

362988

PATENTE DE INVENCIONClase C 01 f

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE CARBUROS A PARTIR DE
URANIO METALICO Y DEL URANIO CONTENIDO EN ALEACIONES
DE BAJO PUNTO DE FUSION".

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitudes de Patentes N° 11927 A/68 y
N° 11928 A/68, depositadas ambas en
Italia en 24 de Enero de 1968.



La presente invención se refiere a un procedimiento para la formación de carburos a partir de uranio metálico y del uranio contenido en aleaciones de bajo punto de fusión para obtener sustancialmente monocarburo de uranio con exclusión
5 de los productos más carburados (U_2C_3 , UC_2).

El procedimiento según la presente invención se basa sustancialmente en el empleo de una mezcla carburante gaseosa ($H_2 + CH_4$) de una composición definida para cada temperatura de carburación.

10 La composición ya citada, capaz de carburar el uranio metálico para formar monocarburo de uranio, pero incapaz de formar carburos superiores (U_2C_3 , UC_2) a una temperatura determinada, es la misma con la que se llega al equilibrio, a la misma temperatura, con hidrógeno en presencia de la mezcla
15 de carburos de $UC + U_2C_3$ ó UC_2 . Evidentemente, en tales condiciones será suficiente que en el reactor para la carburación de uranio metálico se hallen presentes H_2 y carburos superiores de uranio, puesto que, cualquiera que sea la temperatura, la atmósfera de equilibrio formará carburos de uranio metálico
20 pero no será capaz de formar carburos superiores a partir de UC . Esta suposición se ha confirmado experimentalmente. De hecho, se ha observado que es posible la formación de carburos



a partir de uranio en un circuito cerrado, introduciendo el metano en concentraciones adecuadas, mediante la reacción del hidrógeno sobre compuestos capaces de producir carbono.

De manera particular, se pueden utilizar algunos carburos metálicos, y entre éstos se prefieren los carburos de uranio. Prácticamente, de acuerdo con la invención, es posible descarburar el UC_2 ó el U_2C_3 por medio de hidrógeno con aumento simultáneo de CH_4 , el cual, a su vez, carbura el uranio metálico a monocarburo UC.

Para ello se efectúa el tratamiento en un circuito cerrado, con un aparato del tipo que se ilustra en la Fig. 1, donde el número de referencia 18 representa un horno, el 19 un recipiente de UC_2 , el 20 un recipiente de uranio, el 24 un cierre hermético del reactor, el 25 la resistencia calefactora, el 26 un revestimiento de alúmina para proteger al reactor de los vapores metálicos, el 27 la zona de condensación de los vapores metálicos, el 28 el material aislante, el 21 la botella de hidrógeno, el 22 el gasómetro, y el 23 el termopar para controlar la temperatura.

El hidrógeno reacciona de acuerdo con la ecuación $UC_2 + 2H_2 = CH_4 + UC$ dando lugar al aumento de metano hasta la concentración de equilibrio correspondiente a la tempera-



tura de tratamiento.

Esta concentración, al ser más alta que la del equilibrio $U + CH_4 = UC + 2H_2$, es capaz de carburar el uranio metálico para formar monocarburo de uranio UC, pero no puede continuar la reacción de carburación hasta UC_2 ó U_2C_3 porque en la mezcla para la carburación se necesitarían concentraciones de metano más altas que las que se pueden formar a partir de UC_2 a temperatura de tratamiento. Este aspecto de la invención es destacable, ya que permite obtener de una manera fácil UC a partir de otros hidrocarburos capaces de producir carbono. Particularmente, si el carburo de uranio es UC_2 ó U_2C_3 ó una mezcla de estos dos, es evidente que al carburar el uranio para formar un monocarburo se alcanza una simplificación notable, puesto que son idénticas la temperatura de carburación del uranio metálico y la de descarburación del UC_2 , y se pueden obtener los carburos de uranio UC_2 y UC_3 carburando el uranio con carbono o con atmósferas no controladas en lo que se refiere a la cantidad de metano.

En este caso, el monocarburo de uranio se puede obtener, en la práctica, de acuerdo con cualquier procedimiento conocido que produzca UC_2 ó UC_2C_3 , en el supuesto de que éste sea seguido por una segunda etapa que es la de la presente



invención, es decir por una fase de tratamiento con atmósfera de hidrógeno pobre en metano o incluso desprovista de éste.

La producción de metano "in situ" mediante reacción del hidrógeno sobre los productos de uranio más carburados, ofrece
5 la ventaja de que el metano obtenido es de una pureza considerable.

Es evidente que las cantidades necesarias de UC_2 ó UC_3 están correlacionadas con las cantidades de uranio que se han de carburar. Estos carburos superiores (portadores de carbono)
10 son reciclados alternando las operaciones de carburación del uranio ó UC con las operaciones de recarburación de dichos carburos superiores con CH_4 . El proceso se realiza en un circuito cerrado. El metano puede introducirse en el dispositivo alimentador en las formas siguientes: A) como metano tomado
15 de una botella; B) producción "in situ" por reacción de hidrógeno sobre carbón; C) producción "in situ" con compuestos capaces de producir carbono.

Las concentraciones de metano en el gas de carburación
 $\frac{p_{CH_4}}{p_{CH_4} + p_{H_2}}$ son iguales o inferiores a las que están en equilibrio
20 con una mezcla de UC - UC_2 , a la misma temperatura.

Dichas concentraciones de equilibrio se han obtenido de acuerdo con la presente invención. Representando gráficamente



las concentraciones $\frac{p_{CH_4}}{p_{H_2} + p_{CH_4}}$ con relación a la temperatura y uniendo los diferentes puntos, se obtiene una línea recta.

A una temperatura de 800°C la composición del gas de equilibrio ($CH_4 + H_2$) es igual a $\frac{p_{CH_4}}{p_{H_2} + p_{CH_4}} = 0,035$; este valor disminuye regularmente cuando aumenta la temperatura, hasta alcanzar un valor de aproximadamente 0,01 a una temperatura de 1000°C.

Todos los puntos por debajo de la citada línea recta representan atmósferas capaces de descarburar, a la correspondiente temperatura, los carburos superiores de uranio para formar monocarburos de uranio (no para formar uranio metálico).

Los puntos situados por encima de dicha línea recta representan atmósferas capaces de carburar UC para formar carburos superiores.

Las principales ventajas del procedimiento, objeto de la presente invención, son las siguientes:

1) Máxima sencillez de la instalación y reducción al mínimo de la manipulación del material. Esta ventaja es particularmente importante en el caso de productos irradiados o de cualquier forma activos desde el punto de vista nuclear.

2) Utilización de la mínima cantidad de gas en un circuito cerrado, con la consiguiente reducción al mínimo de la



introducción de impurezas contenidas en el gas (oxígeno, nitrógeno, agua, etc.).

3) Segura y fácil verificación de la estequiometría del carburo producido, comprobando únicamente la temperatura de carburación y de la composición del gas de carburación.

En particular, el procedimiento se puede insertar ventajosamente en sucesiones de procesos ("flow-sheets") en que el uranio deba transformarse en UC.

Concretamente, este es el caso del uranio en forma metálica y de sus aleaciones de bajo punto de fusión y de esquemas de procesos como, por ejemplo, los electrolíticos, que están constituidos por un cátodo líquido, en transporte de sal, aglutinación de haluro o similares, siendo el producto final siempre el UC, como se ha dicho.

El procedimiento según la invención se puede también realizar como se ha indicado, empleando metano tomado de una botella, pero en este caso no es posible obtener la facilidad de operación que se encuentra en los precitados casos que comprenden la producción de metano "in situ".

Por este motivo se ha descrito primero la posibilidad de utilizar la reacción entre hidrógeno y los carburos superiores de uranio. Otra posibilidad es la que, con el mismo objeto, se



refiere a la reacción de hidrógeno y carbono. En este segundo caso las temperaturas de la reacción de metanación son generalmente más elevadas que las de carburación (a diferencia del primer caso, donde se utilizaron las mismas temperaturas para
5 ambas reacciones).

La concentración de $\text{CH}_4 \left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2}} \right)$ en equilibrio con C depende de la temperatura. Por ello es posible elegir una temperatura en el reactor que contiene carbón, que produzca una mezcla adecuada H_2/CH_4 . Una composición idónea será la que
10 presente una relación $\text{CH}_4/\text{CH}_2 + \text{H}_2$ igual o menor que la que está en equilibrio con $\text{UC} - \text{UC}_2$ a la temperatura elegida para carburar el uranio metálico.

En la Fig. 2 se ilustra un aparato apropiado para efectuar un tal tratamiento.

15 En la instalación ilustrada en esta Fig. 2, el conducto metálico 5 representa el reactor, cerrado en un extremo y prolongado en el otro extremo hasta una cámara de condensación 13. Este extremo del tubo está provisto de un sistema de cierre hermético al gas 14.

20 El conjunto está alojado en una caja de manipulación 9 con guantes 15 de tal forma que la apertura del reactor y la inyección y descarga de los materiales se pueden llevar a cabo



en una atmósfera controlada (hidrógeno seco). También se puede hacer el vacío en el reactor, así como llenarlo con el gas (H_2) de la botella 12.

Por fuera de la caja de manipulación 9, el tubo reactor 5 está introducido en dos hornos eléctricos de resistencia 16-17. Los dos pares termoeléctricos 3-4 permiten comprobar independientemente las temperaturas de las dos zonas del reactor (que contienen, respectivamente, uranio y carbón).

Una funda de alúmina 6 protege las paredes calientes del reactor de la corrosión de los vapores metálicos (Zn - Mg - Cd, etc.) que se pueden producir durante la carburación de las aleaciones de uranio y que se condensan en la cámara de condensación apropiada 13.

El número de referencia 10 representa el sistema constituido por una doble puerta (cámara de cierre, conocida por los entendidos en la materia bajo el nombre de "SAS"), apto para efectuar la inyección y la descarga del material.

La forma de realizar la carburación, de acuerdo con la invención, es la siguiente:

Se supone que en el conjunto del reactor y de la "caja de manipulación con guantes" haya solamente hidrógeno (habiendo sido lavado con hidrógeno). El operario, representado por



los guantes 15, introduce manualmente el pequeño recipiente 7 que contiene carbón puro finamente dividido (por ejemplo, carbón obtenido mediante el cracking del metano). En este momento, una vez cerrada la brida 14, se hace el vacío en el reactor 5 por medio de la bomba de vacío 11 y se calienta el horno 16 en el que está alojado el carbón. (Los números de referencia 1 y 2 indican el material aislante que forma parte del horno).

Esta operación (vacío y subsiguiente calentamiento) continúa durante un tiempo suficiente para desgasificar completamente el carbón.

Se deja enfriar el reactor y se introduce hidrógeno en el mismo para permitir su apertura. Para ello se abre la brida 14 y se introduce manualmente el pequeño recipiente 8 que contiene uranio metálico o aleación de uranio que deba carburarse. Antes de cerrar la brida 14 se calienta el reactor y se efectúa el cierre.

La temperatura de la zona 7, controlada mediante el termopar 3, se aumenta hasta aproximadamente 1200°C. La concentración de equilibrio de $\text{CH}_4/\text{CH}_4 + \text{H}_2$ a esta temperatura es de aproximadamente 3,5 %.

La temperatura de funcionamiento del horno que contiene



el carbón se elige de modo que se obtenga una concentración de CH_4 no superior a la que corresponde al equilibrio $\text{UC} - \text{UC}_2 - \text{CH}_4$ para la temperatura de 820°C escogida para la reacción de carburación. La duración del tratamiento se establece empíricamente y depende de las temperaturas elegidas.

El uranio, una vez carburado, es descargado a través de la doble puerta 10.

A título de ilustración de la presente invención, se indican los siguientes ejemplos no limitativos:

10 Ejemplo 1

Reacción de carburación de uranio metálico con metano producido "in situ", partiendo de hidrógeno y carbono.

En el pequeño recipiente 7 se disponen 30 gr de carbón finamente dividido (carbón de cracking). Después de un lavado y de una desgasificación a 1000°C en el vacío, se introduce el pequeño recipiente 8 que contiene 1,95 gr de uranio metálico (virutas). La temperatura se aumenta lentamente a unos 200°C , aproximadamente.

El hidrógeno hidrogena al uranio. La temperatura es aumentada a 500°C para deshidrogenar el uranio.

A continuación la temperatura en el reactor de carburación alcanza los $820^\circ \pm 5^\circ\text{C}$, y en el reactor de metanación



los $1200^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Al cabo de 26 horas se extrae la muestra. El análisis mediante rayos X da los siguientes resultados: UC 98 %, UO_2 2 %.

5 El análisis de C_{total} da: $C_{\text{total}} = 4,63 \%$.

Ejemplo 2

La carburación de uranio metálico con metano obtenido mediante la reducción de los carburos de uranio superiores (C 4,8 % en peso), se efectúa en un circuito cerrado con hor-
10 no eléctrico de resistencia y tubo de alúmina.

En dos depósitos de alúmina superpuestos se introducen, respectivamente, uranio metálico y carburo de uranio (con la fórmula $\text{UC}_{1,46}$).

Peso de $\text{UC}_{1,51} = 42,95$ gr.

15 Peso de uranio metálico = 1,1 gr.

El circuito se lava con hidrógeno hasta la expulsión del aire. A continuación se hidrogena el uranio metálico (a 220°C) y se deshidrogena con el fin de obtenerlo en forma de un polvo muy fino. El gasómetro intercalado en el circuito se llena
20 con 2250 cc. de hidrógeno y la carburación se realiza a 840°C durante 18 horas.

El análisis con rayos X indica que el uranio introducido



en forma metálica consiste ahora prácticamente todo en UC,
con vestigios de óxido de uranio.

El análisis de carbono total efectuado del monocarburo
de uranio da $C_{\text{total}} = 4,75 \%$ en peso.

5 Ejemplo 3

La carburación de uranio metálico con metano, obtenido
mediante la reducción de carburos de uranio superiores
($C_{\text{total}} = 4,8 \%$), se efectúa en un circuito cerrado con horno
eléctrico de resistencia y tubo de alúmina.

10 En dos depósitos de alúmina superpuestos se introducen
uranio metálico (2,52 gr) y carburo de uranio de la fórmula
UC_{1,49}. El circuito se lava con hidrógeno hasta la expulsión
del aire (comprobación de las cabezas de termoconductividad).
Luego se hidrogena el uranio metálico (a 240°C), y se deshi-
15 drogena para obtenerlo en forma de un polvo muy fino. El gasó-
metro intercalado en el circuito cerrado se llena con 2800 cc.
de H₂ y se carbura a 1000°C durante un espacio de 6 horas.

Al efectuarse el análisis por medio de rayos X, éste in-
dica que la muestra de uranio introducida en forma metálica
20 consiste prácticamente toda ella en UC con vestigios de óxido
de uranio.

El análisis de carbono total efectuado del monocarburo



de uranio da el valor $C_{total} = 4,82 \%$.

Aunque la presente invención ha sido descrita con referencia a una forma de realización particular ilustrada en los dibujos, el concepto inventivo es susceptible de ser aplicado
5 a muchas otras formas de realización.

Además, sin apartarse del marco de la invención, se podrán efectuar en la misma muchas variaciones, todas las cuales quedan comprendidas en los conceptos principales arriba mencionados.

N O T A:



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en las Solicitudes de Patentes Nos. 11927 A/68 y 11928 A/68, depositadas ambas en Italia en 24 de Enero de 1968, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la formación de carburos a partir de uranio metálico y del uranio contenido en aleaciones de bajo punto de fusión, particularmente para obtener monocarburo de uranio, caracterizado por la reacción de hidrógeno sobre un carburo superior, capaz de desprender metano, preferentemente un carburo de uranio escogido entre U_2C_3 , UC_2 y similares, o carbono, para obtener una mezcla gaseosa de hidrógeno y metano que se usa para la carburación directa de uranio metálico, en un circuito cerrado.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracte-



rizado porque la composición del gas carburante es ajustada por medio del control de la temperatura del horno que contiene el carbono (productor de metano).

3^a.- Procedimiento para la formación de carburos a partir de uranio metálico y del uranio contenido en aleaciones de bajo punto de fusión, particularmente para obtener monocarburo de uranio con exclusión de los productos más carburados, caracterizado porque se hace pasar una corriente de hidrógeno en circuito cerrado a temperaturas comprendidas entre 700°C y 1050°C, sobre un carburo de uranio de fórmula UC_2 ó U_2C_3 , formando de esta manera metano, y utilizando luego la mezcla de hidrógeno y metano así obtenida, a la misma temperatura de la reacción de metanación, para carburar al uranio metálico, siendo constantemente reciclado el carburo superior después de haber sido carburado de nuevo con CH_4 .

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por utilizarse una mezcla gaseosa de una composición igual o inferior a la de equilibrio para el sistema $UC - UC_2 - CH_4$ a la temperatura de carburación, variando dichos valores de equilibrio a una cierta temperatura al variar la presión total a que se opera.

5^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE CARBUROS A PARTIR

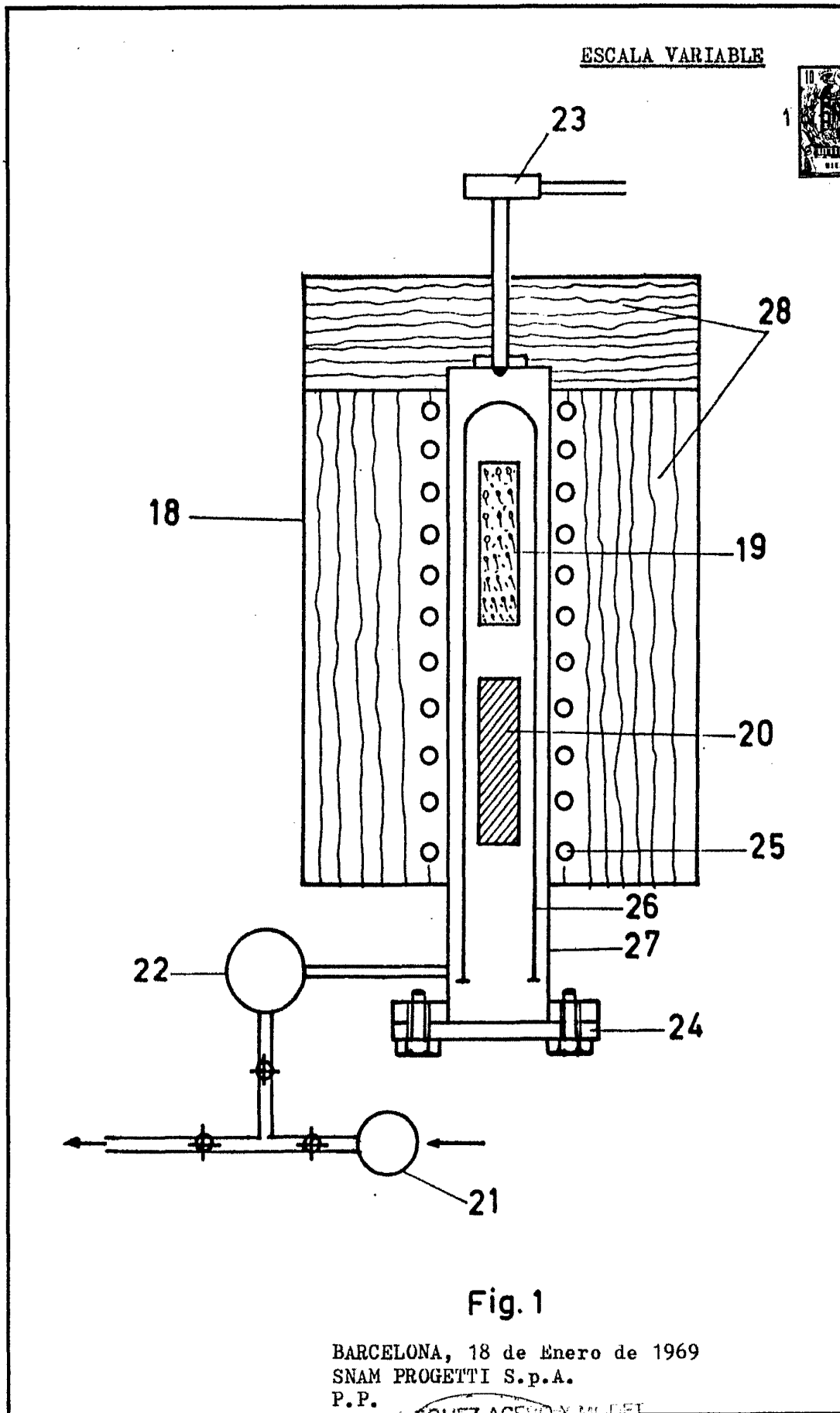


DE URANIO METALICO Y DEL URANIO CONTENIDO EN ALEACIONES DE
BAJO PUNTO DE FUSION,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memo-
ria que consta de diecisiete hojas mecanografiadas por una
5 sola cara y de dos láminas de dibujos.

BARCELONA, 18 de Enero de 1969.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
p. Firmado W. Stahel Stenar



ESCALA VARIABLE

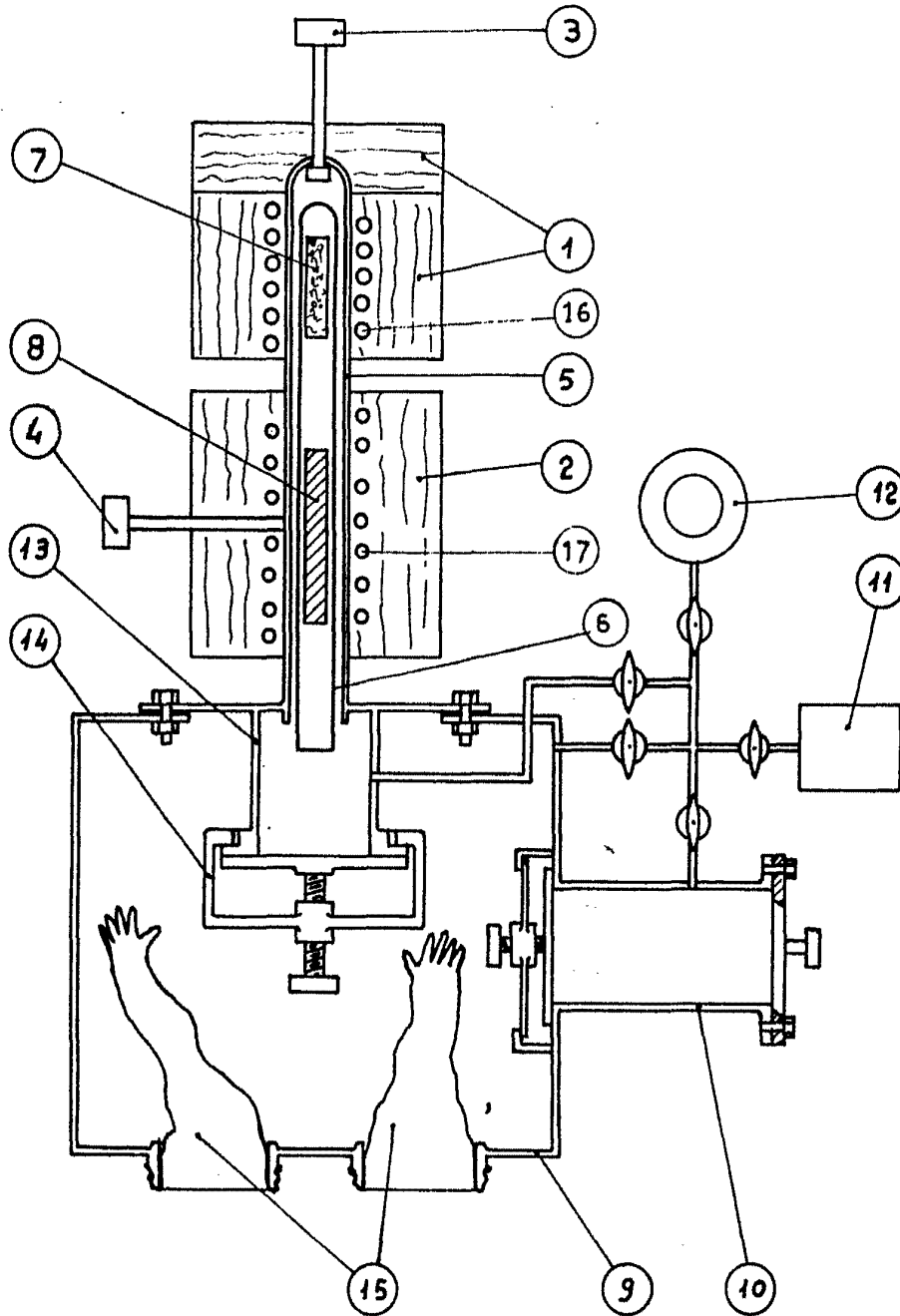


Fig. 2

BARCELONA, 18 de Enero de 1969
SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P. J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ

P. p. firmado W. Söhnel-Slener