



CH 679897 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 679897 A5

⑤ Int. Cl.⁵: G 21 F 5/002

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 240/90

⑦ Inhaber:
British Nuclear Fuels PLC, Risley/Warrington/Ches
(GB)

㉑ Anmeldungsdatum: 25.01.1990

③ Priorität(en): 26.01.1989 GB 8901738

⑦ Erfinder:
Daish, Stephen Robertson,
Sunbury-on-Thames/Middx (GB)

㉒ Patent erteilt: 30.04.1992

④ Patentschrift
veröffentlicht: 30.04.1992

⑦ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤ **Behälter für radioaktives Material.**

⑤ Ein Behälter für radioaktives Material enthält eine Katalysatorvorrichtung, um die Rekombination von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff in dem Behälter zu katalysieren, nämlich in einem Vorratsbehälter für radioaktives Material. Die Vorrichtung umfasst ein Substrat in Form von mindestens einem Metall-Teil (z.B. rostfreier Stahl), welches eine thermisch aufgesprühte keramische Beschichtung (z.B. Plasma-gesprühtes Aluminiumoxid) mit niedriger Grundoberfläche trägt. Diese keramische Beschichtung mit niedriger Oberfläche trägt eine keramische Beschichtung (z.B. Aluminiumoxid aus einem Sol) mit einer hohen Grundoberfläche. Die zuletzt genannte Beschichtung trägt katalytisch aktives Material (z.B. ein Platinmetall), wobei der Katalysator eine äussere, hydrophobe gasdurchlässige Beschichtung (z.B. ein Polysiloxan) besitzt, um zu verhindern, dass das katalytisch aktive Material mit Wasser in Berührung kommt. Das genannte Material ist gegen nukleare Strahlung widerstandsfähig. Die Vorrichtung ist auf solche innerhalb des Behälters angeordnet, dass Wasserstoff und Sauerstoff durch passive Gasübertragung mit ihr in Berührung gebracht werden. Ausserdem ist sie auf solche Weise orientiert, dass sie dem Wasser ermöglicht, aus ihr abzulaufen.



CH 679897 A5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Behälter für radioaktives Material, welcher eine katalytische Vorrichtung für die Rekombination von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff umfasst.

Es ist bekannt, verbrauchten Brennstoff aus Kernreaktoren unter Wasser in einem Vorratsgefäss aufzubewahren, und es ist ebenfalls bekannt, radioaktives Material in einer wässrigen Lösung in einem Vorratsgefäss aufzubewahren. In jedem dieser Fälle ruft die Strahlung des radioaktiven Materials Radiolyse des Wassers, welches ebenfalls in dem Gefäss vorhanden ist, hervor, und es bilden sich Wasserstoff und Sauerstoff. Obwohl einige der Radiolyse-Produkte in Lösung in dem Wasser bleiben werden, werden sich doch Mengen an Wasserstoff- und Sauerstoff-Gasen in dem ungenutzten Raum oberhalb des Wasser-Niveaus ansammeln, so dass die Konzentration an Wasserstoff gegebenenfalls die Explosionsgrenze in Luft übersteigen könnte. Das kann vermieden werden, indem man den ungenutzten Raum mit frischem, nicht explosivem Gas bei entweder kontinuierlichen oder regulären Intervallen ausspült.

Die vorliegende Erfindung stellt einen Behälter, wie ein Vorratsgefäss, zur Verfügung, welcher verwendet werden kann, um den Bedarf für den weiter oben genannten Gasaustausch zu vermeiden. Die Erfindung liefert einen Behälter für radioaktives Material, wie er in Patentanspruch 1 definiert ist.

Der Behälter gemäss der Erfindung kann als Gefäss für die Lagerung von radioaktivem Material verwendet werden, für kurze oder lange Lagerung oder während des Transportes, in welchem Behälter die katalytische Vorrichtung die weiter oben erwähnte Bildung der Produkte der Wasser-Radiolyse durch Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verhindert. Die katalytische Vorrichtung ist auf solche Weise innerhalb des Gefässes angeordnet, so dass die Gase durch passive Gas-Übertragung mit ihr in Berührung gebracht werden, nämlich durch natürliche Konvektion oder Diffusion.

Die katalytische Vorrichtung ist auf solche Weise orientiert, dass sie dem Wasser ermöglicht, aus ihr abzulaufen. Ebenfalls ist die katalytische Vorrichtung unterhalb der Oberseite des Gefässes vorzugsweise durch thermische Isolationsstoffe abgestützt, so dass die Temperatur der katalytischen Vorrichtung derjenigen des Inhalts des Gefässes entspricht.

Die in dem Behälter gemäss der vorliegenden Erfindung enthaltene katalytische Vorrichtung weist in einer oder mehreren spezifischen Ausführungsformen der Erfindung die folgenden Vorteile und/oder Eigenschaften auf:

- Ihre Form und Grösse kann so geregelt werden, dass sie in das Gefäss passt;
- sie kann wirksam bei Umgebungstemperatur (etwa 25°C) arbeiten;
- sie kann mit niedrigen Wasserstoffkonzentrationen arbeiten, z.B. weniger als 2%;
- die Anwesenheit eines Metallsubstrates erlaubt eine gute Wärmeübertragung und verhindert auf diese Weise heisse Stellen;
- die katalytische Vorrichtung kann vertikal orientiert sein, um einen Wasserabfluss zu erlauben;
- es ist kein Zwangsumlauf notwendig, um die Gasmischung mit der Katalysatorvorrichtung in Berührung zu bringen;
- die hydrophobe Beschichtung kann so gewählt werden, dass sie einer Bestrahlung gegenüber resistent ist. In einem besonderen Beispiel war die Beschichtung aktiv und wasserabweisend, nachdem sich eine Dose von 500 MR angesammelt hatte;
- die Katalysatorvorrichtung blieb aktiv, nachdem sie vollständig in Wasser eingetaucht war;
- die Katalysatorvorrichtung blieb aktiv, nachdem sie vollständig in eine kaustische Lösung mit einem pH-Wert von 12 eingetaucht war, wie sie z.B. in einem Vorratsbehälter für Brennstoff gefunden werden kann; und
- die katalytische Vorrichtung bleibt aktiv, nachdem sie für Perioden bis zu 13 Tagen den Dämpfen von gesättigtem Wasser ausgesetzt war.

Die Komponenten der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend im einzelnen diskutiert werden.

SUBSTRAT

Ein Beispiel für ein Metallsubstrat ist ein Substrat aus rostfreiem Stahl, da dieser robust, billig, widerstandsfähig gegen Korrosion und ein guter Leiter für Wärme ist. Ein anderes Beispiel für ein Metall, das verwendet werden kann, ist eine Aluminium-enthaltende Eisen-Grundlegierung. Von solchen Legierungen ist bekannt, dass sie gegen Korrosion widerstandsfähig sind und es z.B. von Aluminium-enthaltenden ferritischen Stählen bekannt, dass sie oxidieren, um eine Schutz-Oxidschicht zu bilden, die im wesentlichen aus Aluminiumoxid besteht, wobei deren Unversehrtheit durch die Versorgung mit Aluminium aus der Legierung gewährleistet wird, wobei das Wachstum des Oxids gesichert ist und man keine Risse reparieren muss. Beispiele für solche Stähle sind z.B. die folgenden (in Gew.-%): 1-30% Cr, 1-10% Al, 0-0,5% Y, und der Ausgleich Fe. Derartige Stähle sind z.B. im U.K. unter dem registrierten Handelsnamen «FECRALLOY» bekannt; in diesen Stählen ist ein kleiner Anteil an Y enthalten. Ein Beispiel dafür ist (in Gew.-%): 15-22% Cr, 4-5,2% Al, 0,05-0,4% Y und der Ausgleich Fe. Zum Stand der Technik gehören viele Hinweise auf Aluminium-enthaltende ferritische Stähle. Siehe z.B. J.E. Antill, «Fecralloy steels» Stainless Steel Ind. 7 (36) März 1979, und P.T. Moseley et al, «The Microstructure of the Scale Formed

During the High Temperature Oxidation of FeCrAlloy Steel», Corrosion Science 24 Nr. 6 (1984), Seite 547.

Bequemerweise kann das Metallsubstrat in Form einer Platte oder eines Zylinders vorliegen, die z.B. eine Dicke von einigen Millimetern haben. Die Platte kann flach sein oder auch in Form eines H oder U, sie kann gekrümmt, gebogen oder zu einer passenden Form geschweisst sein, die in dem Behälter durch geeignete Fixiermittel befestigt ist, wie z.B. eine Klemmvorrichtung oder durch Bolzen.

KERAMISCHE BESCHICHTUNG MIT NIEDRIGER GRUNDOBERFLÄCHE

Der Zweck dieser Beschichtung beruht darauf, eine zusammenhängende Beschichtung zu ergeben, die stark an das Metallsubstrat gebunden ist, und welche genügend rauh ist, damit es ermöglicht wird, dass die keramische Beschichtung mit grosser Grundoberfläche auf befriedigende Weise an sie gebunden ist. «Niedrige Grundoberfläche» umfasst weniger als $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Ausserdem besitzt die Beschichtung vorzugsweise eine niedrige Porosität, wie z.B. weniger als 3%. Die Dicke der Beschichtung kann z.B. eine solche sein, die in der Grössenordnung von einigen zehn Mikrometern liegt.

Die Keramik kann z.B. ein keramisches Oxid sein, wobei spezifische Beispiele dafür ein Aluminiumoxid, Zirconium(IV)-oxid, Titan(IV)-oxid und Zinn(IV)-oxid ist. Aluminiumoxid ist bevorzugt.

«Thermisches Sprühen» ist ein allgemeiner Begriff für eine bekannte Aufsprühmethode von festem Material, z.B. in Form eines Pulvers, durch dessen Schmelzen oder durch Verursachung, dass das Pulver plastisch wird, und Übertragung des geschmolzenen oder plastischen Materials mit hoher kinetischer Energie auf eine Platte, welche hier bei der vorliegenden Erfindung das Metallsubstrat darstellt.

Diese Definition umfasst Plasma-Aufsprüfung sowie Flammgespritzen, wobei die erstere in der vorliegenden Erfindung bevorzugt wird. Materialien, die sich für die Plasma-Aufsprüfung eignen, sind in Thin Solid Films, 95 (1982) 219-225, eine Veröffentlichung von K.T. Scott und J.W. Woodhead mit dem Titel «Gel-Processed Powders for Plasma Spraying» beschrieben.

Beim Plasma-Sprühen wird das Material, welches als Pulver vorliegt, schnell in einem Gleichstrom-Lichtbogen-Plasma erhitzt und dann mit hoher Geschwindigkeit in dem geschmolzenen oder plastischen Zustand auf die Oberfläche des Substrats übertragen, wo es abgeschreckt wird und dann anhaftet und wobei sich die Beschichtung bildet. Zum Beispiel kann die Wärmequelle beim Plasmaprozedur ein elektrischer Bogen sein, welcher zwischen zwei Elektroden verläuft, dessen Anode als Düse dient. Bei einer geeigneten Gestaltung ist der Lichtbogen zusammengezogen und er wird konstant gehalten, bei Bildungstemperaturen bis zu $20\,000^\circ\text{K}$, wobei die ionisierten Gase mit Ausgangsgeschwindigkeiten von einigen hundert Metern pro Sekunde ausgestossen werden. Das Lichtbogen-Plasma ist eine Quelle von hoher thermischer und kinetischer Energie für mitgerissenes Material. Das Plasma-Sprühen kann unter Verwendung von im Handel zugänglichen Plasma-Sprüh-Pistolen, z.B. bei einem niedrigen Kraft-Niveau zwischen 20 und 80 KW und unter Verwendung von Stickstoff, Argon oder Helium als Hauptplasmagas durchgeführt werden.

KERAMISCHE BESCHICHTUNG MIT HOHER GRUNDOBERFLÄCHE

Diese keramische Beschichtung mit hoher Grundoberfläche dient dazu, das katalytisch aktive Material zu schützen und ihm zu ermöglichen, dass es über eine grosse Fläche sehr stark dispergiert ist. «Hohe Grundoberfläche» umfasst $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ oder mehr, z.B. $80\text{--}100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Die Dicke der Beschichtung kann z.B. in dem Bereich von einigen zehn Mikrometern liegen. Ein besonderes Beispiel für die keramische Masse kann Aluminiumoxid sein, dessen spezifische Oberfläche bei einer Temperatur von weniger als 1100°C nicht weniger als $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (z.B. im Bereich von $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bis $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) beträgt und dessen gesamtes Porenvolumen bei einer Temperatur von weniger als 1100°C nicht weniger als $0,50 \text{ dm}^3\text{kg}^{-1}$ (z.B. im Bereich von $0,50 \text{ dm}^3\text{kg}^{-1}$ bis $0,85 \text{ dm}^3\text{kg}^{-1}$) ist.

Die keramische Masse kann z.B. ein keramisches Oxid sein, und spezifische Beispiele dafür sind z.B. Aluminiumoxid, Berylliumoxid, Zirconium(IV)-oxid, Thorium(IV)-oxid und Silicium(IV)-oxid. Die keramische Masse kann die gleiche oder auch von der keramischen Beschichtung mit niedriger Grundoberfläche verschieden sein.

Die Keramik weist vorzugsweise eine Struktur auf, die lockere Aggregate von Primärteilchen enthält, wobei in den Aggregaten Punkt-zu-Punkt-Kontakte zwischen den Primärteilchen und Zwischenräume innerhalb der Struktur vorhanden sind. Eine derartige Struktur ist imstande, ihren Oberflächenbereich nach der Wärmebehandlung im wesentlichen aufrecht zu erhalten, da die Punkt-zu-Punkt-Kontakte wenig Gelegenheiten für eine Sinterung ergeben und damit auch für einen Verlust des Oberflächenbereiches. Eine derartige keramische Beschichtung kann erhalten werden, indem man das beschichtete Substrat mit einer Dispersion in einem flüssigen Medium von kolloidalen Teilchen der keramischen Masse in Berührung bringt, gefolgt von Trocknung und Einbrennen, wobei die kolloidalen Teilchen durch eine Dampfphasen-Kondensationsmethode, wie z.B. Flammen, Hydrolyse, hergestellt worden sind. Die Herstellung und Verwendung solcher Dispersionen (oder Sole) zur Herstellung von Beschichtungen ist in GB-A-1 568 861 (äquivalent zu US-A-4 397 770) beschrieben.

KATALYTISCH AKTIVES MATERIAL

Das Material kann z.B. ein Edelmetall wie ein Metall der Platingruppe sein (nämlich Os, Ir, Pt, Pd, Rd oder Ru), und es kann mehr als ein Metall enthalten. Bevorzugte Beispiele sind Platin, Palladium und Gold.

Das Material kann passenderweise angewendet werden, indem man das beschichtete Substrat mit einer Lösung eines Salzes, das in das Material umwandelbar ist (z.B. durch thermische Zersetzung), in Berührung bringt, gefolgt von Trocknung und Behandlung (z.B. Erhitzen), um die Konversion zu bewirken. Falls gewünscht, kann man das Material zur gleichen Zeit wie die keramische Beschichtung mit hoher Grundoberfläche anwenden. Vorzugsweise wird jedoch das Material getrennt angewendet, nachdem die keramische Beschichtung mit hoher Grundoberfläche aufgetragen war.

Die Beschickung des katalytisch aktiven Materials kann z.B. im Bereich von $1-2000 \times 10^{-4} \text{g cm}^{-2}$ liegen, abhängig von dem Oberflächenbereich des Substrates, von welchem man annimmt, dass es flach ist.

HYDROPHOBE, GASDURCHLÄSSIGE BESCHICHTUNG

Der Zweck der Beschichtung ist es, den Zutritt der reagierenden Gase, nämlich Wasserstoff und Sauerstoff, zu dem Katalysator zu ermöglichen, während zur gleichen Zeit ein Anfeuchten des Katalysators verhindert wird. Ebenfalls ist es wichtig für die Beschichtung, ihre Leistungsfähigkeit sogar nach verlängerter Berührung mit Nässe oder intensiven Strahlungsfeldern beizubehalten.

Beispiel für bevorzugte Beschichtungsmaterialien sind Silikone, wie z.B. Polysiloxane (z.B. Polyalkylsiloxane), welche als Imprägnierungskatalysatoren bekannt sind: siehe z.B. Kanadisches Patent Nr. 907 292.

Die Beschichtung kann angewandt werden, indem man den Katalysator mit dem Beschichtungsmaterial in Berührung bringt, gefolgt von Erhitzung. Die Temperatur muss genügend hoch sein, um eine Durchlässigkeit der Gase zu verursachen, die in die Beschichtung abgegeben werden, aber nicht so hoch, dass die Beschichtung abgebaut wird und sie dadurch ihre Hydrophobizität verliert.

Die Erfindung wird nun nur mit Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen wie folgt beschrieben:

Fig. 1 ist ein schematischer Querschnitt einer Katalysatorvorrichtung, die für den Einschluss in den Behälter gemäss der vorliegenden Erfindung bestimmt ist; und

Fig. 2 ist ein Diagramm des Prozentgehaltes an Wasserstoff in einem Behälter gegen die Zeit, die bei Untersuchungen der katalytischen Vorrichtungen für die Verwendung in dieser Erfindung erhalten wurden.

BEISPIELHerstellung der Katalysatorvorrichtung und des Behälters

Ein Blech aus rostfreiem Stahl (rostfreier Stahl 304) von einigen Millimetern Dicke und der mit einem Loch versehen ist, um zu ermöglichen, dass es an der Seite des Vorratsgefässes für radioaktives Material befestigt werden kann, wurde zuerst einer Sandstrahlbehandlung unterworfen, um dazu beizutragen, dass die Beschichtung daran haftet, und dann wurde es unter Verwendung einer Plasma-Sprüh-Pistole Plasma-besprüht, um Aluminiumoxid mit niedriger Grundoberfläche (weniger als $1 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) von einigen zehn Mikrometer Dicke zur Verfügung zu stellen.

Ein Aluminiumoxid-Aquasol (Konzentration $270 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \cdot 1^{-1}$) wurde hergestellt, indem man in Wasser Aluminiumoxid dispergierte, welches durch Flammen-Hydrolyse erhalten worden war, und dieses wurde dann auf das Plasmabesprühte Blech verteilt. Das Blech wurde dann in einem Ofen bei etwa 80°C während etwa einer Stunde getrocknet und dann in einem Ofen bei etwa 400°C während etwa einer Stunde kalziniert, um eine Aluminiumoxidbeschichtung mit hoher Grundoberfläche zu bilden, mit einigen zehn Mikrometer Dicke (etwa $80 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) auf dem Plasma-besprühten Blech. Andererseits wäre es auch möglich gewesen, das Aquasol z.B. durch Spraysen oder durch Eintauchen anzuwenden.

Eine wässrige Lösung von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (10 g in 50 ml Wasser) wurde hergestellt und auf das obige beschichtete Blech aufgetragen, welches dann in einem Ofen bei einer Temperatur von etwa 80°C etwa eine Stunde lang getrocknet wurde. Die Auftragungs- und Trocken-Prozedur wurde noch zweimal wiederholt und dann wurde das Blech in einem Ofen bei einer Temperatur von etwa 400°C etwa eine Stunde lang getrocknet, um das weiter oben genannte Platinsalz zu Platinmetall zu zersetzen. Die Platin-Beschichtung betrug $4-5 \times 10^{-4} \text{g cm}^{-2}$, basierend auf dem Oberflächenbereich des Bleches. Alternativ könnte die wässrige Lösung auch durch Sprühen oder Eintauchen angewendet worden sein.

Eine ölige Polysiloxanflüssigkeit, welche von Dow Corning als DC 200 mit einer Viskosität von 20 cs verkauft wurde, wurde auf den Katalysator als dünne, gleichmässige, vollständige Beschichtung aufgetragen. Anschliessend wurde der Katalysator auf eine Temperatur von etwa 200°C erhitzt, um die Beschichtung gasdurchlässig zu machen und um sie fester an die Oberfläche zu binden.

Die Katalysatorvorrichtung wird schematisch in Fig. 1 gezeigt. In dieser Figur stellen die Referenznummern die folgenden Komponenten dar:

- 5
 1: Substrat
 2: Beschichtung mit niedrigem Oberflächenbereich
 3: Beschichtung mit hohem Oberflächenbereich
 4: Katalytisch aktives Material (Platin) – als Punkte gezeigt
 5: Hydrophobe Beschichtung – als punktierte Linie gezeigt

- 10 Eine Mehrzahl von Blechen wurde dann in einem Vorratsgefäß für radioaktives Material mit Schrauben befestigt.

Untersuchung der Katalysatorvorrichtung

- 15 Untersuchungen wurden durchgeführt, indem man eine Mischung von Wasserstoff und Luft in ein vorher evakuiertes Gefäß aus rostfreiem Stahl gab, periodisch kleinen Proben der Mischung aus dem Gefäß nahm und das Verhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff in der Probe durch Massen-Spektrometrie mass. Die Probenahme und die Messungen wurden während einer Zeitperiode für Katalysatoren durchgeführt, die keine hydrophobe Beschichtung aufwiesen und für Katalysatoren, die eine hydrophobe Beschichtung besaßen, unter verschiedenen Bedingungen, nämlich in trockenem und nassem Zustand und für Katalysatoren, die einer Bestrahlung ausgesetzt worden sind oder auch nicht. Einige der Tests wurden unter Verwendung eines trockenen Katalysators ausgeführt, mit DRY in der Tabelle bezeichnet, und für andere Untersuchungen verwendete man einen Katalysator, welcher während einiger Minuten in Wasser bevor der Prüfung eingetaucht worden war, was in der Tabelle mit WET bezeichnet ist.

Katalysator (mit oder ohne hydrophobe Beschichtung)	Geschwindigkeitskonstante	Gleichgewichts-Konzentration (H ₂ Vol.-%)	% der Entflammbarkeitsgrenze
30 A	13,51	0,05	2,3
B	1,59	0,16	6,7
C	1,38	0,17	7,2
35 D	0,66	0,25	10,4
E	0,15	0,53	21,7

Zeichenerklärungen:

- 40 A unbeschichtet (DRY)
 B beschichtet (DRY)
 C beschichtet (WET)
 D beschichtet (WET); exponiert gegen 100 Mrad im Kühlbecken
 E beschichtet (WET); exponiert gegen 500 Mrad im Kühlbecken

- 45 In der obigen Tabelle wurde die Geschwindigkeitskonstante nach bekannten Methoden berechnet und sie basierte auf dem Befund, dass die Reaktion gemäss der Kinetik zweiter Ordnung verlief, die Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff wurde unter der Annahme berechnet, dass eine radiolytische Wasserstoff-Bildungsgeschwindigkeit von 5 Liter pro Tag in dem ungenützten Raum von 300 l stattfand und die Gleichgewichtskonzentration wurde als Prozentsatz der niedrigeren Entflammbarkeitsgrenze von Wasserstoff ausgedrückt, nämlich 2,42 Vol.-%.

- 50 Die Resultate in der Tabelle zeigen, dass der Katalysator äusserst aktiv ist, wenn er sich in trockenem Zustand befindet und wenn die hydrophobe Beschichtung fehlt und dass seine Wirksamkeit reduziert ist, wenn er vorher in Wasser eingetaucht war und dass seine Wirksamkeit weiter reduziert wird, wenn er einem Bestrahlungsfeld ausgesetzt wird. Sogar nach einer gesamten Bestrahlungsdose von 500 Mrad, und wenn der Katalysator nass getestet wird, ist er jedoch genügend aktiv, um eine Wasserstoffkonzentration in dem Gefäß von etwa 22% der Entflammbarkeitsgrenze aufrecht zu erhalten.

- 55 In einem zweiten Set von Untersuchungen, die wie weiter oben beschrieben ausgeführt wurden, wurden die Vol.-% von Wasserstoff in dem Gefäß als Funktion der Zeit gemessen, wenn ein Katalysator gemäss der vorliegenden Erfindung zuerst gesättigtem Wasserdampf ausgesetzt war, welcher die Bedingungen in einem Brennstoff-Vorratsgefäß simulieren würde, die der Katalysator dort antreffen wird. Zwei Serien von Experimenten wurden ausgeführt: In der ersten Serie wurde der Katalysator während 12 Tagen Wasserdampf ausgesetzt und in der zweiten wurde der Katalysator zwei Tage lang Wasserstoff ausgesetzt. Die Resultate wurden in Fig. 2 gezeigt, worin die dreieckigen Diagramme diejenigen für einen Katalysator darstellen, welcher 12 Tage lang behandelt worden war, und die quadratischen Dia-

gramme für einen Katalysator stehen, der 2 Tage lang einer Behandlung unterworfen worden war. Sie zeigen, dass die Aussetzungszeit nur eine geringe Wirkung auf die Wirksamkeit des Katalysators hat.

Patentansprüche

5

1. Behälter für radioaktives Material, der eine katalytische Vorrichtung zur Rekombination von im Behälter vorhandenem gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff zum Erhalt von Wasser enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung ein Substrat (1) in Form von mindestens einem Metall-Teil aufweist und einen thermisch aufgesprühten keramischen Überzug (2) mit niedriger Grundoberfläche trägt, welche einen keramischen Überzug (3) mit hoher Grundoberfläche trägt, wobei die letztere ein katalytisch aktives Material für die Rekombination (4) trägt, die Vorrichtung einen äusseren hydrophoben gasdurchlässigen Überzug (5), der gegen nukleare Strahlung widerstandsfähig ist, aufweist, um zu verhindern, dass Wasser mit dem katalytisch aktiven Material in Berührung kommt, wobei die Vorrichtung innerhalb des Behälters so angeordnet ist, dass Wasserstoff und Sauerstoff durch passive Gasübertragung mit ihr in Berührung gebracht werden und dass die Vorrichtung auf solche Weise orientiert ist, dass sie dem Wasser ermöglicht, aus ihr abzulaufen.

10

15

2. Behälter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (1) in Form von mindestens einem Stahl-Teil vorliegt.

20

3. Behälter nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Stahl ein rostfreier Stahl oder ein Aluminium enthaltender ferritischer Stahl ist.

4. Behälter nach einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Überzug (2) mit niedriger Grundoberfläche ein plasma-aufgesprühter keramischer Oxid-Überzug mit einem Oberflächenbereich von weniger als $1 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ ist.

25

5. Behälter nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das keramische Oxid ein Aluminiumoxid ist, welches eine Porosität von weniger als 3% hat.

6. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Überzug (3) mit hoher Grundoberfläche ein keramischer Oxid-Überzug mit einem Oberflächenbereich von $70 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ oder mehr ist.

30

7. Behälter nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das keramische Oxid mit hoher Grundoberfläche Aluminiumoxid ist, welches eine Struktur aufweist, die lockere Aggregate von Primär-Teilchen enthält, in welchen sich interne Hohlräume und von Punkt-zu-Punkt-Kontakte zwischen den Primär-Teilchen befinden, und dass der Oberflächenbereich im Bereich von $70 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ bis $100 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ liegt.

8. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das katalytisch aktive Material (4) ein Edelmetall ist.

35

9. Behälter nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetall Platin, Palladium oder Gold ist.

10. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der äussere, hydrophobe, gasdurchlässige Überzug (5) aus einem Polysiloxan besteht.

40

11. Behälter nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysiloxan ein Polyalkylsiloxan ist.

12. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung durch thermische Isolationsstoffe abgestützt ist, so dass die Temperatur der katalytischen Vorrichtung derjenigen des Inhalts des Gefässes entspricht.

13. Behälter nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung eine Mehrzahl von Blechen enthält, die in dem Behälter befestigt sind.

45

50

55

60

65

Fig.1.

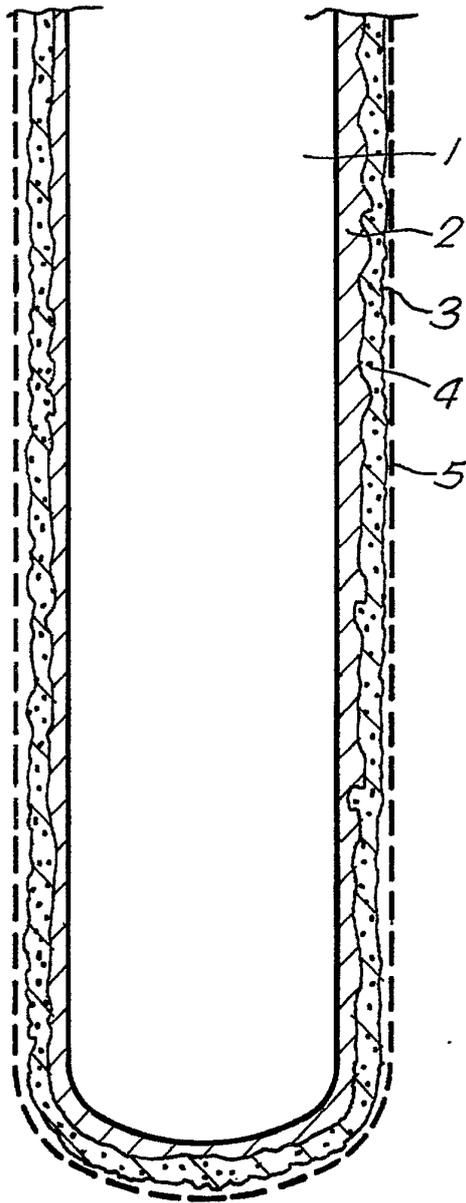


Fig. 2.

