

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Patent nr. 124248

Int. Cl. C 01 b 31/30 Kl. 12i-31/30

Patentsøknad nr.	261/69	Inngitt	23.1.1969
Løpedag	-		
Søknaden alment tilgjengelig fra			25.7.1969
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt			27.3.1972
Patent meddelt	6.7.1972		
Prioritet begjært fra:	24.1.1968 Italia, nr. 11927 A/68, 11928 A/68		

Snam Progetti S.p.A.,
Corso Venezia, 16, Milano, Italia.

Oppfinnere: Gioacchino Dolci, Via 24 Maggio, 6, Pisa og
Giorgio Morselli, Via Indipendenza, 71,
Livorno, Italia.

Fullmektig: Siv.ing. Audun Kristensen.

Frengangsmåte for fremstilling av
rent uranmonokarbid.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av rent uranmonokarbid ved karburering av metallisk uran til uranmonokarbid ved innvirkning av metan, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at hydrogen bringes til omsetning med enten et høyere urankarbid som er i stand til å gi metan, fortrinnsvis UC_2 eller U_2C_3 , eller karbon under oppnåelse av en gassformig blanding av hydrogen og metan som anvendes for direkte karburering av det metalliske uran i en lukket krets.

124248

Andre trekk ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Fremgangsmåten er basert på bruken av gassformige karbureringsblandinger av $H_2 + CH_4$ med en bestemt sammensetning for hver karbureringstemperatur.

Fra US patentskrift nr. 2.580.349 er det kjent å fremstille uranmonokarbid ved å omsette metallisk uran med en stökiometrisk mengde metan, ved en temperatur på omkring $900^{\circ}C$. Ved innføring av stökiometriske mengder metan er det meget vanskelig å oppnå uranmonokarbid alene, idet det i praksis alltid samtidig vil dannes høyere karbider. Denne metode er derfor lite egnet for fremstilling av et rent uranmonokarbid.

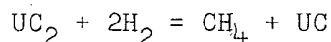
Fra tysk Auslegeschrift nr. 1.219.005 er det i motsetning til det som er kjent fra det ovennevnte patentskrift kjent å benytte tilførsel av bare hydrogen for å dekarburere høyere karbider, under samtidig dannelse av metan. Det foreskrives imidlertid ingen bestemt regulering av blandingsforholdet mellom metan og H_2 . Ved å benytte bare H_2 oppstår også en annen fare, nemlig at reduksjonen foregår helt til metallisk uran eller uran-hydrid, som vil medføre ytterligere omkostninger for igjen å overføre metallet eller hydridet til urankarbid.

Den nevnte sammensetning av $CH_4 + H_2$ er istand til å karburere metallisk uran til uranmonokarbid, men ikke istand til å danne høyere karbider (U_2C_3 og UC_2) ved en gitt temperatur, tilsvarende den sammensetning som ved den samme temperatur gir likevekt med hydrogen i nærvær av en blanding av $UC + U_2C_3$ eller UC_2 . Under disse betingelser er det tydeligvis tilstrekkelig at det i karbureringsreaktoren for metallisk uran er tilstede H_2 og høyere urankarbider, fordi, hva temperaturen enn måtte være, likevektsatmosfæren vil være karburerende for metallisk uran, men ute av stand til å karburere UC til høyere karbider. Denne antakelse er blitt eksperimentelt fastslått. Det er faktisk bevist at det er mulig å karburere uran i en lukket krets ved å la metan dannes i tilstrekkelige konsentrasjoner ved å omsette hydrogen med forbindelser som er istand til å gi fra seg karbon.

124248

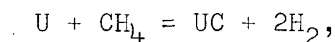
Fremgangsmåten utføres derfor i en lukket krets med en innretning av den type som vist i fig. 1, hvor 18 representerer en ovn, 19 representerer en beholder for UC_2 , 20 en beholder for uran, 24 et tett reaktorlokk, 25 en oppvarmningsmotstand, 26 en aluminiumoksydplate for beskyttelse av reaktoren mot metall-damper, 27 en kondensasjonssone for metalledamper, 28 et isolasjonsmaterial, 21 en hydrogenbeholder, 22 en gassmåler og 23 et termoelement for temperaturkontroll.

Hydrogen reagerer i henhold til ligningen



under dannelselse av metan opp til likevektsskonsentrasjon for driftstemperaturen.

Denne konsentrasjon av metan som er høyere enn den som tilsvarer ligningen



er derfor istand til å karburere metallisk uran til uranmonokarbid, men kan ikke fortsette karbureringsreaksjonen opp til UC_2 eller U_2C_3 fordi det i karbureringsblandingen ville kreves metan-konsentrasjoner høyere enn dem som kan dannes fra UC_2 ved driftstemperaturen. Denne side av oppfinnelsen er verdt å legge merke til da den på en lettvint måte muliggjør oppnåelse av UC fra andre hydrokarboner som er i stand til å gi fra seg karbon. Spesielt hvis urankarbidet er UC_2 eller U_2C_3 eller en blanding av disse to, er det klart at ved karburering av uran til monokarbid er det oppnådd en vesentlig forenkling da karbureringstemperaturen for metallisk uran og for dekarburering av UC_2 er like og urankarbidene UC_2 og UC_3 kan oppnås ved karburering av uranet med karbon eller med atmosfærer som heller ikke er regulert med hensyn til mengden av metan.

I dette tilfelle kan uranmonokarbidet i praksis oppnås i henhold til hvilken som helst kjent prosess som gir UC_2 eller U_2C_3 forutsatt at denne følges av et annet trinn, som tilsvarer trinnet

124248

i foreliggende oppfinnelse, dvs. av et trinn hvor det arbeides med en hydrogenatmosfære med redusert metaninnhold.

Dannelsen av metan "in situ" ved omsetningen av hydrogen med ett eller flere karburerte produkter av uran er fordelaktig på grunn av den store renhet av det oppnådde metan.

Det er klart at de nødvendige mengder UC_2 eller UC_3 må bringes i samsvar med uranmengden som skal karbureres. Disse høyere karbider (bærere av karbon) recykleres ved å alternere karbureringsoperasjonene av uran eller UC med rekarbureringsoperasjonene av de nevnte høyere karbider med CH_4 . Prosessen utføres i en lukket krets, idet metan kan tilføres på følgende måte:

- a) dannelsen "in situ" ved omsetning av hydrogen med karbon eller
- b) dannelsen "in situ" ved forbindelser som er istand til å gi fra seg karbon.

Metankonsentrasjonene $\left(\frac{p_{CH_4}}{p_{CH_4} + p_{H_2}} \right)$ i karbureringsgassen er lik eller lavere enn konsentrasjonene som er i likevekt med en blanding av UC og UC_2 ved den samme temperatur.

Nevnte likevektsskonsentrasjoner er oppnådd ved å avsette konsentrasjonene $\left(\frac{p_{CH_4}}{p_{H_2} + p_{CH_4}} \right)$ mot temperaturen og å trekke en linje mellom de forskjellige punkter, og det oppnås dermed en rett linje.

Ved en temperatur på $800^{\circ}C$ er likevektsgass-sammensetningene

$(CH_4 + H_2)$ lik $\frac{p_{CH_4}}{p_{H_2} + p_{CH_4}} = 0,035$, og denne verdi øker jevnt etter som temperaturen øker inntil den når en verdi av omkring 0,01 ved en temperatur på $1.000^{\circ}C$.

Alle punktene under nevnte rette linje representerer atmosfærer som er istand til å dekarburere ved den tilsvarende temperatur, de høyere karbider av uran til uranmonokarbid (ikke til metallisk uran). Punktene beliggende over den rette linje representerer atmosfære som er istand til å karburere UC til høyere karbider.

124248

Hovedfordelene ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er følgende:

- 1) Det er meget enkelt å håndtere utstyr og material. Denne fordel er spesielt viktig i tilfelle av bestrålte produkter eller på en eller annen måte aktive produkter sett fra et kjernefysisk synspunkt.
- 2) Anvendelse i en lukket krets av en minste mengde gass med derav følgende minsket innføring av forurensninger med innført gass (oksygen), nitrogen, vann osv.
- 3) Sikker og lett styring av stökiometrien av det produserte karbid, som utelukkende skjer ved styring av karburerings-temperaturen og karbureringsgassens sammensetning.

Spesielt kan fremgangsmåten med fordel innføres i prosesser hvori uran skal omdannes til UC.

Spesielt er dette tilfelle for uran i metallform og i dets lavsmeltende legeringer og for prosesser som for eksempel elektrolytiske, hvor det anvendes en flytende katode, ved saltoverføring, halogenavdrivning eller lignende, idet sluttproduktet som før nevnt, alltid vil bli UC.

Av den grunn er muligheten for å anvende omsetningen mellom hydrogen og de høyere karbider av uran blitt beskrevet først. En annen mulighet som har det samme formål, er omsetningen mellom hydrogen og karbon. I dette andre tilfelle er temperaturen ved metandannelsesreaksjonen generelt høyere enn ved karbureringen (i motsetning til det første tilfelle hvor det for begge reaksjoner blir anvendt den samme temperatur).

Konsentrasjonen av CH_4 $\left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2}} \right)$ i likevekt med C avhenger av temperaturen. Derfor er det mulig å velge en temperatur i reaktoren, inneholdende karbon, som gir en passende blanding H_2/CH_4 . En passende sammensetning vil være en som har et forhold $\text{CH}_4/\text{CH}_4 + \text{H}_2$ lik eller lavere enn den i likevekt med UC - UC_2 ved

124248

temperaturen valgt for karburering av det metalliske uran.

Et apparat egnet for utførelsen av en slik omsetning er vist i figur 2.

Under henvisning til utstyret vist i fig. 2, representerer metallrøret 5 reaktoren som er lukket i en ende, og hvis andre ende strekker seg til et kondensasjonskammer 13. Denne del av røret medfører et hermetisk lukket system for gassen 14.

Det hele er innført i en "hanskekasse" 15 på en slik måte at åpning av reaktoren og innføring og fjerning av materialer fra den kan utføres i en styrt atmosfære (tørr hydrogenn). Det er også mulig å tilveiebringe vakuum i reaktoren såvel som å fylle den med gass (H_2) fra beholderen 12.

På utsiden av hanskekassen 9 er reaktorrrøret 3 innført i de to motstandsovnene 16, 17. De to termoelementer 3, 4 muliggjør uavhengig styring av temperaturene i de to reaktorsoner (den som inneholder uran, og den som inneholder karbon).

En aluminiumoksydplate 6 beskytter de varme reaktorvegger mot angrep fra metalledamper som utvikles (Zn, Mg, Cd osv.) under karbureringen av uranlegeringer og som vil kondensere i det dertil egnede kondensasjonskammer 13. Henvisningstallet 10 representerer systemet som har en dobbeltdør (slusekammer som av fagfolk er kjent under betegnelsen "SAS"), hvilket muliggjør innføring og fjerning av materialet.

Fremgangsmåten for karburering i henhold til oppfinnelsen er som følger:

Det forutsettes at det i hele reaktoren og hanskekassen bare er hydrogen tilstede (idet disse er blitt spyllt med hydrogen). Operatøren 15 innfører manuelt skipet 7 inneholdende findelt rent karbon (f.eks. karbon oppnådd ved krakking av metan). Så snart lukkeinnretningen 14 er stengt, tilveiebringes vakuum i reaktoren 5 ved hjelp av vakuumpumpen 11, og ovnen 16, hvor karbonet er

124248

plassert oppvarmes (henvisningstallene 1 og 2 betegner isolasjonsmaterial som utgjør en del av ovnen).

Denne operasjon (vakuüm og etterfølgende oppvarming) fortsetter i et tidsrom tilstrekkelig til fullstendig å avgasse karbonet.

Reaktoren avkjøles deretter og hydrogen innføres for å muliggjøre åpning av reaktoren. Deretter åpnes lukkeinnretningen 14 og skipet 8 inneholdende metallisk uran eller uranlegering som skal karbureres, innføres manuelt. Før stenging av lukkeinnretningen 14 oppvarmes reaktoren, hvorefter den stenges.

Temperaturen i området 7 som reguleres ved hjelp av termoelementet 3, bringes til ca. 1.200°C . Likevektsskonsentrasjonen av $\text{CH}_4/\text{CH}_4+\text{H}_2$ ved denne temperatur er ca. 3,5%.

Driftstemperaturen for ovnen som inneholder karbon, velges slik at det oppnås en konsentrasjon av CH_4 ikke høyere enn den konsentrasjon som svarer til likevekten $\text{UC} - \text{UC}_2 - \text{CH}_4$ for den temperatur på 820°C som er valgt for karbureringsreaksjonen. Operasjonens varighet fastsettes empirisk og avhenger av de valgte temperaturer. Så snart uranet er karburert, fjernes det gjennom dobbeltdøren 10.

Eksempel 1.

Karburering av metallisk uran med metan dannet "in situ" fra hydrogen og karbon.

80 g findelt karbon (krakkingkarbon) ble innført med skipet 7. Etter å ha spylt med hydrogen og avgasset ved 1.000°C , innførtes skipet 8 inneholdende 1,95 g metallisk uran (spon). Temperaturen ble langsomt bragt opp til 200°C .

Hydrogenet danner uranmydrid. Temperaturen ble bragt til 500°C for å dehydrogenere uranet.

Detter ble karbureringsreaktoren bragt til en temperatur på

124248

820 $\pm$ 5°C og metaniseringsreaktoren til 1.200 $\pm$ 5°C.

Prøven ble fjernet etter 26 timer. Röntgenanalyse viste følgende resultater: UC 98 vektprosent og UO₂ 2 vektprosent.

Analyse av C_{total} ga : C_{total} = 4,63 vektprosent.

Eksempel 2.

Karburering av metallisk uran med metan oppnådd ved reduksjon av høyere urankarbider (C=4,8 vektprosent) ble utført i en lukket krets med motstandsovn og rør av aluminiumoksyd.

Metallisk uran og urankarbid (med formelen UC_{1,46}) ble innført i to ovenpå hverandre anbragte aluminiumoksydbeholdere.

Vekten av UC_{1,46} var 42,95 g og metallisk uran 1,1 g.

Kretsen ble spylt med hydrogen til fjerning av all luft. Deretter ble det metalliske uran hydrogenert (ved 200°C) og dehydrogenert for å bringe metallet over til findelt pulver. Gassometeret ble fylt med 2250 ml hydrogen innkoblet i kretsen og karbureringsoperasjonen ble utført ved 840°C i 18 timer.

Uranet innført som metall var nå praktisk talt fullstendig overført til UC med spor av uranoksyd, hvilket ble påvist ved röntgenanalyse.

Analysen av totalt karbon i urankarbidet viste C_{total} = 4,75 vektprosent.

Eksempel 3.

Karburering av metallisk uran med metan oppnådd ved reduksjon av høyere karbider av uran (C_{total} = 4,8 vektprosent) ble utført i en lukket krets med en motstandsovn og rør av aluminiumoksyd. Metallisk uran (2,52 g) og urankarbid med formelen UC_{1,49} ble fylt i to ovenpå hverandre anbragte aluminiumoksydbeholdere. Kretsen ble spylt med hydrogen for tilnærmet fullstendig fjerning

124248

av luft (kontrollert ved hjelp av varmeledningsevnen). Deretter ble uranmetallet hydrogenert (240°C) og dehydrogenert for å bringe det over i form av et findelt pulver.

Gassometeret fylt med 2.800 ml H_2 ble innkoblet i kretsen og karbureringen foretatt ved 1.000°C i 6 timer.

Röntgenanalyse viste at det innførte metalliske uran praktisk talt var fullstendig overført til UC med spor av uranoksyd.

Analysen av totalt karbon ga verdien 4,28 vektprosent.

PATENTKRAV.

1. Fremgangsmåte for fremstilling av rent uranmonokarbid ved karburering av metallisk uran til uranmonokarbid ved innvirkning av metan, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrogen bringes til omsetning med enten et høyere urankarbid som er i stand til å gi metan, fortrinnsvis UC_2 eller U_2C_3 , eller karbon under oppnåelse av en gassformig blanding av hydrogen og metan som anvendes for direkte karburering av det metalliske uran i en lukket krets.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at sammensetningen av karbureringsgassen på i og for seg kjent måte reguleres ved å styre temperaturen i ovnen som inneholder karbon (metanfremstilleren).

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at en strøm av hydrogen i en lukket krets ved temperaturer mellom 700°C og 1.050°C føres over UC_2 eller U_2C_3 , og at den derved oppnådde blanding av metan og hydrogen ved den samme temperatur som under metanfremstillingen anvendes for å karburere det metalliske uran.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en gassblanding som har en sammensetning lik eller lavere enn den for likevekten av systemet $\text{UC} - \text{UC}_2 - \text{CH}_4$ ved den samme karbureringstemperatur.

Anførte publikasjoner:

Tysk utl. skrift nr. 1.219.005
U.S. patent nr. 2.580.349

124248

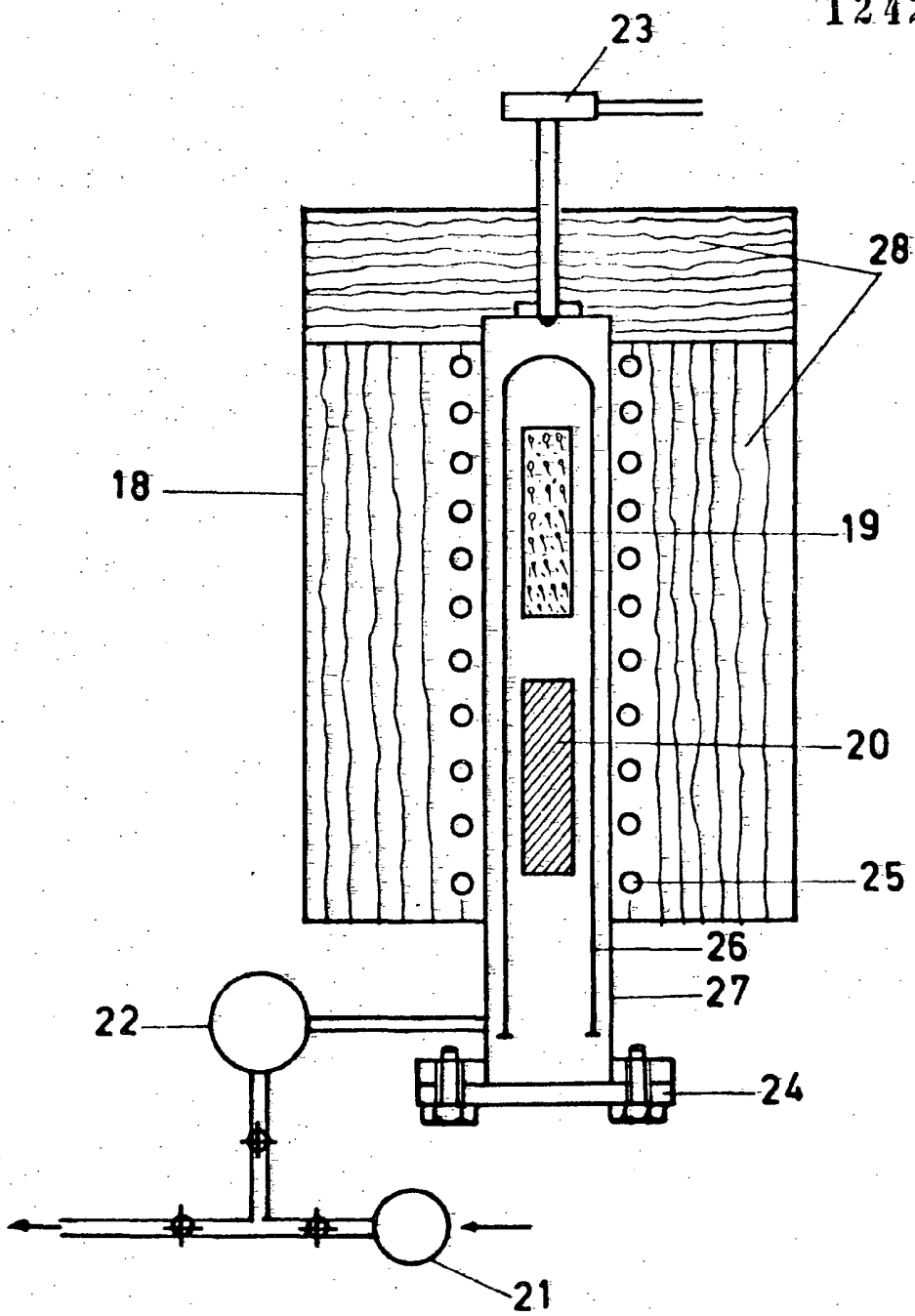


Fig. 1

124248

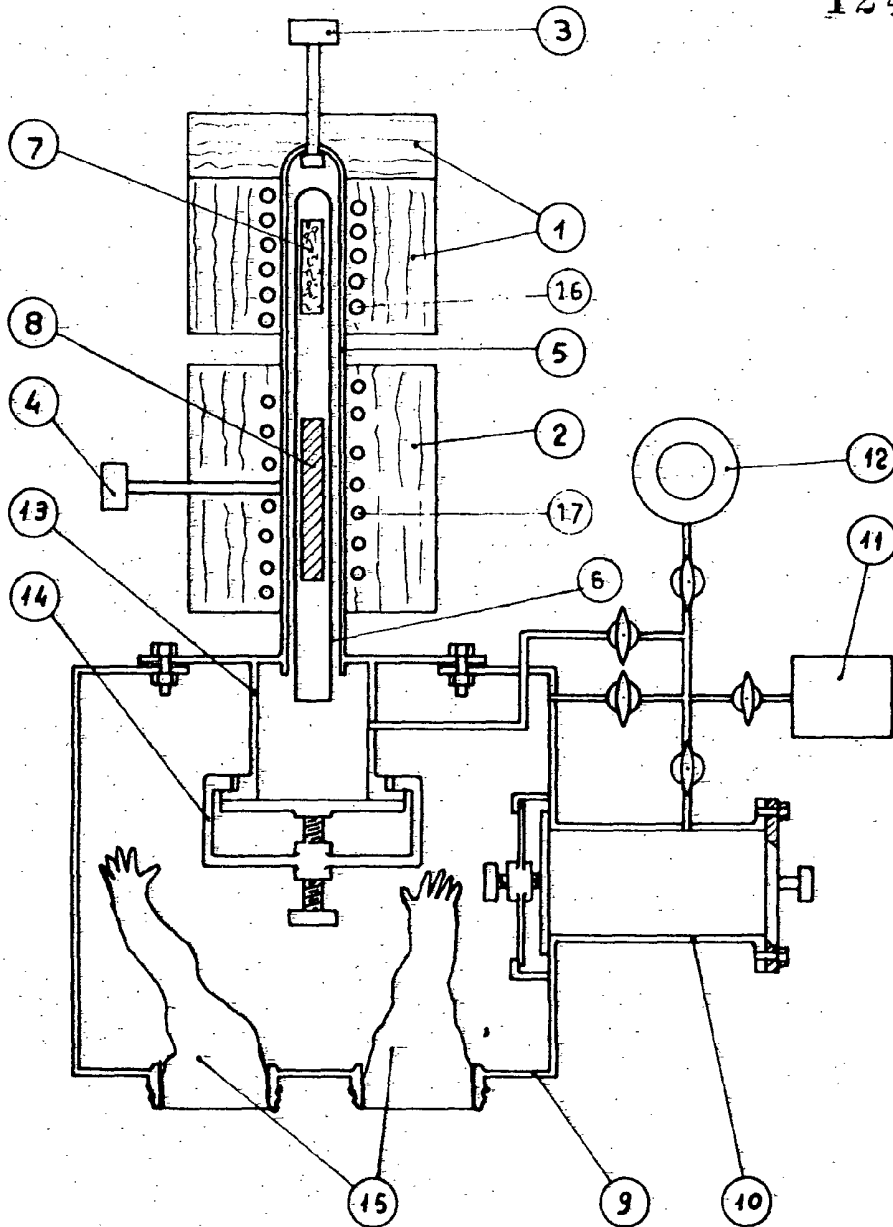


Fig. 2