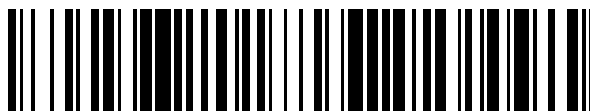


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 375**

51 Int. Cl.:

**G21C 9/06** (2006.01) **B01D 53/68** (2006.01)

**G21C 19/317** (2006.01)

**B01J 20/06** (2006.01)

**C01B 3/00** (2006.01)

**B01J 20/02** (2006.01)

**B01D 53/04** (2006.01)

**B01D 53/22** (2006.01)

**B01D 53/46** (2006.01)

**B01D 53/62** (2006.01)

**C01B 3/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2012 E 12702853 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2673782**

54 Título: **Dispositivo de atrapamiento de gases inflamables producidos por radiólisis o termólisis en un recinto de confinamiento**

30 Prioridad:

**11.02.2011 FR 1151136**

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

**30.06.2015**

73 Titular/es:

**TN INTERNATIONAL (100.0%)  
1, rue des Hérons  
78180 Montigny Le Bretonneux, FR**

72 Inventor/es:

**ROHR, VALENTIN;  
LEONI, ELISA;  
PRIGENT, JOCELYN y  
LATROCHE, MICHEL**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 539 375 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

Dispositivo de atrapamiento de gases inflamables producidos por radiólisis o termólisis en un recinto de confinamiento

5

**Campo técnico**

El objeto de la invención es un dispositivo de atrapamiento de gases inflamables producidos por radiólisis o termólisis, o ambas, en un recinto de confinamiento formado en un envase u otro sistema destinado al transporte y/o almacenamiento de materiales radiactivos. Uno de dichos gases producido corrientemente por estos fenómenos es el hidrógeno.

10

Las instalaciones nucleares dan lugar a una cierta cantidad de "desechos tecnológicos" que pueden comprender objetos y materiales de naturalezas muy diversas tales como filtros, desechos metálicos, escombros, vidrios, etc. o también materiales orgánicos basados en celulosa como papel, madera, algodón o materiales plásticos tales como fundas de acondicionamiento de vinilo o poliuretano, botas, guantes y objetos variados del material llamado polimérico. Todos estos desechos pueden encerrar igualmente pequeñas cantidades de líquidos tales como agua y líquidos orgánicos tales como aceite o hidrocarburos. Constituyen todos materiales o bien activados durante su estancia en las instalaciones nucleares o bien contaminados por el polvo de radioelementos como uranio o plutonio en su uso en estas instalaciones, pudiendo emitir estos radioelementos partículas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ...

15

20

El transporte y almacenamiento de estos desechos tecnológicos plantea una dificultad específica ligada a la naturaleza de los materiales transportados. Efectivamente, como se escribe anteriormente, estos desechos están contaminados por radioelementos como uranio o plutonio que les confieren un carácter radiactivo. Bajo el efecto de la irradiación generada por los radioelementos, los materiales constituyentes de los desechos pueden degradarse y liberar compuestos gaseosos de los que algunos son inflamables. Entre los gases producidos, se encuentran hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno así como compuestos orgánicos volátiles (COV). Este fenómeno se denomina radiólisis. La producción de dichos gases inflamables plantea problemas cuando los desechos tecnológicos se confinan en un recinto cerrado de volumen reducido, ya que pueden alcanzar rápidamente una concentración elevada sin posibilidad de evacuación. En el caso del hidrógeno, el umbral de inflamabilidad en el aire se sitúa en aproximadamente un 4 %. Cuando la concentración sobrepasa este umbral, una fuente de calor o una chispa puede bastar para inflamar la mezcla gaseosa o producir una deflagración violenta.

25

30

Diversos estudios y observaciones han mostrado que la concentración de gases inflamables, tales como hidrógeno, producidos por radiólisis en un recinto cerrado que contiene materiales radiactivos con componentes hidrogenados puede alcanzar a veces valores de aproximadamente un 4 % al cabo de varios días, como cuando los desechos tecnológicos emiten partículas  $\alpha$  intensas y contienen numerosas moléculas orgánicas.

35

El estado de la técnica anterior comprende diversos dispositivos de atrapamiento de gases inflamables tales como hidrógeno, especialmente por oxidación catalítica que produce una recombinación del oxígeno y el hidrógeno en agua.

40

La patente FR-A-2874120 describe el uso en un recinto cerrado de un catalizador tal al que se añade un segundo catalizador provocando otra reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub>, ya que el CO es un veneno de la reacción de oxidación de hidrógeno. El primer catalizador se presenta ventajosamente en forma de alúmina impregnada con paladio y el segundo catalizador en forma de una mezcla que comprende CuO y MnO<sub>2</sub>.

45

El inconveniente de estos recombinantes por oxidación es que funcionan solamente si la fase gaseosa contiene oxígeno en cantidad suficiente, lo que no es siempre cierto, ya que la radiólisis de los materiales orgánicos (cadenas carbonadas especialmente) no produce oxígeno, y por el contrario el oxígeno presente puede consumirse por las reacciones de oxidación de los materiales orgánicos.

50

La patente FR-A-2925752 describe un dispositivo que permite una liberación controlada de oxígeno en un recinto cerrado para resolver esta dificultad; pero esta solución sigue siendo difícil de garantizar.

55

Otros atrapadores comprenden hidruros metálicos u óxidos metálicos, denominados medios activos o "absorbedores" que atrapan los gases inflamables sin usar oxígeno. Estos medios activos pueden ser reversibles (caso de los hidruros metálicos) o irreversibles (caso de los óxidos metálicos). En el primer caso, el gas inflamable puede liberarse en condiciones de presión y temperatura específicas. Es un inconveniente de estos medios activos sin embargo que su eficacia se reduce en gran medida en presencia de gases venenosos, y especialmente de nuevo, de CO. Ahora bien, la degradación termoquímica y radiolítica de los desechos poliméricos genera en casi todos los casos concentraciones elevadas de dichos venenos.

60

Los documentos US-A-6262328 y WO-A-2010/066811 describen por consiguiente medios activos envueltos en matrices porosas que tienen la capacidad de filtrar la mezcla reteniendo los venenos y permitiendo que el gas para atrapar alcance los medios activos. Dichas matrices pueden ser matrices vítreas, cementosas o zeolitas permeables

65

al hidrógeno. Debe lamentarse sin embargo una cierta falta de eficacia, ya que es difícil optimizar el reparto de medios activos en la matriz para permitir un atrapamiento eficaz: son por tanto necesarias cantidades elevadas de producto activo. Además, si el producto activo no es ya satisfactorio, especialmente si está saturado, es imposible reemplazarlo solo, debiendo hacerlo también con la matriz.

5 Existen también dispositivos de filtración basados en membranas microporosas u otras, pero que no se refieren a las condiciones de la invención ya que no se refieren a recintos confinados y se apoyan en el establecimiento de corrientes gaseosas o de diferencias de presión para forzar un flujo a través de las membranas. Se citará por ejemplo el documento EP-A-0383153, en que se dispone un producto catalizador a través de una abertura de la  
10 envoltura en la que se produce el hidrógeno: el catalizador está encerrado en una caja provista de una rejilla a la salida y de un filtro vertical, que es sin embargo permeable a todos los gases de la mezcla del lado de la envoltura; los gases a sobrepresión en la envoltura atraviesan por tanto el filtro y el catalizador antes de fluir al exterior, habiéndose eliminado el hidrógeno aquí también por recombinación produciendo agua.

15 El documento EP-A-0670575 describe otro dispositivo en que el catalizador se deposita en el interior de una caja, que está cerrada excepto por un filtro. Este dispositivo no resuelve sin embargo, el problema del envenenamiento del catalizador, de modo que debe quedar aislado del medio de producción de gases hasta que se confirme la irrupción de hidrógeno. Se expone entonces a este medio. La necesidad de una vigilancia y una manipulación de la trampa o de un mecanismo cuando la trampa deba activarse es un gran inconveniente para procedimientos de muy  
20 larga duración en que la aparición del hidrógeno puede ser imprevisible, o por el contrario lenta y regular, lo que obligaría a dejar la trampa siempre activa para evitar su acumulación. Parece que el filtro no ejerce ningún efecto selectivo sobre los gases y es un simple filtro de partículas (HEPA). Es dudoso que pueda obtenerse una buena eficacia si la trampa está activa durante poco tiempo en lugar de estarlo permanentemente.

25 La idea de base de la invención consiste en introducir en el recinto de confinamiento de un envase en el que se producen la radiólisis y/o termólisis una caja en la que al menos una de las caras esté equipada con un filtro selectivo de la mezcla para dejar pasar los gases inflamables y especialmente el hidrógeno. El producto activo de atrapamiento del hidrógeno se dispone en la caja y está por tanto aislado de los gases venenosos por el filtro. El contenido de la caja está idealmente compuesto por gases inflamables puros si la filtración es perfecta. El filtro tiene  
30 la doble función de retener o frenar al menos ciertos otros gases de la mezcla, y especialmente retener el monóxido de carbono que es un veneno de la reacción catalítica, y de producir un gradiente de presión parcial entre el interior y el exterior de la caja, ya que los gases inflamables se atrapan a medida que penetran en la caja. Se obtiene por tanto un sistema en que el hidrógeno presente en el recinto de confinamiento se conduce a la caja por el gradiente de presión parcial a medida que se forma por un lado, y que se atrapa por otro lado, mientras que los gases venenosos no penetran o muy difícilmente en la caja. La "caja" se denomina igualmente "envoltura" a continuación en la descripción.

Es por tanto un aspecto de la invención un dispositivo de atrapamiento de gases inflamables y especialmente de hidrógeno (y sus formas isotópicas, a saber las formas deuterada, tritiada o incluso mixta deuterada y tritiada)  
40 producidos por radiólisis y/o termólisis en un recinto de confinamiento formado en un sistema de transporte y/o almacenamiento de materiales radiactivos (pudiendo ser este sistema un envase de desechos, un contenedor de combustible irradiado u otro), constando el dispositivo de una envoltura que delimita una cavidad en la que se sitúan los medios activos capaces de atrapar los gases inflamables, siendo la envoltura continua excepto por al menos una abertura que está ocupada por un filtro y que comunica exclusivamente con el recinto de confinamiento, dejando  
45 pasar el filtro los gases inflamables, caracterizado porque el filtro frena o retiene otros gases y especialmente retiene el monóxido de carbono.

Los medios activos pueden estar constituidos por un hidruro o un óxido metálico; pueden estar en estado dividido y libre en la envoltura, o dispuestos como recubrimiento de superficie de placas internas de la envoltura, lo que  
50 garantiza que los medios activos están bien accesibles, permitiendo especialmente su reemplazo cuando están saturados, al contrario que los dispositivos en que están envueltos en matrices.

El filtro puede estar constituido por una capa microporosa, haciéndose entonces la filtración según un proceso de exclusión estérica, inhibiendo o retardando este la difusión de moléculas de tamaño elevado y favoreciendo la  
55 difusión de moléculas de tamaño más bajo. Los gases inflamables constan de moléculas de tamaño menos elevado que el de los gases venenosos, estando entonces sensiblemente retardada la difusión de estos últimos en la capa microporosa, hasta detenida, mientras que la de los gases inflamables está por el contrario favorecida.

El filtro puede completarse con una membrana metálica situada bajo el filtro principal y que lo completa; la filtración  
60 por la membrana deja pasar los gases inflamables solamente y retiene todos los demás gases gracias al modo químico de la filtración. Esta se realiza entonces según un proceso de absorción de gases inflamables sobre la superficie de la membrana, disociación, difusión a través de la membrana, recombinación y desorción. Después de atravesar todo el grosor de la membrana metálica, los gases inflamables se encuentran así dentro de la envoltura.

65 El filtro mantiene toda su utilidad ya que retiene ciertos gases que pueden impedir por envenenamiento el buen funcionamiento de la membrana metálica, entre ellos también el monóxido de carbono.

Los filtros comprenden a menudo un sustrato poroso sin propiedades de filtración particulares pero que asegura su resistencia mecánica.

5 La capa microporosa puede estar constituida por sílice, pudiendo ser la membrana metálica de paladio, paladio-níquel, paladio-plata, paladio-cobre o también vanadio-wolframio y vanadio-níquel.

Si la selectividad del filtro se juzga insuficiente, la envoltura puede contener además productos de atrapamiento de ciertos venenos de los medios activos, como carbonato.

10

La invención se describirá ahora a modo puramente ilustrativo con relación a las figuras siguientes:

- la figura 1 es una vista genérica de una realización de la invención,

15

- la figura 2 representa otra realización de la invención,

- las figuras 3, 4 y 5 ilustran dos formas particulares de disponer la invención, y

20

- la figura 6 ilustra el filtro.

25

La invención (figura 1) se presenta en forma de una caja delimitada por una envoltura (1) que comprende al menos una abertura, estando tapada cada abertura por un filtro (2). La envoltura (1) contiene medios activos (3) de atrapamiento de hidrógeno y un volumen desocupado (4) que da al filtro (2). La caja se dispone típicamente en un recinto de confinamiento cuyo contenido, no representado en las figuras, está sometido a una radiólisis o termólisis que produce constantemente hidrógeno, pero igualmente gases venenosos nocivos para el buen funcionamiento de los medios activos, tales como CO, HCl o también HF. Los medios activos pueden ser hidruros metálicos tales como ZrCO o también Zr<sub>2</sub>Fe, u óxidos metálicos. Pueden estar, entre otras disposiciones, en un estado libre y dividido en el fondo de la caja o, como se representa en la figura 2, como recubrimiento de placas (5) separadas suspendidas en el interior de la envoltura (1). En esta realización, la envoltura (1) comprende una abertura doble y por tanto un par de filtros (2) que las tapan.

30

La caja puede estar colocada en un lugar cualquiera, por ejemplo (figura 3) en el recinto de confinamiento (9) de un envase (7) en forma de contenedor cerrado por una tapa (6) superior: puede estar especialmente colgada bajo la tapa (6), dando el filtro (2) al volumen interno del recinto de confinamiento (9) por encima de este: el hidrógeno que se forma tiende a elevarse y dirigirse hacia la caja, donde es capturado.

35

No obstante, son concebibles otras disposiciones sin cambiar la naturaleza de la invención, como la que se representa en la figura 4, en que la caja está colocada en la tapa (6) del envase (7); la caja (8) que contiene los medios activos (3) da entonces al interior del envase (7) a través del filtro (2), y al exterior a través de una pequeña tapadera (10) continua, hermetizada por una junta (15), pero que puede retirarse para reemplazar los medios activos (3). Otra posibilidad, representada en la figura 5, consistiría en colocar la caja fuera del envase (7) uniendo el interior de la caja y el del envase por un conducto (16) y coincidiendo el conducto (16) y la abertura de la envoltura (1), de modo que el filtro (2) tape también el conducto (16).

40

45

Se va a pasar ahora a la descripción del filtro (2). Comprende típicamente, del exterior al interior de la caja y como se muestra en la figura 6, un sustrato poroso (11) que asegura su rigidez y puede ser una frita metálica o estar compuesto por cerámica, una capa microporosa (13) que permite retener ciertos venenos y una membrana metálica de filtración (12) de los gases inflamables, situándose entonces la capa microporosa (13) entre la membrana metálica (12) y el sustrato (11), que es el más exterior del filtro (2). La membrana metálica (12) puede estar basada, entre otros, en paladio, que tiene la capacidad de realizar la filtración del hidrógeno por vía química según el proceso descrito anteriormente. El hidrógeno atraviesa entonces la membrana metálica (12) según este proceso. Otras aleaciones metálicas, algunas de las cuales ya se han mencionado, poseen propiedades parecidas de filtración.

50

La capa microporosa (13) está destinada a proteger el paladio, o más generalmente el material de la membrana metálica (12), al retener o retardar los gases que pueden envenenarla como CO; puede estar compuesta por sílice. El filtro combinado tal como se describe que combina membrana metálica y capa microporosa puede estar compuesto por un depósito de paladio sobre una capa de sílice, estando soportado el conjunto por el sustrato poroso.

55

60

Según un segundo modo de realización, el filtro (2) está constituido por un sustrato poroso y una capa microporosa (13) que funciona por filtración puramente molecular según el proceso de exclusión estérica descrito anteriormente. La capa microporosa puede ser sin embargo permeable a ciertos gases o moléculas de bajas dimensiones, tales como gases venenosos como HCl. Estos gases pueden entrar entonces en la envoltura (1) e impedir el buen funcionamiento de los medios activos (3). Pueden añadirse trampas suplementarias (14) al interior de la envoltura (1) para fijar estos gases; sin embargo, en ciertas circunstancias, se puede elegir colocarlos en el exterior de la envoltura. Son un material de atrapamiento interesante, respecto a los gases mencionados anteriormente, los

65

carbonatos. Pueden añadirse también desecantes a la envoltura (1).

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Dispositivo de atrapamiento de gases inflamables producidos por radiólisis y/o termólisis en un recinto de confinamiento formado en un sistema (7) de transporte y/o de almacenamiento de materiales radiactivos, comprendiendo el dispositivo una envoltura (1) que delimita una cavidad en la que se sitúan los medios activos (3) capaces de atrapar los gases inflamables, siendo la envoltura continua excepto por al menos una abertura que está ocupada por un filtro y que comunica exclusivamente con el recinto de confinamiento, dejando pasar el filtro (2) los gases inflamables, caracterizado porque el filtro retarda o retiene otros gases y retiene el monóxido de carbono.
- 10 2. Dispositivo de atrapamiento de gas según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende, en la envoltura y dispuesta sobre la abertura, una membrana metálica (12) que realiza una filtración que deja pasar solamente los gases inflamables y colocada entre dicho filtro y los medios activos.
- 15 3. Dispositivo de atrapamiento de gas según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende, en la envoltura, trampas (14) para fijar los gases de moléculas de bajas dimensiones que hayan atravesado el filtro (2).
4. Dispositivo de atrapamiento de gas según la reivindicación 3, caracterizado porque las trampas están constituidas por carbonato.
- 20 5. Dispositivo de atrapamiento de gas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el filtro está constituido por una capa microporosa (13).
6. Dispositivo de atrapamiento de gas según la reivindicación 5, caracterizado porque la capa microporosa (13) está constituida por sílice.
- 25 7. Dispositivo de atrapamiento de gas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el filtro comprende un sustrato poroso (11).
- 30 8. Dispositivo de atrapamiento de gas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los medios activos están constituidos por un hidruro o un óxido metálico.
9. Dispositivo de atrapamiento de gas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los medios activos están en estado dividido y libre en la envoltura.
- 35 10. Dispositivo de atrapamiento de gas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los medios activos están dispuestos como recubrimiento de superficies de placas (5) internas en la envoltura.

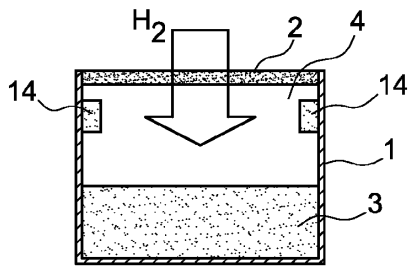


FIG. 1

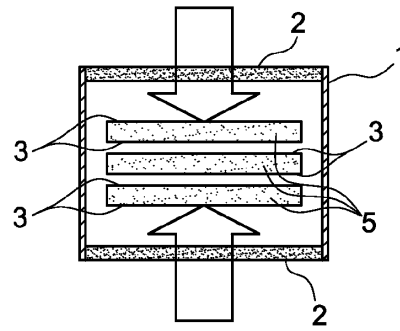


FIG. 2

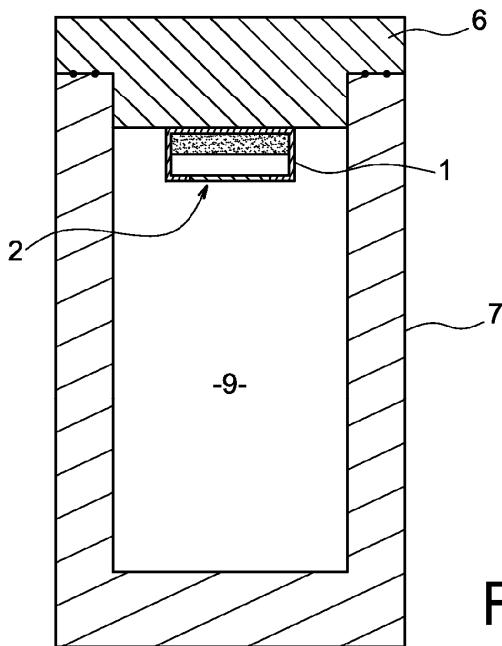


FIG. 3

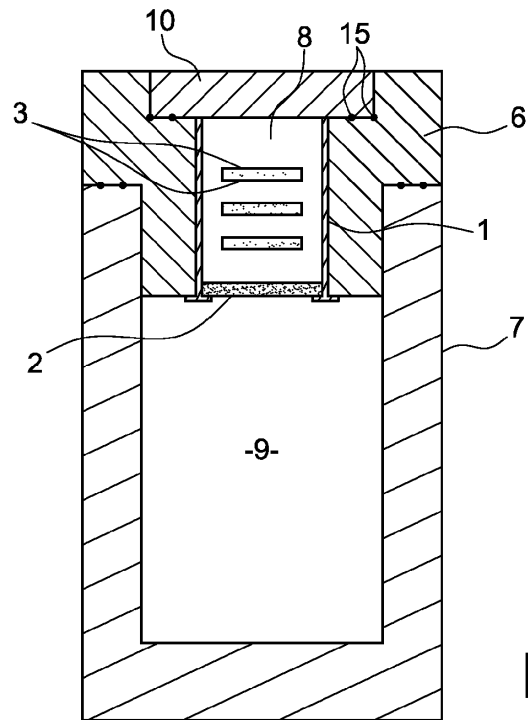


FIG. 4

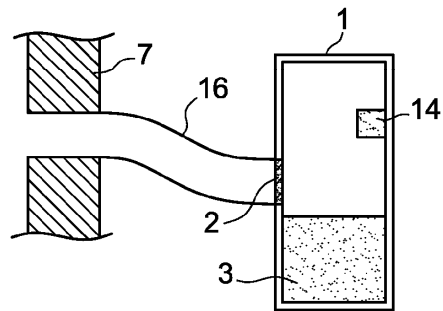


FIG. 5



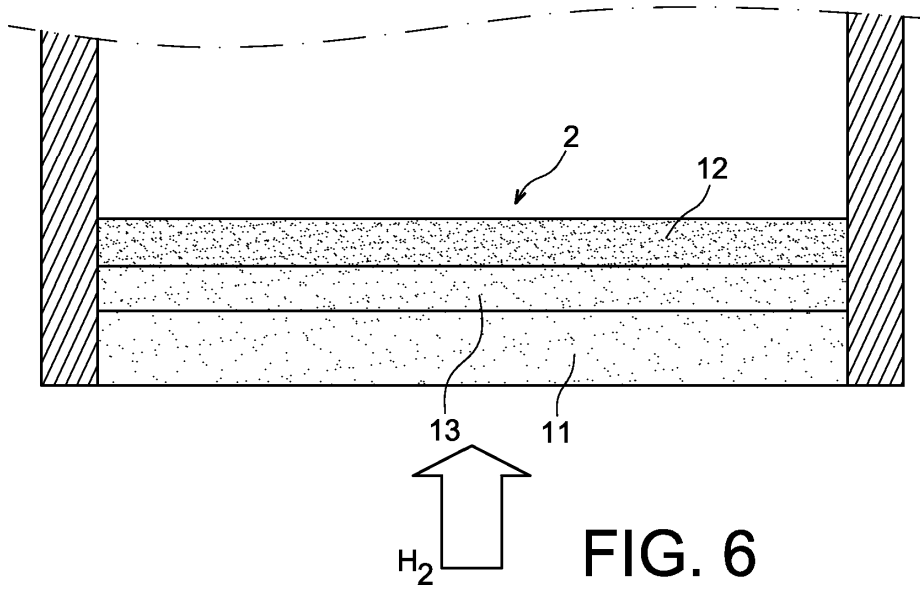


FIG. 6