



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114591** (13) **C2**
(51) МПК (2017.01)**G21F 9/02** (2006.01)**G21F 9/04** (2006.01)**G21F 9/30** (2006.01)**G21F 9/22** (2006.01)**G21F 9/06** (2006.01)**G21F 9/12** (2006.01)**B01J 8/00**МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2012 13917	(72) Винахідник(и): Лефевр Ксав'є (FR), Ліже Карін (FR), Труле Мішель (FR)
(22) Дата подання заявки: 06.12.2012	(73) Власник(и): КОММІССАРИАТ А Л'ЕНЕРЖИ АТОМІК Е О ЕНЕРЖИ АЛЬТЕРНАТИВ, 25 Rue Leblanc, Batiment "Le Ponant D", 75015 Paris (FR)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.07.2017	(74) Представник: Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 11 61500	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 5464988 A, 07.11.1995 DE 3606317 A1, 03.09.1987 EP 1752206 A1, 14.02.2007 EP 0240985 A1, 14.10.1987 UA 83906 C2, 26.08.2008 WO 2008071716 A2, 19.06.2008 DE 3525772 C1, 04.09.1986 US 4933162 A1, 12.06.1990 JP 04221800 A, 12.08.1992
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 12.12.2011	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: FR	
(41) Публікація відомостей про заявку: 13.05.2013, Бюл.№ 9	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2017, Бюл.№ 13	

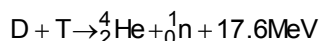
(54) СПОСІБ І ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЗМЕНШЕННЯ ГАЗОВИДІЛЕНЬ ТРИТІЙВІСНИМИ ВІДХОДАМИ, ЩО ВИДІЛЯЮТЬСЯ АТОМНОЮ ПРОМИСЛОВІСТЮ**(57) Реферат:**

Винахід стосується способу зменшення кількості тритієвого водню (T_2 або НТ), що створюється щонайменше однією упаковкою, яка містить щонайменше один блок тритійвмісних відходів (5), які можуть містити або виділяти у вигляді газу тритієвий водень, причому спосіб відрізняється тим, що він включає в себе наступні етапи, на яких: приводять упаковку у взаємодію з сумішшю (2), що містить діоксид марганцю (MnO_2), змішаний із сполукою, що містить срібло (Ag) та приводять упаковку у взаємодію щонайменше з цеолітом (1). Крім того, винахід стосується пристрою для зменшення кількості тритієвого водню.

UA 114591 C2

Даний винахід стосується способу і пристрою для обробки відходів, що виділяються атомною промисловістю. Більш переважно він стосується способу і пристрою, що дозволяє обмежити газовиділення тритійвмісних відходів, які утворюються при ядерних реакціях.

Тритій (Т або ^3H) може бути присутнім в декількох типах ядерних реакторів. У більшості реакторів ядерного розподілу він може, наприклад, утворюватися при потрібному розподілі урану (U) і плутонію (Pu), а також в ядерних реакціях між бором (B) і літієм (Li). Крім того, в реакторах ядерного синтезу тритій використовують як паливо. Таким є випадок реакторів JET (європейська тороїдальна камера), ITER (міжнародний експериментальний термоядерний реактор) і DEMO (демонстраційна атомна електростанція), передбачений для заміни реактора ITER. У цих реакторах реакція ядерного синтезу виходячи з дейтерію (D або ^2H) і тритію (Т або ^3H) відбувається за наступним рівнянням:



Однією з властивостей тритію, як й інших ізотопів водню, є його здатність проникати через матеріали, що приводить до їх забруднення. Ця властивість робить тритійвмісні відходи дуже специфічними, оскільки при утилізації відходів повинні бути враховані як радіоактивні компоненти, так і продукти газовиділення. У той же час, тритій може знаходитися в двох газоподібних формах у вигляді тритієвого водню (HT або T_2) і тритієвої води (HTO або T_2O). Потрібно помітити, що тритієвий водень (HT або T_2) значно рухоміший, ніж тритієва вода (HTO або T_2O), навіть у вигляді пари. Тритієвий водень (HT або T_2) має, крім того, дуже малий розмір. Його велика рухомість і його малий розмір сприяють його дифузії навіть через найвужчі пори, дозволяючи пройти, наприклад, через гуму і дифундувати в більшість типів сталі та бетону. Таким чином, уловлювання тритієвого водню (HT або T_2) виявляється особливо складним.

Так, наприклад, з розвитком реакторів ядерного синтезу кількість тритійвмісних відходів буде збільшуватися значною мірою. Отже, існує особливо значуща потреба, що полягає в розробці ефективного способу детритивування і обмеження газовиділення, зокрема, при кімнатній температурі і атмосферному тиску. Зменшення кількості тритієвого водню, продукovanого упаковками з відходами, повинно бути достатньо ефективним, щоб задовольняти існуючі критерії приймання центрами тимчасового і постійного зберігання, для того, щоб ці упаковки, що містять тритійвмісні відходи, могли бути прийняті існуючими центрами тимчасового і постійного зберігання.

Одне з рішень було запропоноване і описане в патенті US 5464988. У цьому патенті запропонований пристрій для зберігання і транспортування тритієвої води, що міститься в газі. Пристрій включає в себе зовнішню бочку і внутрішню бочку, розміщену у зовнішній бочці. Всередині внутрішньої бочки знаходиться цеоліт, що однократно застосовується, призначений для поглинання тритію. Пристрій включає в себе також вхідний та вихідний дифузори, а також каталітичний перетворювач водню. Матеріал для захисту і термічної ізоляції розміщений у вільному просторі між обома бочками. Каталітичний перетворювач водню перетворює тритієвий водень в тритієву воду, яка потім може бути уловлена цеолітом в твердому стані з метою її зберігання і транспортування.

Цей пристрій забезпечує рішення для уловлювання тритієвої води в газоподібному вигляді. Однак уловлювання тритієвого водню (HT або T_2) виявляється більш складним внаслідок меншого розміру і більшої рухомості цього газу в порівнянні з тритієвою водою в газоподібному вигляді. Крім того, це рішення має в основі особливо складну конструкцію бочки і вимагає використання великого числа специфічного обладнання, що вимагає специфічного обслуговування. Наприклад, використання каталітичного перетворювача вимагає використання нагрівального пристрою і, отже, вимагає обслуговування системи. До того ж, для регулярної заміни цеоліту, насиченого тритієвою водою, потрібне втручання людини.

Складність цього рішення веде до його відносно високої вартості і обмеженої надійності.

Таким чином, існує потреба, що полягає в розробці простого і ефективного рішення по обмеженню виділення у вигляді газу тритієвого водню (T_2 або HT) і тритієвої води (HTO або T_2O), причому це рішення повинне також дозволити зменшити необхідність в обслуговуванні та втручанні людини. Крім того, рішення повинне бути ефективним протягом декількох сотень років.

Задачею даного винаходу є розкриття такого рішення.

У подальшому описі даного винаходу неконкретизовано використовується вираз "тритієва вода", який означає сполуку HTO і T_2O . У даному описі тритієва вода означає тритієву воду у вигляді пари або рідини.

Даний винахід стосується способу зменшення кількості тритієвого водню (T_2 або HT) і/або тритієвої води (HTO або T_2O), що створюється щонайменше одною упаковкою, що містить щонайменше один блок відходів. Спосіб включає в себе наступні етапи: етап приведення

упаковки у взаємодію з сумішшю, що містить діоксид марганцю (MnO_2), змішаний із сполукою на основі срібла, і потім етап приведення упаковки у взаємодію з цеолітом.

Суміш дозволяє ефективно окиснювати тритієвий водень (T_2 або НТ) для зменшення дифузії цього газу. У результаті утворюється тритієва вода (T_2O або НТО), причому тритієва вода має значно меншу рухливість, ніж тритієвий водень. Потім тритієва вода вловлюється цеолітом. Виявилось, що комбінація цеоліту з сумішшю, що містить діоксид марганцю, зв'язаний з сріблом, дозволяє дуже ефективно і надійно зменшити газовиділення тритійвмісними відходами навіть у випадку малих кількостей тритієвого водню. Зокрема, спосіб за даним винаходом забезпечує високу швидкість і велику реакційну здатність відносно тритієвого водню. Крім того, цей спосіб уловлювання тритієвого водню не вимагає зовнішнього обслуговування. Особлива перевага полягає в тому, що спосіб може бути здійснений при атмосферному тиску і кімнатній температурі. У той же час, при реакції утворюється термічно стабільний продукт. Крім того, реакція є важко оборотною або безповоротною щонайменше протягом декількох сотень років. Спосіб уловлювання, запропонований в даному винаході, має перевагу в тому, що він є відносно простим в здійсненні і малозатратним. Таким чином, даний винахід є особливо прийнятним для застосування в промисловому масштабі.

У рамках даного винаходу під тритійвмісними відходами розуміють будь-які радіоактивні відходи, які можуть містити або виділяти у вигляді газу тритієвий водень (НТ або T_2). Крім того, відходи можуть містити тритій в інших формах, таких, як, наприклад, тритієва вода (НТО або T_2O). Як правило, відходи утворюються в атомній промисловості і можуть містити або виділяти у вигляді газу тритієвий водень або/і тритієву воду.

У рамках даного винаходу приведення у взаємодію щонайменше двох компонентів, як правило тритієвого водню або тритієвої води, з сумішшю, що містить діоксид марганцю (MnO_2), змішаний із сполукою на основі срібла і/або з цеолітом, означає, що ці компоненти розміщені так, щоб мати можливість реагувати між собою. Таким чином, приведення у взаємодію може являти собою фізичний контакт двох компонентів в твердому, рідкому або газоподібному стані. При будь-яких обставинах приведення у взаємодію дозволяє компонентам взаємодіяти так, щоб відбувалася реакція перетворення тритієвого водню в тритієву воду і здійснювалося уловлювання тритієвої води цеолітом.

Спосіб за даним винаходом при необхідності може включати в себе щонайменше один з будь-яких етапів і ознак, необхідних при необхідності і описаних далі.

Упаковка може містити щонайменше один блок відходів, що утворюються при реакції ядерного розподілу. Упаковка альтернативно або спільно може містити щонайменше один блок відходів, утворених відпрацьованим паливом або паливом, що підлягає використанню в реакції ядерного синтезу. Упаковка може також містити відходи, що стали тритійвмісними через присутність інших тритійвмісних відходів або через присутність тритійвмісного палива. Відходи можуть також являти собою продукти або паливо ядерної реакції. Вони можуть також являти собою будь-які компоненти, забруднені продуктами або паливом ядерної реакції. Відходи можуть також являти собою об'єкти, що стали радіоактивними, такі, як спецодяг або інструмент, частини реактора, радіоактивне паливо і т. п.

Компонент на основі срібла містить щонайменше один з наступних компонентів: AgO , Ag_2O , солі срібла типу AgCl або AgNO_3 або комплексних сполук на основі срібла.

Переважно, срібло знаходиться в формі оксиду срібла (AgO або Ag_2O) в суміші. Масова концентрація діоксиду марганцю в суміші становить від 80 до 99 %, а масова концентрація оксиду срібла Ag_2O в суміші становить від 20 до 1 %. Це відповідає масовій частці срібла (Ag) в інтервалі від 0,93 до 18,6 %. На практиці 10 % Ag_2O відповідає 9,3 % срібла (Ag).

Більш точно масова концентрація діоксиду марганцю в суміші становить від 87 до 93 %, а масова концентрація оксиду срібла Ag_2O в суміші становить від 13 до 7 %. Ще більш переважно масові концентрації діоксиду марганцю і оксиду срібла Ag_2O в суміші становлять близько 90 і 10 %, відповідно.

Переважно, срібло знаходиться в формі нітрату срібла (AgNO_3), а масова частка срібла (Ag) в суміші становить від 1,5 до 30 % і переважно близько 15 %.

У переважному варіанті здійснення суміш містить платину (Pt) або сполуку, що містить платину. З міркувань наглядності в продовженні даного опису сполука, що містить платину, позначається як "сполука платини".

Переважно мова йде про платинову чернь із вмістом 10 % Pt, часто позначеної на англійській "platinum black 10 % Pt". Як відомо, платинова чернь з 10 % Pt складається з 90 % активованого вугілля і 10 % платини.

Платина дозволяє прискорити і полегшити окиснення тритієвого водню.

Масова концентрація сполуки платини в суміші переважно становить від 0,1 до 1 %, що відповідає вмісту платини в інтервалі від 0,01 і 0,1 % у випадку платинової черні з 10 % Pt. Переважно ця концентрація дорівнює 0,5 "% Pt black 10 %" або 0,05 % платини, концентрація діоксиду марганцю дорівнює 89,3 %, концентрація оксиду срібла Ag_2O дорівнює 10,2 %. Більш

5 точно ці концентрації становлять 0,56, 89,28 і 10,16 % відповідно.

У переважному варіанті здійснення суміш містить тільки діоксид марганцю і оксид срібла. В іншому варіанті здійснення суміш містить тільки діоксид марганцю, оксид срібла і сполуку платини.

Цеоліт переважно являє собою цеоліт типу 4A або 5A.

10 Спосіб переважно включає в себе, до етапу приведення упаковки у взаємодію зі сумішшю і приведення упаковки у взаємодію щонайменше з цеолітом, етап нанесення суміші на цеоліт. У переважному варіанті здійснення за етапом нанесення суміші на цеоліт слідує етап механічної фіксації суміші на цеоліті. В іншому переважному варіанті здійснення за етапом нанесення суміші на цеоліт йде етап хімічної фіксації суміші на цеоліті за допомогою зв'язувальної

15 речовини, такої, як, наприклад, вода. У цьому випадку етап фіксації являє собою приведення в контакт у водному середовищі суміші і цеоліту з подальшим здійсненням етапу сушіння при температурі в інтервалі від 150 до 200 °C протягом від 12 до 48 год.

У варіанті здійснення, в якому суміш фіксують на цеоліті, упаковка являє собою бочку, що має днище і виконана з можливістю вміщувати в себе щонайменше один блок тритійвмісних відходів, причому спосіб включає в себе етап вміщення на дно бочки цеоліту, на якому зафіксована суміш.

У варіанті здійснення, в якому суміш не фіксують на цеоліті, упаковка являє собою бочку, що має днище і виконана з можливістю вміщувати в себе щонайменше один блок тритійвмісних відходів, причому спосіб включає в себе етап вміщування цеоліту на дно бочки і етап розміщення суміші в середовищі відходів або на відходах.

25 Цеоліт і суміш також можуть бути вміщені в бочку, вже заповнену повністю або частково.

Згідно зі ще одним варіантом здійснення суміш розміщують на металевій сітці для формування покриття, причому спосіб включає в себе, крім того, етап обгортання покриттям частини щонайменше одної упаковки. Металева сітка переважно є гнучкою з метою забезпечення прилягаючого покриття до форми упаковки. Покриття переважно включає в себе цеоліт, причому цеоліт покритий сумішшю. Цей варіант здійснення особливо переважний у випадку, коли упаковка являє собою блок відходів, впроваджених в матрицю, таку, як цементна, скляна або бітумна матриця.

30 Спосіб включає в себе, до етапу приведення упаковки у взаємодію зі сумішшю діоксиду марганцю (MnO_2), змішаного з сріблом (Ag), етап підготовки суміші, в ході якого діоксид марганцю (MnO_2) змішують із сполукою на основі срібла, такого, як, наприклад, оксид срібла, сіль срібла, причому ці приклади не є обмежувальними.

У ході етапу підготовки суміші срібло переважно додають у вигляді оксиду срібла (AgO або Ag_2O) до діоксиду марганцю (MnO_2).

40 У першому варіанті здійснення етап підготовки суміші включає в себе етап змішування порошку діоксиду марганцю з порошком оксиду срібла (AgO або Ag_2O). Спосіб за даним винаходом при необхідності включає в себе, в ході етапу підготовки суміші і після етапу змішування порошку діоксиду марганцю порошком оксиду срібла, етап додавання води до змішаних порошків. Перевагою додавання води полягає в полегшенні диспергування срібла по поверхні діоксиду марганцю.

45 У другому варіанті здійснення етап підготовки суміші включає в себе етап диспергування сольового розчину, що містить іони срібла (Ag^+), на діоксиді марганцю в твердому стані. Діоксид марганцю переважно знаходиться в формі сипкого порошку.

50 У третьому варіанті здійснення етап підготовки суміші включає в себе етап занурювання діоксиду марганцю в твердому стані, переважно в формі сипкого порошку, в розчин, що містить сіль або оксид срібла. Більш точно срібло знаходиться у вигляді катіону Ag^+ або Ag^{2+} . Перевагою цього способу полягає в тому, що він є особливо ефективним для одержання однорідного розподілу срібла в діоксиді марганцю.

55 У четвертому варіанті здійснення етап підготовки суміші включає в себе етап нанесення срібла на діоксиді марганцю осадженням з розчину, що містить срібло. Перевагою способу просочування рідиною є однорідність одержаної кінцевої суміші. Розчин, що містить срібло, являє собою розчин солей срібла (AgCl , AgBr , AgNO_3 і т. д.). Осадження викликають введенням гідроксиду натрію (NaOH) в розчин нітрату срібла.

В одному з варіантів здійснення упаковка являє собою бочку, що містить множину блоків тритійвмісних відходів. Альтернативним чином, упаковка містить відходи, впроваджені в матрицю, причому матриця являє собою, наприклад, матрицю з бетону, бітуму або скла.

Даний винахід стосується також пристрою для зменшення кількості тритієвого водню, причому пристрій включає в себе щонайменше цеоліт і відрізняється тим, що пристрій включає в себе також суміш, що містить діоксид марганцю (MnO_2), змішаний із сполукою на основі срібла, такою, як, наприклад, оксид срібла, сіль срібла, причому ці приклади не є обмежувальними.

По причинах, згаданих раніше в зв'язку зі способом, в даному винаході пропонується також пристрій, що є особливо ефективним для зменшення газовиділення тритійвмісних відходів з метою їх тимчасового і постійного зберігання.

У переважному варіанті здійснення суміш, що містить діоксид марганцю (MnO_2), змішаний із сполукою на основі срібла, фіксують на цеоліті. При необхідності шар має товщину в інтервалі від 5 до 20 мкм. Перевага цього варіанта здійснення полягає в забезпеченні однорідного диспергування різних компонентів, що поліпшує ефективність пристрою. Цеоліт переважно являє собою цеоліт типу 4A або 5A. Переважно шар зафіксований на цеоліті механічним чином і/або за допомогою добавки. Ця добавка переважно являє собою зв'язувальну речовину, таку, як, наприклад, вода.

В іншому переважному варіанті здійснення пристрій включає в себе щонайменше одну бочку, прийнятну для вміщення щонайменше одного блока тритійвмісних відходів, а також цеоліту і суміші.

При необхідності пристрій може відрізнятися щонайменше однією з будь-яких наступних характеристик:

- бочка містить відходи, а суміш розподілена на відходах або в середовищі відходів;
- цеоліт розміщений на дні бочки;
- суміш покриває щонайменше частково цеоліт, причому цеоліт і суміш утворюють єдиний комплекс.

У ще одному переважному варіанті здійснення пристрій включає в себе покриття, утворене гнучкою підкладкою, переважно металевою сіткою, причому гнучка підкладка покрита щонайменше частково шаром, утвореним сумішшю, що містить діоксид марганцю (MnO_2), змішаний із сполукою на основі срібла, причому сполука являє собою оксид, сіль, комплексну або іншу сполуку.

Таким чином, упаковка може являти собою, наприклад, бочку або матрицю, що містить один або декілька блоків радіоактивних відходів. Вона може також приймати форму будь-якої іншої упаковки.

Для кожного з трьох згаданих раніше варіантів здійснення пристрою масова концентрація діоксиду марганцю в суміші переважно становить від 80 до 99 %, а масова концентрація оксиду срібла Ag_2O в суміші становить від 20 до 1 %. Це відповідає масовій частці срібла (Ag) в інтервалі від 0,93 до 18,6 %. На практиці 10 % Ag_2O відповідає 9,3 % срібла (Ag). При необхідності і при цьому переважно суміш містить, крім того, сполуку платини, масова концентрація якої переважно становить від 0,1 до 1 %. Це відповідає масовій концентрації платини в інтервалі від 0,01 до 0,1 % у випадку платинової черні з 10 % Pt.

Інші характеристики, цілі і переваги даного винаходу можуть бути виявлені при читанні докладного опису, наведеного далі, і після розгляду прикладених креслень, представлених як необмежувальні приклади.

На фіг. 1 представлені криві парціального тиску тритієвої води і тритієвого водню залежно від часу згідно з першим прикладом способу за даним винаходом.

На фіг. 2 представлені криві парціального тиску тритієвої води і тритієвого водню залежно від часу згідно з другим прикладом способу за даним винаходом, в якому суміш оксиду марганцю і срібла містить платину.

На фіг. 3 пояснений приклад пристрою за даним винаходом, в якому бочка містить цеоліт, тритійвмісні відходи і суміш, що містить оксиди марганцю і срібла, розподілені на відходах.

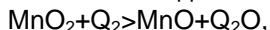
На фіг. 4 пояснений інший приклад пристрою за даним винаходом, в якому бочка містить цеоліт, покритий шаром, що містить суміш оксиду марганцю і срібла.

Далі детально описаний приклад здійснення способу за даним винаходом. Пристрої, що дозволяють здійснювати спосіб, також описані далі.

У даній заявці під тритієвим воднем розуміють газ T_2 або HT . Таким чином, тритієвий водень відрізняється від тритієвої води HTO або T_2O , яка допускає рідкий і газоподібний стан. Вода в останньому стані буде кваліфікуватися в подальшому описі як тритієва вода в газоподібному стані.

У рамках даного винаходу тритієвий водень (НТ або T_2) окиснюється специфічним оксидом металу: діоксидом марганцю (MnO_2).

Окиснення водню і його ізоотопів діоксидом марганцю відбувається за рівнянням:



5 де Q неконкретизовано означає будь-які ізоотопи водню.

Для досягнення ефективного окиснення тритієвого водню особливо переважною є висока швидкість цієї реакції. З цієї метою діоксид марганцю змішують із сполукою на основі срібла. У рамках даного винаходу сполука на основі срібла являє собою активатор реакції перетворення. Мова може йти, наприклад, про оксид або сіль, при цьому без будь-якого обмеження.

10 Несподіваним чином комбінація атомів срібла і марганцю забезпечує синергичний ефект відносно каталізу окиснення тритієвого водню діоксидом марганцю.

Крім того, використання оксиду марганцю робить реакцію особливо надійною і малозатратною, що забезпечує застосування в промисловому масштабі без зовнішнього підведення енергії і без обслуговування.

15 Характерним для даного винаходу чином суміш оксиду марганцю і срібла змішують з осушувачем, що являє собою, як правило, цеоліт. Цеоліт переважно являє собою цеоліт типу 4А або 5А. Упаковка переважно взаємодіє тільки з цеолітом. Цеоліт забезпечує уловлювання тритієвої води. Таким чином, рухливість тритієвого водню зменшується під час переходу в тритієву воду в рідкому або газоподібному стані завдяки реакції з сумішшю оксиду і його

20 рухливість ще більше зменшується під дією цеоліту.

Даний винахід дозволяє, таким чином, перетворювати тритієвий водень в тритієву воду, яка потім вловлюється цеолітом.

У той же час, даний винахід забезпечує високий ступінь перетворення навіть у випадку малих кількостей тритієвого водню. Однак, відносно газовиділення тритійвмісних відходів надходження тритієвого водню часто є дуже низьким, як правило, становить менше 2 ГБк/рік/кг відходів або $5,6 \cdot 10^{-7}$ г тритію/рік/кг відходів або навіть $1,9 \cdot 10^{-7}$ моль тритію/рік/кг відходів.

25 Спосіб за даним винаходом виявився особливо ефективним для обробки тритійвмісних відходів. Зокрема, спосіб за даним винаходом забезпечує високу швидкість реакції і велику реакційну здатність відносно тритієвого водню. Крім того, реакції способу не вимагають зовнішнього обслуговування, мало оборотні або необоротні особливо при температурі нижче 100 °С. У той же час, як реагенти, так і сполуки, що утворюються за даним способом, є термічно стабільними.

30 Можна розглянути декілька способів підготовки суміші оксидів марганцю і срібла. Перший спосіб полягає в механічному змішуванні оксидів марганцю і срібла. Більш точно діоксид марганцю і оксид срібла спочатку одержують роздільно у вигляді порошків. Потім обидва порошки змішують. Перевага цього способу полягає в особливій простоті його здійснення.

У варіанті першого способу до порошків діоксиду марганцю і оксиду срібла можна додавати воду. Воду переважно додають в малій кількості. Перевага додавання води полягає в

35 полегшенні диспергування срібла по поверхні оксиду марганцю. Переважно додають 1 мл (10^{-3} л) води до 2,5 г суміші оксидів. Така кількість води забезпечує дуже хорошу однорідність нанесення оксиду срібла, обмежуючи при цьому час, необхідний для випаровування.

Другий спосіб полягає в здійсненні просочування в сухому стані. Згідно з цим способом субстрат діоксиду марганцю, переважно у вигляді порошку або таблеток, зволожують сольовим розчином, що містить іони срібла (Ag^+). Цей сольовий розчин може містити будь-який галогенід срібла, наприклад, утворений Cl, Br, або нітрат срібла. Цей спосіб є особливо простим в здійсненні.

45 Третій спосіб полягає в дифузійному просоченні. Згідно з цим способом субстрат діоксиду марганцю вносять в розчин, який містить в надлишку сіль, що містить іони срібла (Ag^+). Цей спосіб є особливо ефективним для одержання однорідного розподілу срібла.

50 Четвертий спосіб оснований на нанесенні срібла осадженням. Більш точно срібло наносять осадженням на марганець, використовуючи розчин, що містить суспензію оксидів марганцю і нітрат срібла. Осадження срібла викликають введенням в розчин гідроксиду натрію (або їдкого натру) (NaOH).

55 Змішування переважно здійснюють так, щоб масові концентрації діоксиду марганцю і оксиду срібла Ag_2O були в інтервалі від 80 до 90 % і від 20 до 1 % відповідно, що відповідає масовому вмісту срібла в інтервалі від 0,93 до 18,6 %. У переважному варіанті здійснення масова концентрація діоксиду марганцю становить близько 90 %, а масова концентрація оксиду срібла становить близько 10 %.

На фіг. 1 представлені криві парціального тиску тритієвої води (криві 100, 101) і тритієвого водню (102, 103) залежно від часу у випадку способу за даним винаходом.

Для здійснення цих експериментів масові концентрації діоксиду марганцю і оксиду срібла Ag_2O , які утворюють суміш, взяті такими, що дорівнюють 90 % і 10 %, відповідно. Маса використаної суміші становить 0,403 м. Маса цеоліту становить 11,241 м. Він являє собою цеоліт 5A. Надходження газу, що містить 133 млн^{-1} об. тритієвого водню, наприклад, що генерується тритійвмісними відходами, становить приблизно 750 нмл/хв. (акронім від "нормальний мілілітр/хвилина", що означає кількість нормальних мілілітрів на хвилину).

Ці криві чітко показують ефективність даного винаходу для зменшення кількості тритієвого водню. Початок координат графіка відповідає моменту часу, в який тритієвий водень приводять у взаємодію з сумішшю оксидів марганцю і срібла, з'єднаною з цеолітом.

Початок реакції позначений позицією 110 і показаний в збільшеному вигляді на графіку 111. Протягом приблизно двох перших хвилин парціальний тиск 103 тритієвого водню відносно стабільно становить близько $1,4 \cdot 10^{-9}$ торр, що відповідає 133 млн^{-1} об. (Vppm) (об'ємних частин на мільйон") тритієвого водню. Протягом того ж часу парціальний тиск тритієвої води 101 стабільно становить близько $4 \cdot 10^{-10}$ торр, що свідчить про відсутність тритієвої води.

З моменту приведення тритієвого водню у взаємодію зі сумішшю оксидів, змішаною з цеолітом, спостерігається швидке зменшення парціального тиску тритієвого водню, що супроводжується значним збільшенням парціального тиску тритієвої води. Це свідчить про утворення тритієвої води внаслідок реакції тритієвого водню з сумішшю оксиду марганцю, активованого сріблом.

Майже вмить парціальний тиск тритієвої води 100 сильно зменшується. Через тридцять хвилин він досягає значення парціального тиску, що свідчить про відсутність води. Одночасно з цим парціальний тиск тритієвого водню 102 приблизно через тридцять хвилин збільшується до значення $8 \cdot 10^{-10}$ торр, відповідного 75 млн^{-1} об.

Зміна цих кривих відображає дію цеоліту, виступаючого як осушувач, який вловлює тритієву воду, що утворилася при реакції тритієвого водню з сумішшю оксидів. Ці криві дозволяють показати, що уловлювання тритієвої води відбувається швидше, ніж її утворення.

Повільне збільшення парціального тиску тритієвого водню свідчить про поступове насичення суміші оксидів. У випадку насичення суміші кількість тритієвого водню збільшується поступово внаслідок газовиділення, що виробляється відходами, тоді як кількість тритієвої води залишається нульовою, причому реакція окиснення припиняється внаслідок відсутності реагенту.

Розрахунок загального ступеня уловлювання тритієвого водню дає реакційну здатність в розмірі 23 см^3 тритієвого водню на грам суміші оксидів.

Таким чином, крива фіг. 1 чітко відображає ефективність способу за даним винаходом, навіть у випадку малої кількості тритієвого водню. Перевага такого обмеження газовиділення упаковками з відходами полягає в тому, що уловлювання тритієвого водню відбувається при атмосферному тиску і кімнатній температурі, що спрощує його здійснення.

Для перевірки меж ефективності даного винаходу були проведені випробування в умовах газовиділення, еквівалентного газовиділенню 9000 упаковок з сильним газовиділенням і, крім того, з дуже малою масою суміші. Ці випробування пояснюють, чому час насичення є малим.

Необмежувальним чином і при цьому переважно ефективність поліпшується при додаванні платини (Pt) до суміші оксидів.

Сполуку платини переважно додають до суміші діоксиду марганцю і оксиду срібла в малій кількості. Як правило, масова концентрація сполуки платини становить від 0,1 до 1 %.

Це відповідає масовій концентрації платини в інтервалі від 0,01 до 0,1 % у випадку платинової черні з 10 % Pt.

Згідно з особливо ефективним прикладом платинова чернь з 10 % Pt міститься з масовою концентрацією 0,56 %, діоксид марганцю міститься з масовою концентрацією 89,28 %, а оксид срібла міститься з масовою концентрацією 10,16 %.

На фіг. 2 пояснені результати іншого прикладу способу здійснення даного винаходу, в якому суміш, що містить діоксид марганцю і оксид срібла, містить також платину або сполуку платини. Умови одержання цих кривих ідентичні умовам, що пояснюють фіг. 1.

Для здійснення цих експериментів масові концентрації оксиду марганцю, оксиду срібла і платини в суміші взяті рівними 89,5 %, 10 % і 0,5 %, відповідно. Маса використаної суміші становить 0,119 г. Маса цеоліту становить 9,202 г. Як і у випадку попереднього прикладу, він являє собою цеоліт 5A. Надходження газу, що містить 133 млн^{-1} об. тритієвого водню, становить також 750 нмл/хв.

Як можна спостерігати на кривих фіг. 2, парціальний тиск 103 тритієвого водню відносно стабільно становить близько $5 \cdot 10^{-10}$ торр, що відповідає 12 млн^{-1} об. тритієвого водню.

Потім швидко настає насичення реагентів внаслідок малої кількості оксидів. Концентрація тритієвого водню через 30 хвилин досягає 85 % від своєї вихідної концентрації або 115 млн^{-1} об. і через 90 хвилин досягає свого вихідного значення. Зміна концентрації тритієвої води аналогічна зміні, показаній на фіг. 1.

Розрахунок загального ступеня уловлювання тритієвого водню дає в даному другому випадку реакційну здатність в розмірі 30 см^3 тритієвого водню на грам суміші оксидів. Це відповідає збільшенню загального ступеня на 25 % в порівнянні зі способом, в якому суміш оксидів не містить платини. Таким чином, введення платини в суміш здійснює особливо корисну дію.

Як детально описано раніше, винахід оснований на поєднанні цеоліту із сумішшю, що містить діоксид марганцю і оксид срібла. Це поєднання може приймати різні форми.

Згідно з першим варіантом здійснення, поясненим фіг. 3, тритійвмісні відходи 5 вміщують в бочку 10. Бочка 10 може мати різні форми і переважно має форму циліндра з вертикальними стінками 11, днищем 12 і кришкою 13. Таким чином, бочка 10 являє собою камеру, прийнятну для вміщення тритійвмісних відходів 5. Цеоліт 1 переважно розміщений на дні 12 бочки 10. При цьому відходи 5 можуть бути розміщені на дні бочки, покриваючи щонайменше частково цеоліт 1. Потім суміш 2, що містить діоксид марганцю і оксид срібла, наносять на поверхню відходів 5.

Таким чином, комбінація бочки 10, цеоліту 1 і суміші оксидів 2 утворює автономний пристрій, що дозволяє приймати радіоактивні відходи і забезпечувати ефективним і тривалим чином уловлювання тритієвого водню і тритієвої води.

В іншому варіанті здійснення суміш, що містить діоксид марганцю і оксид срібла, розміщують на цеоліті. Це розміщення переважно забезпечує утворення єдиного комплексу. При цьому з комплексом можна легко звертатися. У цьому випадку може бути передбачена фіксація суміші 2 на цеоліті 1 механічним шляхом за допомогою перемішування компонентів, наведених у взаємодію. Альтернативи або спільно можна забезпечувати або посилювати цю фіксацію за допомогою добавки. Як добавка можна використовувати, наприклад, воду. Потім цю воду випаровують, висушуючи суміш оксидів в інтервалі від 150 до 200°C протягом від 12 до 48 год. Таким чином, суміш 2 утворює шар 3, що покриває щонайменше частково цеоліт 1. Покриття цеоліту 1 здійснюють так, щоб не погіршувати осушувальні властивості цеоліту 1.

Комплекс, утворений цеолітом, пов'язаним з сумішшю так, щоб утворювати єдиний комплекс, є по суті особливо ефективним, оскільки він може бути приведений у взаємодію з тритійвмісними відходами, що знаходяться в різних формах і упаковках.

У переважному варіанті здійснення, поясненому фіг. 4, комплекс, утворений цеолітом 1 і сумішшю 2, вміщують в бочку 10, наприклад, на дно 12 бочки 10. Потім достатньо вмістити відходи всередину бочки 10, для того, щоб уловлювання тритієвого водню здійснювалося у міру газовиділення.

В іншому варіанті здійснення цеоліт вміщують в будь-якому місці бочки.

В іншому варіанті здійснення радіоактивні відходи впроваджені в матрицю. Таким чином, упаковка сформована матрицею і відходами. Така матриця являє собою, наприклад, матрицю з цементу, бітуму або скла. У цьому випадку переважним є фіксування суміші, що містить оксиди марганцю і срібла, на гнучкій структурі, такій, як металева сітка, таким чином, щоб утворити покриття для обгортання відходів. Покриття переважно є гнучким. Цеоліт переважно інтегрований з покриттям.

З урахуванням попереднього опису представляється зрозумілим, що винахід дає ефективну відповідь на проблему газовиділення тритієвого водню і тритієвої води.

Передбачається, що протягом всього часу функціонування, а також часу демонтажу реактор типу ITER виробить приблизно 35000 тонн радіоактивних відходів. З цих відходів власне тритійвмісні відходи і відходи з дуже низькою радіоактивністю належить вміщувати безпосередньо в бочки.

Для додержання вимог по зберіганню газовиділення тритієвого водню повинно бути близько $0,1$ міліграма на рік на бочку.

Таким чином, з урахуванням цього теоретичного рівня газовиділення і навіть при дуже низькому ступені уловлювання тритієвого водню (ступінь $0,3\%$) буде потрібний тільки один грам суміші, що містить діоксид марганцю, змішаного з оксидом срібла. При рівні газовиділення $0,1$ міліграм на рік на бочку витрата 120 г цеоліту в рік на один м^3 об'єму бочки також повинно вистачати для забезпечення уловлювання тритієвої води, що знаходиться в стані пари, і тритієвої води у вигляді рідини. Цієї відносно малої кількості матеріалів, що являють собою

цеоліт, повинно бути, крім того, достатньо навіть в умовах крайніх температур (щонайменше до 40 °C) і вологість (щонайменше 40 %).

Даний винахід не обмежується раніше описаними варіантами здійснення і поширюється на будь-який варіант здійснення відповідно до його винахідницького задуму.

5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб уловлювання тритієвого водню (T_2 або НТ) і/або тритієвої води (НТО або T_2O), що створюється щонайменше однією упаковкою, яка містить щонайменше один блок тритійвмісних відходів (5), який **відрізняється** тим, що включає етапи, на яких:
 - приводять упаковку у взаємодію із сумішшю (2), що містить діоксид марганцю (MnO_2), змішаний зі сполукою, яка містить срібло, і забезпечують перетворення тритієвого водню в тритієву воду; приводять упаковку в контакт щонайменше з молекулярним ситом - цеолітом (1), і здійснюють уловлювання тритієвої води цеолітом.
2. Спосіб за п. 1, у якому срібло міститься в суміші (2) у формі щонайменше однієї зі сполук: оксиду срібла, солі срібла або комплексної сполуки срібла.
3. Спосіб за п. 1, у якому срібло знаходиться у формі оксиду срібла в суміші (2), причому масова концентрація діоксиду марганцю в суміші (2) становить від 80 до 99 %, а масова концентрація оксиду срібла в суміші (2) становить від 20 до 1 %.
4. Спосіб за п. 3, у якому масові концентрації в суміші (2) діоксиду марганцю й оксиду срібла становлять близько 90 і 10 %.
5. Спосіб за будь-яким з попередніх пп. 1-4, у якому суміш (2) містить сполуку платини, масова концентрація якої в суміші (2) становить від 0,1 до 1 %.
6. Спосіб за п. 5, у якому сполука платини являє собою платинову чернь зі вмістом 10 % Pt.
7. Спосіб за п. 5, у якому срібло в суміші (2) знаходиться у формі оксиду срібла, причому масова концентрація діоксиду марганцю становить приблизно 89,3 %, масова концентрація срібла становить приблизно 10,2 %, а масова концентрація сполуки платини становить приблизно 0,5 %.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, у якому цеоліт (1) являє собою цеоліт типу 4A або 5A.
9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який включає в себе, до етапів приведення упаковки у взаємодію із сумішшю (2) і приведення упаковки у взаємодію із цеолітом (1), етап, на якому наносять суміш (2) на цеоліт (1).
10. Спосіб за п. 9, у якому етап нанесення суміші (2) на цеоліт (1) супроводжується етапом механічної фіксації суміші (2) на цеоліті (1).
11. Спосіб за п. 9, у якому етап нанесення суміші (2) на цеоліт (1) супроводжується етапом хімічної фіксації суміші (2) на цеоліті (1) за допомогою добавки.
12. Спосіб за п. 10, у якому упаковка являє собою бочку (10), що має днище (12), і виконана з можливістю вміщення щонайменше одного блока тритійвмісних відходів (5), причому спосіб включає в себе етап, на якому вміщують усередину бочки (10) цеоліт (1), на якому зафіксована суміш (2).
13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, у якому упаковка являє собою бочку (10), що має днище (12) і містить щонайменше один блок тритійвмісних відходів (5), причому спосіб включає в себе етап, на якому вміщують цеоліт (1) на дно (12) бочки (10), і етап, на якому розміщують суміш (2) у відходах (5) або на відходах (5).
14. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, у якому суміш (2) розміщують щонайменше частково на гнучкій підкладці для формування покриття, причому спосіб включає в себе додатково етап, на якому обгортають покриттям частину щонайменше однієї упаковки.
15. Спосіб за п. 14, у якому гнучка підкладка являє собою металеву сітку.
16. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який включає в себе, до етапу приведення упаковки у взаємодію із сумішшю (2) діоксиду марганцю (MnO_2), змішаного зі сполукою, що містить срібло, етап, на якому готують суміш (2), в ході якого діоксид марганцю (MnO_2) змішують із сполукою, що містить срібло (Ag).
17. Спосіб за п. 16, у якому в ході етапу підготовки суміші (2) срібло вносять у вигляді оксиду срібла (Ag_2O або Ag_2O) до діоксиду марганцю (MnO_2).
18. Спосіб за п. 17, у якому етап підготовки суміші (2) включає в себе етап змішування порошку діоксиду марганцю з порошком оксиду срібла (Ag_2O , Ag_2O).
19. Спосіб за п. 18, який включає в себе, у ході етапу підготовки суміші і після етапу змішування порошку діоксиду марганцю з порошком оксиду срібла, етап додавання води до змішаних порошків.

20. Спосіб за п. 16, у якому етап підготовки суміші (2) включає в себе етап диспергування сольового розчину, що містить іони срібла (Ag^+), на діоксиді марганцю в твердому стані.

21. Спосіб за п. 16, у якому етап підготовки суміші (2) включає в себе етап занурення діоксиду марганцю в твердому стані в розчин, що містить сіль, що містить срібло.

5 22. Спосіб за п. 16, у якому етап підготовки суміші (2) включає в себе етап нанесення срібла на діоксид марганцю осадженням з розчину, що містить срібло.

23. Пристрій для уловлювання тритієвого водню (T_2 або НТ) і/або тритієвої води (НТО або T_2O), що створюється щонайменше однією упаковкою, яка містить щонайменше один блок тритійвмісних відходів (5), який містить щонайменше одне молекулярне сито - цеоліт (1), який
10 **відрізняється** тим, що містить також суміш (2), яка містить діоксид марганцю (MnO_2), змішаний зі сполукою, що містить срібло, при цьому пристрій сконфігурований так, що упаковка, яка містить щонайменше один блок тритійвмісних відходів (5), може знаходитися в контакті із сумішшю (2) і зазначеним щонайменше одним молекулярним ситом - цеолітом (1).

24. Пристрій за п. 23, у якому суміш (2) фіксують на цеоліті (1).

15 25. Пристрій за п. 23, який як упаковку включає в себе щонайменше одну бочку (10), виконану з можливістю розміщення в ній щонайменше одного блока тритійвмісних відходів (5), а також цеоліту (1) і суміші (2).

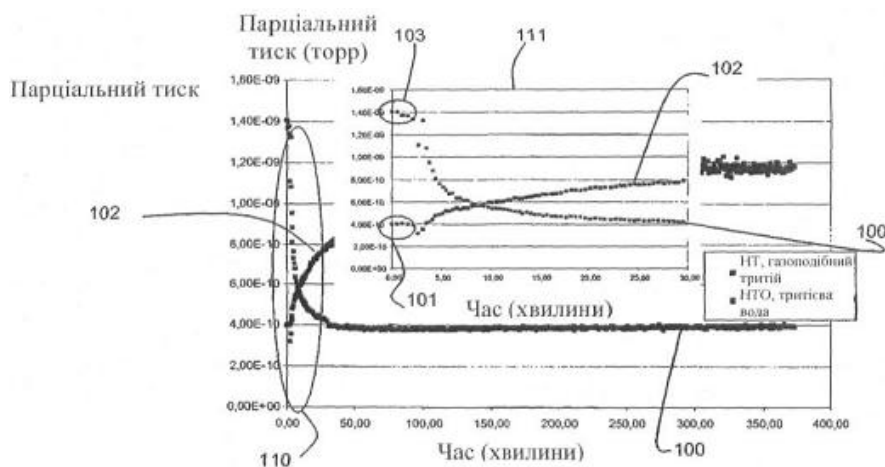
26. Пристрій за п. 25, у якому бочка (10) містить відходи (5), а суміш (2) розподілена на відходах (5) або у відходах (5).

20 27. Пристрій за п. 23, у якому суміш (2) покриває щонайменше частково цеоліт (1), причому цеоліт (1) і суміш (2) утворюють єдиний комплекс.

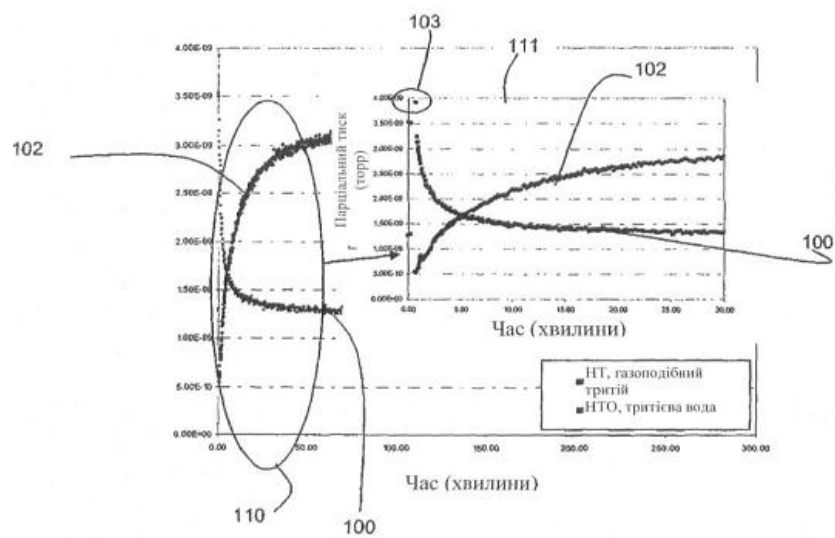
28. Пристрій за п. 23, що містить покриття, виконане у вигляді гнучкої підкладки, причому гнучка підкладка покрита щонайменше частково шаром, утвореним зазначеною сумішшю (2), що містить діоксид марганцю (MnO_2), змішаний зі сполукою, яка містить срібло.

25 29. Пристрій за п. 28, у якому покриття містить також цеоліт.

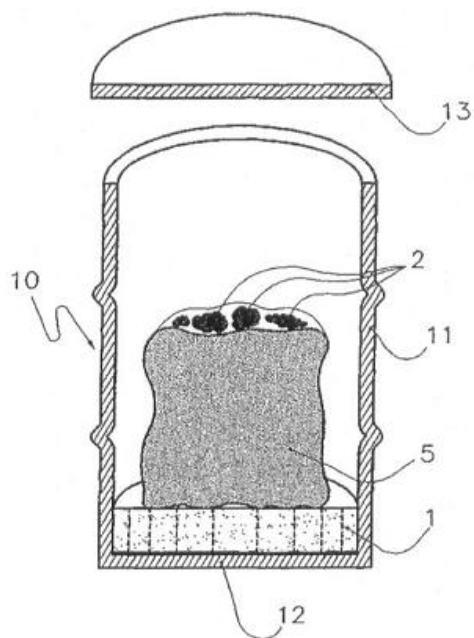
30. Пристрій за будь-яким з п. 28 або 29, який включає в себе одну або кілька бочок, кожна з яких виконана з можливістю розміщення щонайменше одного блока тритійвмісних відходів, при цьому покриття оточує одну або кілька бочок.



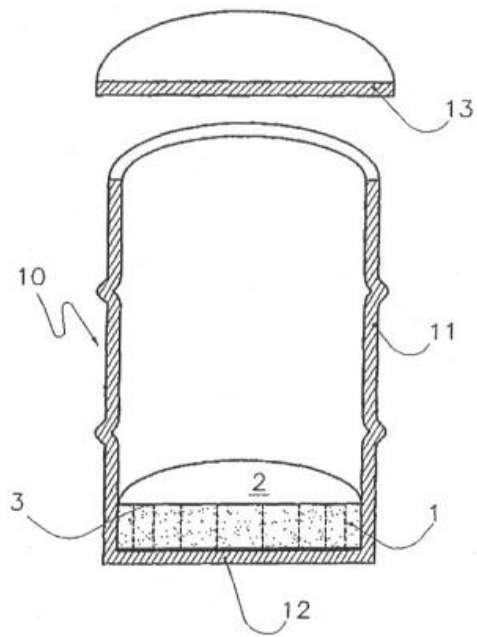
Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3



Фиг. 4

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601