aplicar y económico. La presente invención es, por lo tanto, especialmente adecuada para un uso a escala industrial.

En el marco de la presente invención, se designa residuo tritiado a cualquier residuo radiactivo que pueda contener o desgasificar hidrógeno tritiado (HTO o T₂). El residuo puede contener, además, tritio en otras formas como, por ejemplo, agua tritiada (HTO o TO₂). Tradicionalmente, el residuo proviene de la industria nuclear y puede contener o desgasificar hidrógeno tritiado y/o agua tritiada.

En el marco de la presente invención, la puesta en presencia de al menos dos elementos, tradicionalmente hidrógeno tritiado o agua tritiada con la mezcla que comprende dióxido de manganeso (MnO₂) combinado con un compuesto a base de plata y/o con el tamiz molecular significa que estos elementos están dispuestos de tal modo que pueden reaccionar entre sí. Esta puesta en presencia puede, por lo tanto, ser un contacto físico de dos elementos en estado sólido, de líquido o de gas. En cualquier caso, una puesta en presencia permite que los elementos interactúen para que se produzcan la reacción de transformación del hidrógeno tritiado en agua tritiada y la reacción de captura del agua tritiada por el tamiz molecular.

De manera opcional, el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar al menos una cualquiera de las etapas y características opcionales que se enuncian a continuación.

35 El bulto puede constar de al menos un residuo generado por una reacción de fisión nuclear. De manera alternativa o acumulativa, el bulto puede constar al menos de un residuo formado por un combustible utilizado o que se va utilizar para una reacción de fusión nuclear. El bulto también puede constar de un residuo tritiado por la presencia de otro residuo tritiado o por la presencia de un combustible tritiado. De este modo, el residuo puede ser el producto o el combustible de una reacción nuclear. También puede ser cualquier elemento contaminado por el producto o el combustible de una reacción nuclear. De este modo el residuo puede ser un objeto que se ha vuelto radiactivo como una prenda de vestir o una herramienta, partes de un reactor, combustible radioactivo, etc.

El componente a base de plata comprende al menos uno de los siguientes componentes: AgO, Ag₂O, sales de plata, tipo AgCl o AgNO₃, o compuestos a base de plata.

45 De manera preferente, la plata está en forma de óxido de plata (AgO o Ag₂O) en la mezcla. La concentración en masa del dióxido de manganeso en la mezcla está comprendida entre un 80 % y un 99 %, y la concentración en masa de óxido de plata Ag₂O en la mezcla está comprendida entre un 20 % y un 1 %. Esto corresponde a un porcentaje en masa de plata (Ag) comprendido entre un 0,93 % y un 18,6 %. En efecto, un 10 % de Ag₂O corresponde a un 9,3 % de plata (Ag).

50 De manera más precisa, la concentración en masa del dióxido de manganeso en la mezcla está comprendida entre un 87 % y un 93 % y la concentración en masa del óxido de plata Ag₂O en la mezcla está comprendida entre un 13 % y un 7 %. De manera aun más preferente, las concentraciones en masa en la mezcla para el dióxido de manganeso y para el óxido de plata Ag₂O son respectivamente del orden de un 90 % y un 10 %.

De preferencia, la plata está en forma de nitrato de plata (AgNO₃) el porcentaje en masa de plata (Ag) en la mezcla está comprendido entre un 1,5 y un 30 % y, de preferencia, del orden de un 15 %.

55 De acuerdo con una forma particular de realización, la mezcla comprende platino (Pt) o un compuesto que contiene platino. En aras de la claridad, a continuación en la presente descripción se llamará a este compuesto que contiene

platino « compuesto platino ».

De manera ventajosa, se trata de negro de platino 10 % Pt, a menudo designado por el vocablo inglés « platinum black 10 % Pt ». De manera conocida, el negro de platino 10 % Pt está compuesto por un 90 % de carbón activo y por un 10 % de platino.

5 El platino permite acelerar y facilitar la oxidación del hidrógeno tritiado.

De manera ventajosa, la concentración en masa del compuesto platino en la mezcla está comprendida entre un 0,1 % y un 1 %, es decir una proporción de platino comprendida entre un 0,01 y un 0,1 % para el negro de platino 10 % Pt. De preferencia, esta concentración es de un 0,5 % de Pt black 10 %, esto es un 0,05 % de platino, la del dióxido de manganeso es de un 89,3 % y la del óxido de plata Ag_2O es de un 10,2 %. De manera más precisa, estas concentraciones son respectivamente un 0,56 %, un 89,28 % y un 10,16 %.

10 De acuerdo con una forma particular de realización, la mezcla únicamente comprende dióxido de manganeso y óxido de plata. De acuerdo con otra forma de realización, la mezcla únicamente comprende dióxido de manganeso, óxido de plata y compuesto platino.

De manera preferente, el tamiz molecular es una zeolita de tipo 4A o 5A.

15 De preferencia, el procedimiento comprende, de forma previa a las etapas de puesta en presencia del bulto con la mezcla y de puesta en presencia del bulto con al menos un tamiz molecular, una etapa de depósito de la mezcla sobre el tamiz molecular. De acuerdo con una forma ventajosa de realización, la etapa de depósito de la mezcla sobre el tamiz molecular se acompaña de una etapa de fijación mecánica de la mezcla sobre el tamiz molecular. De acuerdo con otra forma ventajosa de realización, la etapa de depósito de la mezcla sobre el tamiz molecular se acompaña de una etapa de fijación química de la mezcla sobre el tamiz molecular por medio de un ligante, como por ejemplo agua. En este caso, la etapa de fijación consiste en la puesta en contacto en fase acuosa de la mezcla y del tamiz molecular seguida de una etapa de secado a una temperatura comprendida entre 150 y 200 °C durante un intervalo comprendido entre 12 h y 48 h.

20 De acuerdo con una forma de realización en la cual la mezcla se fija al tamiz molecular, el bulto se presenta en forma de un bidón que presenta un fondo y está adaptado para contener al menos un residuo tritiado, comprendiendo el procedimiento una etapa de colocación, en el fondo del bidón, del tamiz sobre el cual se fija la mezcla.

25 De acuerdo con una forma de realización en la cual la mezcla no se fija al tamiz molecular, el bulto se presenta en forma de un bidón que presenta un fondo y que contiene al menos un residuo tritiado, comprendiendo el procedimiento una etapa de colocación del tamiz en el fondo del bidón y una etapa de disposición de la mezcla en el interior de los residuos o sobre los residuos.

El tamiz y la mezcla también se pueden colocar dentro de un bidón ya lleno en su totalidad o parcialmente.

30 De acuerdo también con otra forma de realización, la mezcla se dispone en una malla metálica para formar una tapa, comprendiendo el procedimiento además una etapa de cubrimiento de una parte al menos del bulto por la tapa. De preferencia, la malla metálica es flexible para permitir que la tapa encaje con las formas del bulto. De preferencia, la tapa incorpora el tamiz molecular, estando este último recubierto por la mezcla. Esta forma de realización resulta especialmente ventajosa cuando el bulto se presenta en forma de residuos envueltos en una matriz, como una matriz de cemento, de vidrio o de asfalto.

35 El procedimiento comprende, de forma previa a la etapa de puesta en presencia del bulto con una mezcla de dióxido de manganeso (MnO_2) combinado con plata (Ag), una etapa de preparación de la mezcla durante la cual el dióxido de manganeso (MnO_2) se combina con un compuesto a base de plata como, por ejemplo, un óxido de plata, una sal de plata, sin que estos ejemplos sean limitativos.

De manera preferente, durante la etapa de preparación de la mezcla, la plata se añade en forma de óxido de plata (AgO o Ag_2O) al dióxido de manganeso (MnO_2).

40 De acuerdo con una primera forma de realización, la etapa de preparación de la mezcla comprende una etapa de mezclado de un polvo de dióxido de manganeso con un polvo de óxido de plata (AgO o Ag_2O). De manera optativa, el procedimiento comprende, a lo largo de la etapa de preparación de la mezcla y después de la etapa de mezclado del polvo de dióxido de manganeso con el polvo de dióxido de plata, una etapa de adición de agua a dichos polvos mezclados. La adición de agua tiene como ventaja facilitar la dispersión de la plata en la superficie del dióxido de manganeso.

45 De acuerdo con una segunda forma de realización, la etapa de preparación de la mezcla comprende una etapa de dispersión de una solución salina que comprende unos iones de plata (Ag^+) sobre dióxido de manganeso en estado sólido. De preferencia, el dióxido de manganeso está en forma de polvo fino.

De acuerdo con una tercera forma de realización, la etapa de preparación de la mezcla comprende una etapa de inmersión del dióxido de manganeso en estado sólido, de preferencia en forma de polvo fino, en una solución que comprende una sal o un óxido de plata. De manera más precisa, la plata se encuentra en forma de catión Ag^+ o Ag_2^+ . Una ventaja de este método es que resulta especialmente eficaz para obtener una distribución homogénea de la plata sobre el dióxido de manganeso.

De acuerdo con una cuarta forma de realización, la etapa de preparación de la mezcla comprende una etapa de depósito de plata sobre el dióxido de manganeso mediante la precipitación de una solución que comprende plata. La ventaja de una forma de impregnación por un líquido es la homogeneidad de la mezcla final que se obtiene. La solución que comprende plata es una solución de sales de plata (AgCl , AgBr , AgNO_3 , etc.). La precipitación se provoca mediante la introducción de hidróxido de sodio (NaOH) en esta solución de nitrato de plata.

De acuerdo con una forma de realización, el bulto consta de un bidón que comprende una multitud de residuos tritiados. De manera alternativa el bulto comprende un residuo envuelto en una matriz, siendo por ejemplo la matriz de hormigón, de asfalto o de vidrio.

La presente invención también tiene por objeto un dispositivo de reducción de la cantidad de hidrógeno tritiado, comprendiendo el dispositivo al menos un tamiz molecular, caracterizado por que el dispositivo consta también de una mezcla que comprende dióxido de manganeso (MnO_2) combinado con un compuesto a base de plata como, por ejemplo, un óxido de plata, una sal de plata, sin que estos ejemplos sean limitativos.

Por las razones expuestas con anterioridad en relación con el procedimiento, de este modo la invención ofrece un dispositivo especialmente eficaz para reducir la desgasificación de los residuos tritiados de cara a su depósito y a su almacenamiento.

De acuerdo con una forma ventajosa de realización, la mezcla que comprende dióxido de manganeso (MnO_2) combinado con un compuesto a base de plata se fija sobre el tamiz molecular. De manera opcional, la capa presenta un espesor comprendido entre 5 y 20 μm . Una ventaja de esta forma de realización es que permite una dispersión homogénea de los diferentes componentes, lo que mejora la eficacia del dispositivo. De preferencia, el tamiz molecular es una zeolita de tipo 4A o 5A. De manera ventajosa, la capa se fija al tamiz de manera mecánica y/o por medio de un aditivo. Este aditivo es, de preferencia, un ligante, como por ejemplo el agua.

De acuerdo con otra forma ventajosa de realización, el dispositivo comprende al menos un bidón adaptado para contener al menos un residuo tritiado así como el tamiz y la mezcla.

De manera optativa, el dispositivo puede constar de al menos una cualquiera de las siguientes características:

- el bidón consta de unos residuos y la mezcla se reparte sobre los residuos o en medio de los residuos;
- el tamiz está dispuesto en el fondo del bidón;
- la mezcla recubre al menos en parte al tamiz molecular, formando el tamiz y la mezcla un conjunto monobloque.

De acuerdo también con otra forma ventajosa de realización, el dispositivo comprende una tapa formada por un soporte flexible, de preferencia una malla metálica, estando el soporte flexible recubierto, al menos en parte, por una capa formada por la mezcla que comprende dióxido de manganeso (MnO_2) combinado con un compuesto a base de plata, siendo el compuesto un óxido, una sal, un complejo u otro elemento.

De este modo, el bulto puede, por ejemplo, ser un bidón o una matriz que contiene uno o varios residuos radiactivos. También puede adoptar cualquier otra forma de contenedor.

De manera ventajosa, para cada una de las tres formas de realización del dispositivo expuestas con anterioridad, la concentración en masa del dióxido de manganeso en la mezcla está comprendida entre un 80 % y un 99 %, la concentración en masa de óxido de plata Ag_2O en la mezcla está comprendida entre un 20 % y un 1 %. Esto corresponde a un porcentaje en masa de plata (Ag) comprendido entre un 0,93 % y un 18,6 %. En efecto, un 10 % de Ag_2O corresponde a un 9,3 % de plata (Ag). De manera opcional, pero no obstante ventajosa, la mezcla comprende, además, un compuesto platino cuya concentración en masa está, de preferencia, comprendida entre un 0,1 % y un 1 %. Esto corresponde a una concentración en masa de platino comprendida entre un 0,01 % y un 0,1 % para negro de platino 10 % Pt.

Breve descripción de los dibujos

Se mostrarán otras características, objetivos y ventajas de la presente invención con la lectura de la descripción detallada que viene a continuación y en relación a los dibujos adjuntos, que se dan a título de ejemplos no limitativos y en los que:

La figura 1 representa unas curvas de presión parcial de agua tritiada y de hidrógeno tritiado en función del tiempo y en un primer ejemplo de procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 2 representa unas curvas de presión parcial de agua tritiada y de hidrógeno tritiado en función del tiempo y en un segundo ejemplo de procedimiento de acuerdo con la invención en el cual la mezcla de óxido de

manganeso y de plata comprende platino.

La figura 3 ilustra un ejemplo de dispositivo de acuerdo con la invención en el cual el bidón comprende un tamiz molecular, unos residuos tritiados y una mezcla que comprende unos óxidos de manganeso y de plata esparcidos sobre los residuos.

- 5 La figura 4 ilustra otro ejemplo de dispositivo de acuerdo con la invención en el cual un bidón comprende un tamiz molecular recubierto por una capa que comprende una mezcla de óxido de manganeso y de plata.

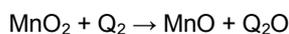
Descripción detallada de la invención

Se va detallar un ejemplo de procedimiento de realización de acuerdo con la invención. A continuación se describirán unos dispositivos que permiten aplicar el procedimiento.

- 10 En la presente solicitud de patente, se designa hidrógeno tritiado al gas T₂ o HT. De este modo, el hidrógeno tritiado se diferencia del agua tritiada HTO o T₂O que admite un estado líquido y un estado gaseoso. En este último estado, el agua se calificará de agua tritiada en estado gaseoso a lo largo de la presente descripción.

En el marco de la presente invención, el hidrógeno tritiado (HT o T₂) se oxida con un óxido metálico específico: el dióxido de manganeso (MnO₂).

- 15 La reducción del hidrógeno y de sus isótopos por dióxido de manganeso tiene como ecuación:



en la que Q representa indistintamente a todos los isótopos del hidrógeno.

Para obtener una reducción eficaz de la cantidad de hidrógeno tritiado, resulta especialmente ventajoso tener una cinética elevada para esta reacción. Para ello, el dióxido de manganeso se asocia a un compuesto a base de plata.

- 20 En el marco de la presente invención, un compuesto a base de plata es un promotor de la reacción de conversión. Puede tratarse, por ejemplo, de un óxido o de una sal sin que esto sea limitativo. De manera inesperada, la combinación de los átomos de plata y de manganeso procura un efecto de sinergia para catalizar la reducción del hidrógeno tritiado por el dióxido de manganeso.

- 25 Por otra parte, el uso de óxido de manganeso hace que la reacción sea especialmente segura y económica lo que permite una aplicación industrial sin tener que aportar energía exterior y sin mantenimiento.

- 30 De manera característica a la invención, la mezcla de óxido de manganeso y de plata se combina con un deshumidificador, que se presenta tradicionalmente en forma de un tamiz molecular. De manera ventajosa, el tamiz molecular es una zeolita de tipo A4 y A5. De preferencia, el bulto está en presencia de un único tamiz molecular. El tamiz molecular permite capturar el agua tritiada. De este modo, el hidrógeno tritiado ve reducida su movilidad durante el paso en estado líquido o gaseoso a agua tritiada por medio de la reacción con la mezcla de óxido y ve aun más reducida su movilidad bajo el efecto del tamiz molecular.

Por lo tanto, la invención permite transformar el hidrógeno tritiado en agua tritiada, que queda a continuación capturada por el tamiz molecular.

- 35 Por otra parte, la invención presenta un elevado rendimiento incluso para unas reducidas cantidades de hidrógeno tritiado. Ahora bien, en el marco de la desgasificación de residuos tritiados, el caudal de desgasificación de hidrógeno tritiado es a menudo muy bajo, tradicionalmente inferior a 2 GBq/año/kg de residuo, e incluso $5,6 \cdot 10^{-7}$ g de tritio/año/kg de residuo, e incluso $1,9 \cdot 10^{-7}$ moles de tritio/año/kg de residuos.

- 40 El procedimiento de acuerdo con la invención se muestra especialmente eficaz para tratar los residuos tritiados. En efecto, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una elevada cinética de reacción y una gran reactividad con respecto al hidrógeno tritiado. Además, las reacciones del procedimiento no precisan un mantenimiento externo y son poco o no reversibles, en particular para temperaturas inferiores a 100 °C. Por otra parte, los reactivos como los productos que genera el procedimiento son térmicamente estables.

Se pueden considerar varias maneras de preparar la mezcla de óxidos de manganeso y de plata.

- 45 Un primer método consiste en mezclar de manera mecánica los óxidos de manganeso y de plata. De manera más precisa, el dióxido de manganeso y el óxido de plata se producen, en primer lugar, por separado, cada uno en forma de un polvo. A continuación se mezclan los dos polvos. Este método tiene la ventaja de ser especialmente sencillo de llevar a cabo.

- 50 De acuerdo con una variante de este primer método, se puede añadir agua a los polvos de dióxido de manganeso y de óxido de plata. El agua se añade de manera preferente en pequeñas cantidades. Esta adición de agua tiene la ventaja de facilitar la dispersión de la plata en la superficie del óxido de manganeso. De manera ventajosa, se añade 1 ml (10^{-3} l) de agua por 2,5 g de mezcla de óxidos. Con esta proporción de agua, se garantiza una muy buena homogeneidad del depósito de óxido de plata, limitando a la vez el tiempo necesario para la evaporación.

Un segundo método consiste en realizar una impregnación en seco. De acuerdo con este método, se humidifica un sustrato de dióxido de manganeso, de preferencia en forma de polvo o de pastilla, con una solución salina que incluye iones de plata (Ag^+). Esta solución salina puede constar de cualquier halogenuro de plata, por ejemplo Cl, Br, o de nitrato de plata. Este método es especialmente sencillo de llevar a cabo.

- 5 Un tercer método consiste en una impregnación difusional. De acuerdo con este método, se coloca el soporte de dióxido de manganeso en una solución que comprende una sal que contiene un exceso de iones de plata (Ag^+).

Este método es especialmente eficaz para obtener una distribución homogénea de la plata.

- 10 Un cuarto método se basa en el depósito de la plata por precipitación. De manera más precisa, la plata se deposita por precipitación sobre el manganeso utilizando una solución que comprende una suspensión de óxidos de manganeso y nitrato de plata. La precipitación de la plata se obtiene mediante la introducción de hidróxido de sodio (o sosa) (NaOH) en la solución.

- 15 De preferencia, la mezcla se realiza de tal modo que el dióxido de manganeso y el óxido de plata Ag_2O presentan respectivamente unas concentraciones en masa comprendidas entre un 80 y un 90 % y entre un 20 y un 1 %, es decir, un porcentaje en masa de plata comprendido entre un 0,93 y un 18,6 %. De acuerdo con una forma preferente de realización, la concentración en masa del dióxido de manganeso es del orden de un 90 % y la del óxido de plata es del orden de un 10%.

La figura 1 ilustra unas curvas de presión parcial de agua tritiada (curvas 100, 101) y de hidrógeno tritiado (102, 103) en función del tiempo en un procedimiento de acuerdo con la invención.

- 20 Para la realización de estos experimentos, las concentraciones en masa de dióxido de manganeso y de óxido de plata Ag_2O que forman la mezcla son un 90 % y un 10 % respectivamente. La masa utilizada de mezcla es de 0,403 g. El tamiz molecular presenta una masa de 11,241 g. Está formado por zeolita 5A. El caudal de gas que contiene 133 ppmv de hidrógeno tritiado, por ejemplo generado por residuos tritiados, es de aproximadamente 750 Nml/min (acrónimo de *Normal milliliters per minute*, que significa mililitros normales por minuto).

- 25 Estas curvas muestran claramente la eficacia de la invención para reducir la cantidad de hidrógeno tritiado. El origen de las abscisas de la gráfica corresponde al instante en el que se ponen en presencia el hidrógeno tritiado y la mezcla de óxidos de manganeso y de plata acoplada al tamiz molecular.

- 30 El inicio de la reacción se indica con la referencia 110 y se presenta de forma ampliada en la gráfica 111. Durante los dos primeros minutos aproximadamente, la presión parcial 103 de hidrógeno tritiado es relativamente estable en torno a un valor próximo a $186,6 \cdot 10^{-9}$ Pa, lo cual representa 133 ppmv (acrónimo de la expresión inglesa « volumetric parts per million » que significa partes en volumen por millón) de hidrógeno tritiado. Durante este mismo periodo, la presión parcial de agua tritiada 101 es estable a aproximadamente $533,2 \cdot 10^{-10}$ Pa, lo que traduce una ausencia de agua tritiada.

- 35 Desde la puesta en presencia del hidrógeno tritiado con la mezcla de óxidos combinada con el tamiz molecular, se observa una disminución rápida de la presión parcial de hidrógeno tritiado acompañada de un fuerte aumento de la presión parcial de agua tritiada. Esto traduce la producción de agua tritiada por reacción del hidrógeno tritiado con la mezcla de óxido de manganeso generado por la plata.

- 40 De manera casi instantánea, la presión parcial de agua tritiada 100 decae rápidamente. Al cabo de treinta minutos, ha alcanzado de nuevo una presión parcial que traduce una ausencia de agua. De forma simultánea, la presión parcial de hidrógeno tritiado 102 aumenta para alcanzar $1066,4 \cdot 10^{-10}$ Pa que corresponden a 75 ppmv al cabo de treinta minutos aproximadamente.

La evolución de estas curvas refleja la acción del tamiz molecular que actúa como un deshumidificador que captura el agua tritiada producida por la reacción del hidrógeno tritiado con la mezcla de óxidos. Estas curvas dejan ver que la captura del agua tritiada se realiza más rápidamente de lo que se produce.

- 45 El aumento lento de la presión parcial de hidrógeno tritiado traduce la saturación progresiva de la mezcla de óxidos. Cuando la mezcla se satura, la cantidad de hidrógeno tritiado aumenta de forma progresiva debido a la desgasificación producida por los residuos, mientras que la cantidad de agua tritiada sigue siendo, por su parte, nula, al interrumpirse la reacción de oxidación por la ausencia de reactivo.

El cálculo del rendimiento global de la captura del hidrógeno tritiado conduce a una reactividad de 23 cm^3 de hidrógeno tritiado por gramo de mezcla de óxidos.

- 50 De este modo la curva de la figura 1 refleja claramente la eficacia del procedimiento de acuerdo con la invención incluso en presencia de una reducida cantidad de hidrógeno tritiado. De manera ventajosa, en el marco de la limitación de la desgasificación de los bultos de residuos, esta captura del hidrógeno tritiado se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperatura ambiente, lo que simplifica su aplicación.

Para verificar los límites de eficacia de la presente invención, los ensayos se han llevado a cabo en unas condiciones de desgasificación equivalentes a la desgasificación de 9.000 bultos con fuerte desgasificación, con además una muy reducida masa de mezcla. Esto explica por qué los tiempos de saturación son cortos.

5 De manera no limitativa, pero sin embargo ventajosa, esta eficacia se ve aun mejorada al añadir platino (Pt) a la mezcla de óxidos.

De preferencia, se añade un compuesto platino a la mezcla de dióxido de manganeso y de óxido de plata en bajas proporciones. Tradicionalmente, la concentración en masa del compuesto platino está comprendida entre un 0,1 % y un 1 %.

10 Esto corresponde a una concentración en masa de platino comprendida entre un 0,01 y un 0,1 % para negro de platino 10 % Pt.

De acuerdo con un ejemplo especialmente eficaz, el negro de platino 10 % Pt presenta una concentración en masa de un 0,56 %, el dióxido de manganeso presenta una concentración en masa de un 89,28 % y el óxido de plata presenta una concentración en masa de un 10,16 %.

15 La figura 2 ilustra los resultados de otro ejemplo de procedimiento de realización de la invención en el cual la mezcla que consta del dióxido de manganeso y del óxido de plata también comprende platino o un compuesto platino. Las demás condiciones para realizar estas curvas son idénticas a las que se ilustran en la figura 1.

20 Para realizar estos experimentos, las concentraciones en masa de óxido de manganeso, de óxido de plata y de platino en la mezcla son respectivamente un 89,5 %, un 10 % y un 0,5 %. La masa utilizada de mezcla es de 0,119 g. El tamiz molecular presenta una masa de 9,202 g. Como en el ejemplo anterior, está formado por zeolita 5A. El caudal de gas que contiene 133 ppmv de hidrógeno tritiado también es de 750 Nml/min.

Como se puede observar en las curvas de la figura 2, la presión parcial 103 del hidrógeno tritiado es relativamente estable en torno a un valor próximo a $666,5 \times 10^{-10}$ Pa, lo que representa 12 ppmv de hidrógeno tritiado.

25 A continuación, la saturación de los reactivos se produce rápidamente debido a la baja cantidad de óxidos. La concentración de hidrógeno tritiado alcanza un 85 % de su concentración inicial, esto es 115 ppmv al cabo de 30 minutos y alcanza su valor inicial al cabo de 90 minutos. La evolución de la concentración de agua tritiada es similar a la que se ilustra en la figura 1.

30 El cálculo del rendimiento global de la captura de hidrógeno tritiado conduce en este segundo caso a una reactividad de 30 cm^3 de hidrógeno tritiado por gramo de mezcla de óxidos. Esto representa un aumento del rendimiento del 25 % en comparación con el procedimiento en el cual la mezcla de óxidos no consta de platino. La introducción de platino en la mezcla presenta, por lo tanto, un efecto especialmente ventajoso.

Como se ha detallado con anterioridad, la invención se basa en el acoplamiento de un tamiz molecular con una mezcla que comprende dióxido de manganeso y óxido de plata. Este acoplamiento puede adoptar diferentes formas.

35 De acuerdo con una primera forma de realización que se ilustra en la figura 3, el residuo tritiado 5 se dispone dentro de un bidón 10. El bidón 10 se puede presentar de diferentes formas y en particular en forma de un cilindro que presenta unas paredes verticales 11, un fondo 12 y una tapa 13. De este modo, el bidón 10 define un alojamiento adaptado para contener residuos tritiados 5. De preferencia, el tamiz molecular 1 está dispuesto en el fondo 12 del bidón 10. Los residuos 5 pueden entonces disponerse en el fondo del bidón recubriendo al menos en parte el tamiz 1. La mezcla 2 que comprende el dióxido de manganeso y el óxido de plata se deposita a continuación sobre la superficie de los residuos 5.

40 La combinación del bidón 10, del tamiz molecular 1 y de la mezcla de óxidos 2 forma de este modo un dispositivo autónomo que permite acoger residuos radiactivos y garantizar de manera eficaz y duradera la captura del hidrógeno tritiado y del agua tritiada.

45 De acuerdo con otra forma de realización, la mezcla que comprende dióxido de manganeso y óxido de plata se deposita sobre el tamiz. De preferencia, este depósito permite formar un conjunto monobloque. Es, por tanto, fácilmente manipulable. En este caso, se puede prever fijar la mezcla 2 sobre el tamiz 1 de manera mecánica mediante la agitación de las especies puestas en presencia. De manera alternativa o acumulativa, se puede garantizar o reforzar esta fijación por medio de un aditivo. Se puede utilizar, por ejemplo, el agua como aditivo. Seguidamente, se evapora esta agua secando la mezcla de óxidos entre 150 y 200 °C durante 12 h y 48 h. De este modo, la mezcla 2 forma una capa 3 que cubre en parte al menos el tamiz 1. El recubrimiento del tamiz 1 se lleva a cabo de tal modo que no altere las propiedades de deshumidificación del tamiz 1.

50 El conjunto formado por el tamiz molecular asociado con la mezcla de tal modo que formen un conjunto monobloque es en sí mismo especialmente ventajoso puesto que se puede poner en presencia de residuos tritiados que se presentan en formas y envases variados.

De acuerdo con una forma particular de realización que se ilustra en la figura 4, el conjunto formado por el tamiz 1 y la mezcla 2 se dispone dentro de un bidón 10, por ejemplo en el fondo 12 del bidón 10. Basta entonces con disponer los residuos en el interior del bidón 10 para que la captura del hidrógeno tritiado se realice a medida que se produce la desgasificación.

5 De acuerdo con otra forma de realización, el tamiz molecular se dispone en cualquier punto del bidón.

De acuerdo con otra forma de realización, los residuos radiactivos se envuelven dentro de una matriz. De este modo el bulto está formado por la matriz y por los residuos. Esta matriz es, por ejemplo, de cemento, de asfalto o de vidrio. En este caso, resulta ventajoso fijar la mezcla que comprende los óxidos de manganeso y de plata sobre una estructura flexible como una malla metálica de tal modo que forme una tapa para envolver los residuos. De

10 preferencia, la tapa es flexible. De preferencia, el tamiz molecular está integrado en la tapa.

A la vista de la descripción anterior, es evidente que la invención aporta una respuesta eficaz al problema de la desgasificación del hidrógeno tritiado y del agua tritiada.

Se prevé que durante la totalidad de su tiempo de funcionamiento, así como su duración de desmantelamiento, un reactor de tipo ITER producirá aproximadamente 35.000 toneladas de residuos radiactivos. Entre estos residuos, los

15 residuos tritiados puros y los residuos muy poco radiactivos deberían disponerse directamente dentro de los bidones.

Con el fin de cumplir con las exigencias de almacenamiento, la desgasificación del hidrógeno tritiado debería ser del orden de 0,1 miligramos por año y por bidón.

De este modo, con esta tasa teórica de desgasificación y, aunque el rendimiento de la captura del hidrógeno tritiado sería bajo (un rendimiento de un 0,3 %), sería necesario un único gramo de mezcla que comprende dióxido de manganeso combinado con óxido de plata. Con una tasa de desgasificación de 0,1 miligramos por año y por bidón, un tamiz molecular de 120 g de zeolita por año y por m³ de bidón debería ser también suficiente para garantizar la

20 captura del agua tritiada presente en el estado de vapor y en forma de agua tritiada líquida. Esta cantidad relativamente baja de materiales que representa el tamiz molecular debería además resultar suficiente incluso con

25 condiciones extremas de calor (al menos hasta 40 °C) y de humedad (al menos un 40 %).

La presente invención no está limitada a las formas de realización anteriormente descritas, sino que se extiende a cualquier forma de realización de acuerdo con su espíritu.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de reducción de la cantidad de hidrógeno tritiado (T_2 o HT) y/o de agua tritiada (HTO o T_2O) generado por al menos un bulto que comprende al menos un residuo tritiado (5) procedente de la industria nuclear, **caracterizándose** el procedimiento **porque** comprende las siguientes etapas:
- 5 - puesta en presencia del bulto con una mezcla (2) que comprende dióxido de manganeso (MnO_2) combinado con un compuesto que consta de plata;
- puesta en presencia del bulto con al menos un tamiz molecular (1).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la plata está en forma de óxido de plata en la mezcla (2), en el que la concentración en masa del dióxido de manganeso en la mezcla (2) está comprendida entre un 80 % y un 99 % y en el que la concentración en masa de óxido de plata en la mezcla (2) está comprendida entre un 20 % y un 1 %.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que las concentraciones en masa en la mezcla (2) para el dióxido de manganeso y para el óxido de plata son respectivamente del orden de un 90 % y un 10 %.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla (2) comprende un compuesto platino cuya concentración en masa en la mezcla (2) está comprendida entre un 0,1 % y un 1 %.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, en el cual el compuesto platino es un compuesto de negro de platino 10 % Pt.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el tamiz molecular (1) es una zeolita de tipo 4A o 5A.
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, de forma previa a las etapas de puesta en presencia del bulto con la mezcla (2) y de puesta en presencia del bulto con un tamiz molecular (1), una etapa de depósito de la mezcla (2) sobre el tamiz molecular (1).
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que la etapa de depósito de la mezcla (2) sobre el tamiz molecular (1) se acompaña de una etapa de fijación mecánica de la mezcla (2) sobre el tamiz molecular (1) o de una etapa de fijación química de la mezcla (2) sobre el tamiz molecular (1) con ayuda de un aditivo.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que el bulto se presenta en forma de un bidón (10) que presenta un fondo (12) y está adaptado para contener al menos un residuo tritiado (5), comprendiendo el procedimiento una etapa de colocación, en el interior del bidón (10), del tamiz molecular (1) sobre el cual se fija la mezcla (2) o en el que el bulto se presenta en forma de un bidón (10) que presenta un fondo (12) y que contiene al menos un residuo tritiado (5), comprendiendo el procedimiento una etapa de colocación del tamiz (1) en el fondo (12) del bidón(10) y una etapa de disposición de la mezcla (2) en el interior de los residuos (5) o sobre los residuos (5).
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la mezcla (2) se dispone en parte al menos sobre un soporte flexible para formar una tapa, comprendiendo el procedimiento, además, una etapa de cubrimiento de una parte al menos del bulto con la tapa, siendo el soporte flexible, de preferencia, una malla metálica.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, de forma previa a la etapa de puesta en presencia del bulto con una mezcla (2) de dióxido de manganeso (MnO_2) combinado con un compuesto que consta de plata, una etapa de preparación de la mezcla (2) durante la cual el dióxido de manganeso (MnO_2) es combinado con el compuesto que consta de plata (Ag).
- 45 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que durante la etapa de preparación de la mezcla (2) la plata es aportada en forma de óxido de plata (AgO o Ag_2O) al dióxido de manganeso (MnO_2).
- 50 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que la etapa de preparación de la mezcla (2) comprende una etapa de mezclado (2) de un polvo de dióxido de manganeso con un polvo de óxido de plata (AgO , Ag_2O) y, de preferencia, el procedimiento comprende, durante la etapa de preparación de la mezcla y después de la etapa de mezclado del polvo de dióxido de manganeso con el polvo de dióxido de plata, una etapa de adición de agua a dichos polvos mezclados.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la etapa de preparación de la mezcla (2) comprende una de las siguientes etapas: una etapa de dispersión de una solución salina que comprende unos iones de plata (Ag^+) sobre el dióxido de manganeso en estado sólido; o una etapa de inmersión del dióxido de manganeso en estado sólido en una solución que comprende una sal que consta de plata; o una etapa de depósito de plata sobre el dióxido de manganeso mediante la precipitación de una solución que comprende plata.

15. Dispositivo de reducción de la cantidad de hidrógeno tritiado (T_2 o HT) generado por al menos un bulto que comprende al menos un residuo tritiado (5), comprendiendo el dispositivo al menos un tamiz molecular (1), **caracterizado porque** el dispositivo consta también de una mezcla (2) que comprende dióxido de manganeso (MnO_2) combinado con un compuesto que consta de plata.
- 5 16. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que dicha mezcla (2) es fijada sobre el tamiz molecular (1).
17. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 15 que comprende al menos un bidón (10) adaptado para contener al menos un residuo tritiado (5) así como el tamiz molecular (1) y la mezcla (2).
- 10 18. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la mezcla (2) recubre al menos en parte el tamiz molecular (1), formando el tamiz molecular (1) y la mezcla (2) un conjunto monobloque.
19. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 15, que comprende una tapa formada por un soporte flexible, estando el soporte flexible recubierto, al menos en parte, por una capa formada por la mezcla que comprende dióxido de manganeso (MnO_2) combinado con un compuesto que contiene plata y en el que, de preferencia, la tapa también comprende el tamiz molecular (1).
- 15 20. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación anterior que comprende uno o varios bidones aptos para contener cada uno al menos un residuo tritiado y en el que la tapa rodea el bidón o la multitud de bidones.

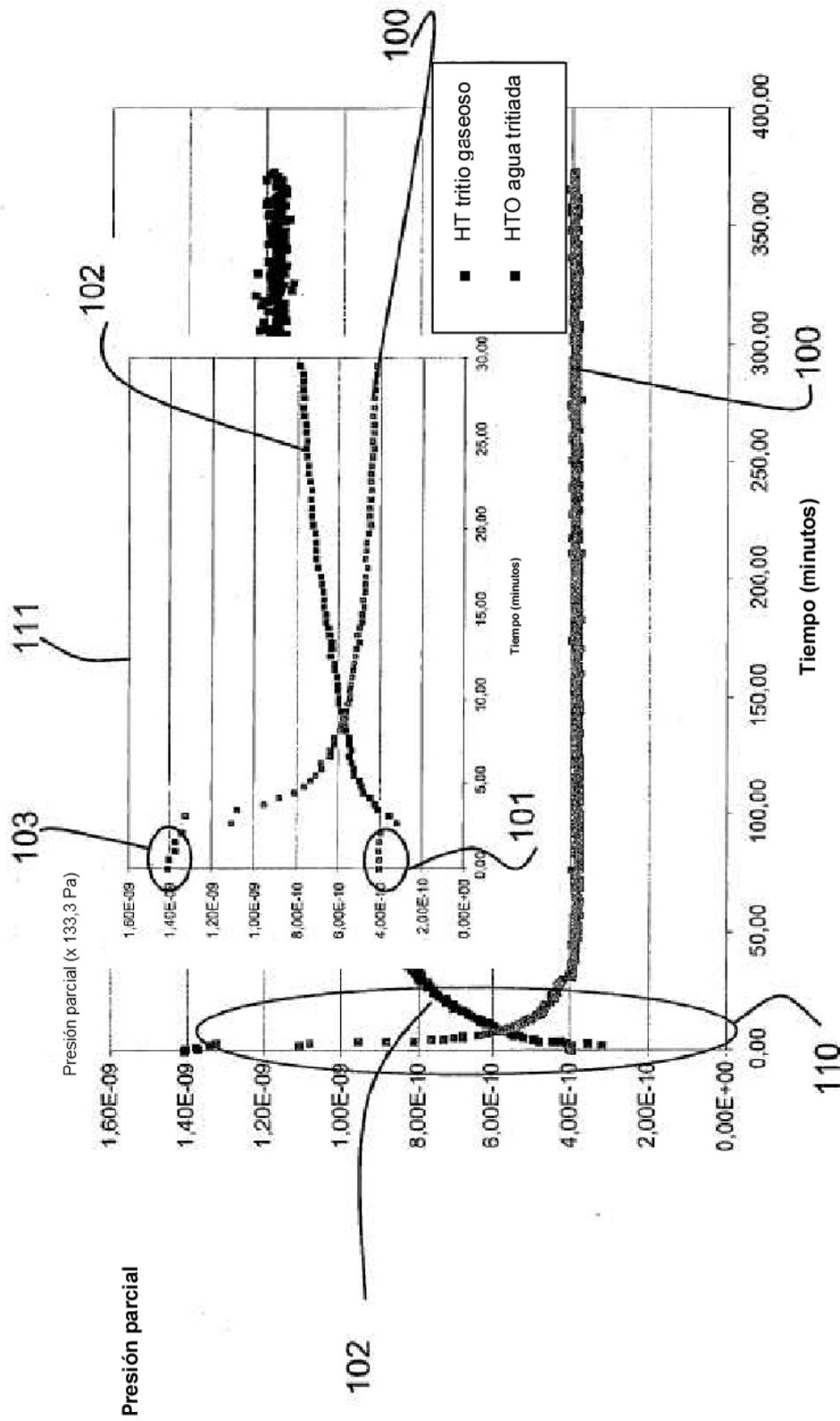


Fig. 1

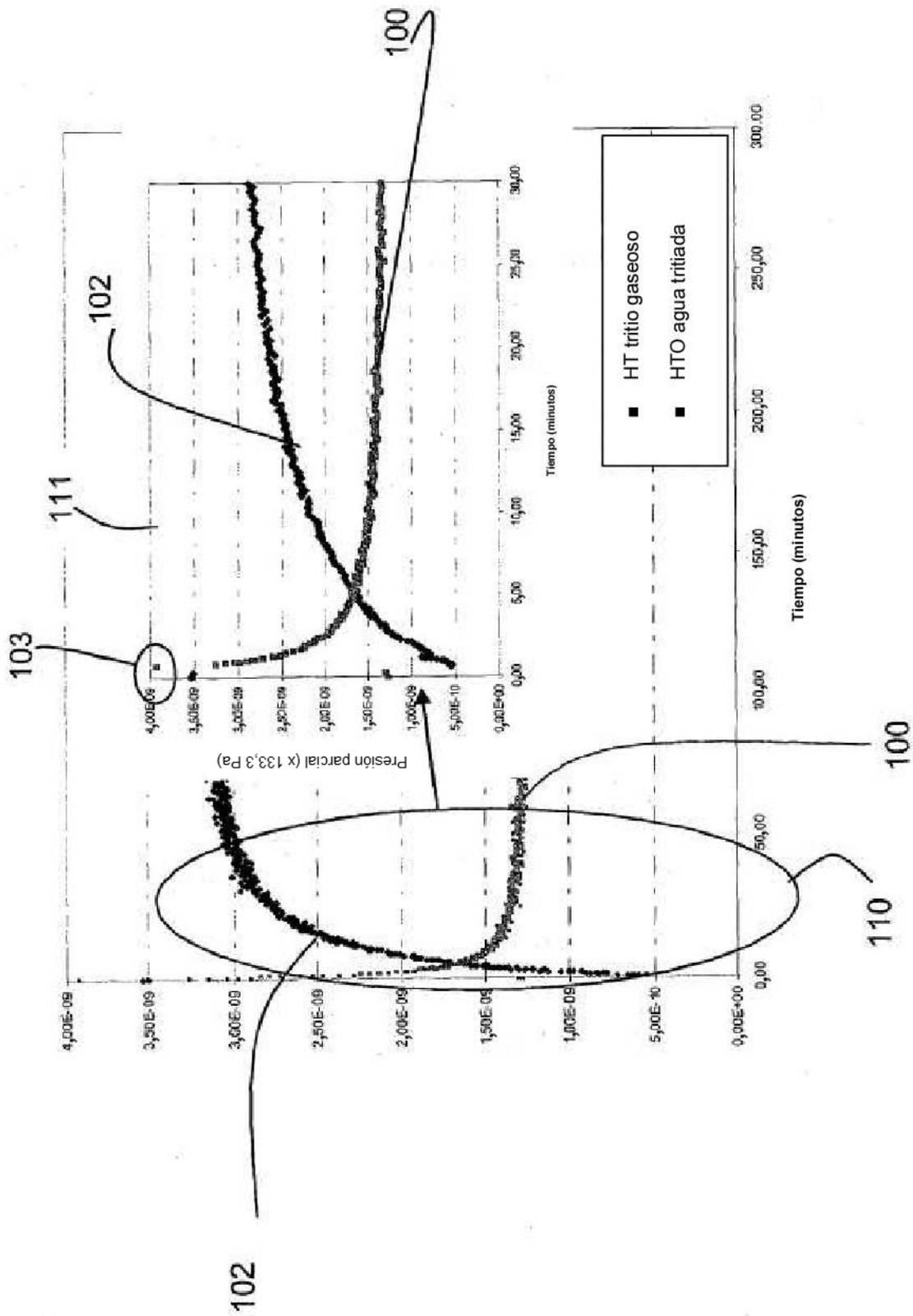
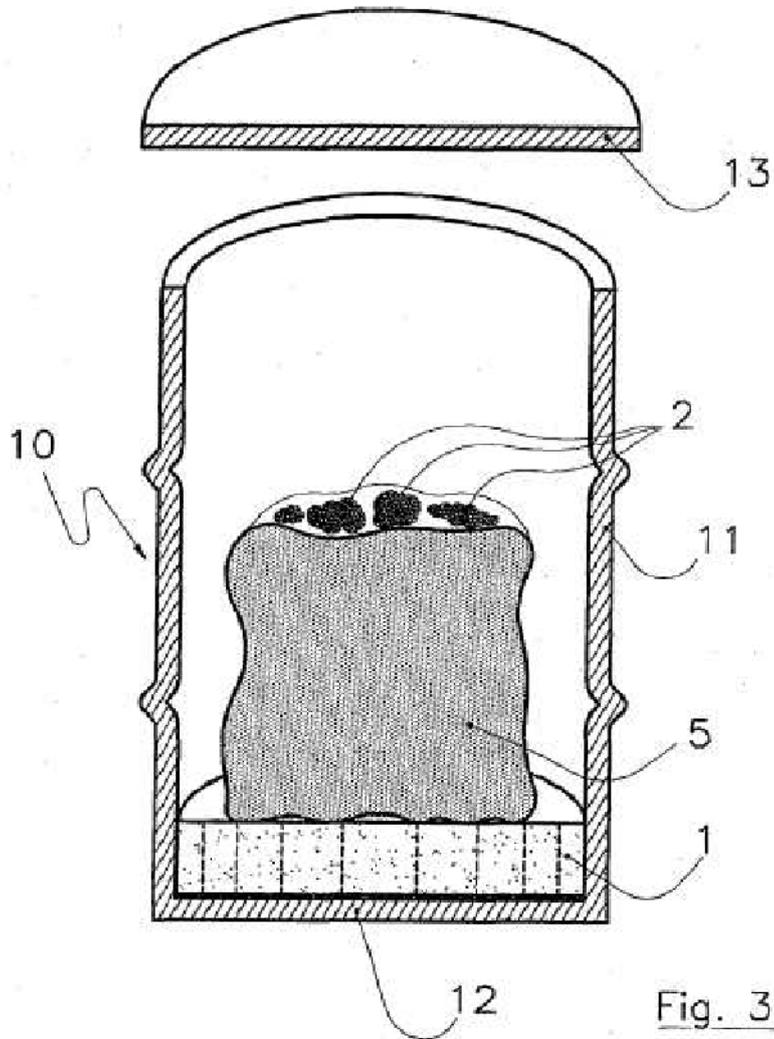


Fig. 2



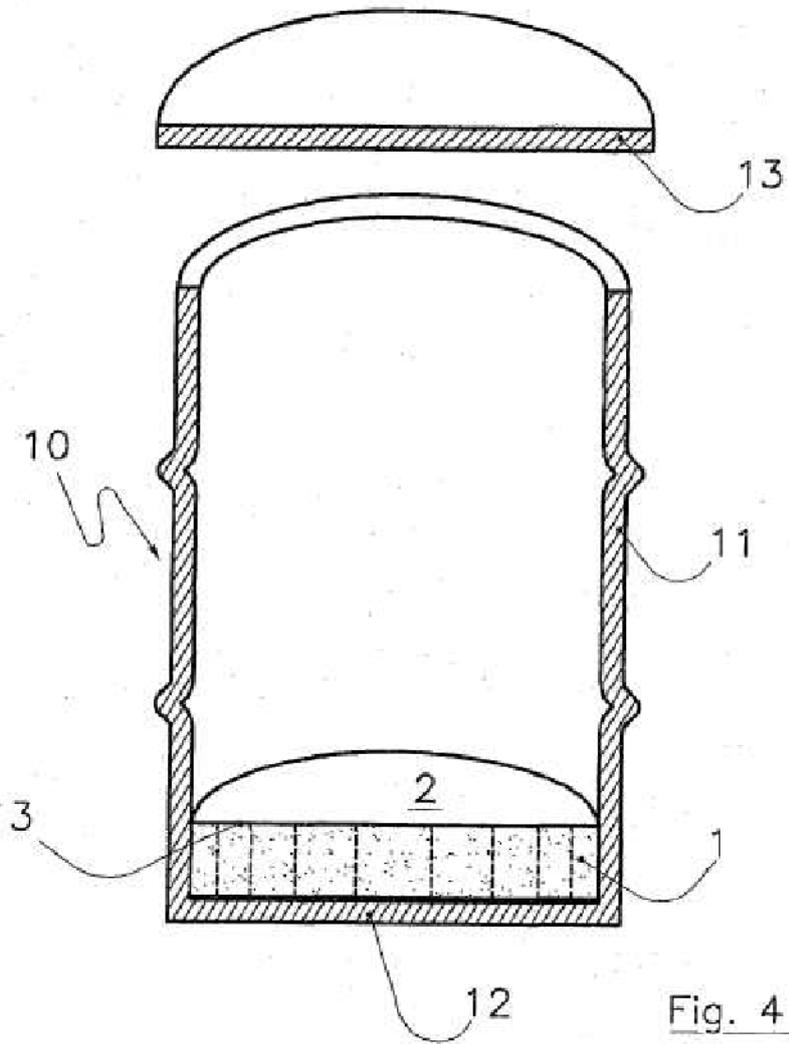


Fig. 4