



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 23.01.1969 (P. 131333)

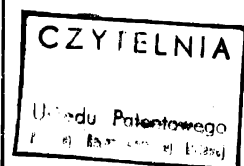
Pierwszeństwo: 24.01.1968 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 12i, 31/30

MKP C01b 31/30



Twórcy wynalazku: Gioacchino Dolci, Giorgio Morselli

Uprawniony z patentu: Snam Progetti S.p.A. Mediolan (Włochy)

Sposób nawęglania metalicznego uranu do jednowęglika uranu

Przedmiotem wynalazku jest sposób nawęglania metalicznego uranu do jednowęglika uranu wolnego od domieszek wyższych węglików takich jak U_2C_3 i UC_2 .

Znany z niemieckiego opisu patentowego nr 1208297 sposób wytwarzania jednowęglika uranu z metalicznego uranu polega na poddaniu reakcji dokładnie rozdrobnionego uranu ogrzanego do temperatury $700-900^\circ$ z gazowymi węglowodorami np. metanem w atmosferze gazu obojętnego. Inny znany sposób wytwarzania jednowęglika uranu według niemieckiego opisu patentowego nr 1219005 polega na działaniu wodorem na wyższe węgliki uranu.

Żaden ze znanych sposobów nie zabezpiecza odpowiedniej czystości wytworzonego produktu, zwłaszcza takiej, która jest wymagana przez przemysł nuklearny. Zanieczyszczony węgiel uranu nie nadaje się do zastosowania jako paliwo w reaktorach pracujących w wysokiej temperaturze.

Wynalazek ma na celu usunięcie niedogodności znanych procesów i wskazanie nowego sposobu wytwarzania węglika uranu, który dawałby produkt o odpowiedniej czystości.

Sposób według wynalazku polega na poddaniu reakcji uranu metalicznego z mieszaniną gazową metanu i wodoru ($CH_4 + H_2$) w odpowiedniej temperaturze. Mieszanina gazowa metanu z wodorem poddawana reakcji z uranem powoduje wytworzenie węglika uranu, a nie powoduje wytworzenia wyższych węglików w tej temperaturze.

Stwierdzono, że niezbędna do przeprowadzenia reakcji nawęglania uranu mieszanina gazowa metanu i wodoru może być wytworzona przez bezpośrednie zmieszanie gazów, bądź też wytworzona in situ z wykorzystaniem reakcji redukcji węgla wodorem, lub wyższych węglików uranu wodorem. Przypuszczano, że stężenie mieszaniny wodoru i metanu odpowiadające stanowi równowagi reakcji wodoru z wyższymi węglnikami uranu w odpowiedniej temperaturze będzie takie, iż mieszanina ta będzie reagowała z metalicznym uranem z wytworzeniem jednowęglika uranu, przy czym wyższe węgliki uranu nie będą się tworzyć. Przypuszczenie to potwierdzono doświadczalnie. Stwierdzono, że metaliczny uran można przeprowadzić w jednowęglik uranu poddając go działaniu mieszaniny gazowej ($CH_4 + H_2$) w układzie zamkniętym, przy czym mieszaninę tę wytwarza się działając wodorem na wyższe węgliki uranu i kierując wytworzoną mieszaniną gazową do nawęglania.

Reakcja wodoru z wyższymi węglkami uranu przebiega według schematu: $UC_2 + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + UC$. Ilość powstającego w reakcji metanu wzrasta, aż do momentu ustalenia się stanu równowagi reakcji właściwego dla temperatury prowadzenia procesu.

Odpowiadające stanowi równowagi stężenie metanu w mieszaninie gazowej jest wyższe, niż wynika z równowagi reakcji $U + CH_4 \rightleftharpoons UC + 2H_2$ i dlatego reakcja nawęglania przebiega w kierunku wytwarzania węglika uranu, a równocześnie stężenie metanu w reagującej mieszaninie gazowej jest zbyt małe, aby reakcja nawęglania przebiegała w kierunku tworzenia wyższych węglików uranu. Jako surowiec umożliwiający wytworzenie metanu in situ można stosować nie tylko węgliki uranu, lecz również inne źródła węgla jak np. węgiel w postaci koksu. W przypadku stosowania jako surowca do wytworzenia metanu węglików uranu U_2C_3 i UC_2 proces ulega szczególnemu uproszczeniu, ponieważ temperatura nawęglania metalicznego uranu i odwęglania UC_2 jest taka sama, a węgliki uranu U_2C_3 i UC_2 można wytworzyć przez poddanie reakcji uranu z węglem lub metanem. Przy zastosowaniu jako surowca do wytwarzania metanu wyższych węglików uranu wytwarza się znany sposobem U_2C_3 i UC_2 , po czym przeprowadza się drugą operację sposobem według wynalazku, w której z tych węglików za pomocą wodoru wydziela się metan. Mieszaninę metanu z wodorem, wytworzoną na drodze redukcji poddaje się następnie reakcji, z metalicznym uranem przeprowadzając uran metaliczny w jednowęglík uranu. W przypadku wytwarzania metanu z wodoru i węgla temperatura reakcji wytwarzania metanu jest wyższa od temperatury nawęglania w odróżnieniu od pierwszego sposobu, w którym zarówno reakcje wytwarzania metanu jak i nawęglania prowadzi się w tej samej temperaturze. Stężenia CH_4 i $\frac{p_{CH_4}}{p_{CH_4} + p_{H_2}}$ w równowadze z węglem zależy od temperatury. W związku z tym w strefie reaktora zawierającej węgiel można ustalić temperaturę, w której otrzymuje się odpowiednią mieszaninę $H_2 + CH_4$. Oczywiście potrzebna ilość UC_2 lub UC_3 jest skorelowana z ilością uranu, który przeprowadza się w węglík. Podane wyższe węgliki (nośniki węgla) po przeprowadzeniu procesu nawęglania uranu do UC, zawraca się do procesu przez ponowne nawęglanie do wyższych węglików za pomocą CH_4 . Proces prowadzi się w układzie zamkniętym. Metan można wprowadzić do procesu w postaci metanu z butli, metanu wytworzonego in situ przez reakcję wodoru z węglem, lub metanu wytworzonego in situ ze związków wydzielających węgiel.

Wytwarzanie metanu in situ przez reakcję wodoru z wyższymi węglkami uranu ma tę zaletę, że otrzymany metan wykazuje doskonałą czystość. Ze względu na wspomnianą zaletę sposobu wytwarzania metanu in situ badano starannie równowagę reakcji $UC_2 + 2H_2 \rightleftharpoons UC + CH_4$ w zależności od temperatury. Wyniki oznaczeń przedstawiono wykresem na fig. 3 wyrażając stężenie mieszaniny gazowej w stanie równowagi stosunkiem ciśnień cząstkowych $\frac{p_{CH_4}}{p_{CH_4} + p_{H_2}}$ jako funkcję temperatury. Dla wygody stężenie to wyrażono w procentach.

W temperaturze 800° $\frac{p_{CH_4}}{p_{CH_4} + p_{H_2}} = 0,035$. Wartość ta obniża się regularnie i prostoliniowo ze wzrostem temperatury osiągając wartość 0,01 w temperaturze 1000° .

We wszystkich punktach leżących poniżej prostej określającej stężenie mieszaniny gazowej odpowiadającej stanowi równowagi omawianej reakcji istnieje układ gazowy odwęglający w danej temperaturze wyższe węgliki uranu do jednowęglika uranu, czyli reakcja przebiega w kierunku na prawo. We wszystkich punktach leżących powyżej tej prostej istnieje układ gazowy nawęglający UC do wyższych węglików, czyli reakcja przebiega w kierunku na lewo.

Zasadnicze zalety sposobu według wynalazku polegają na znacznym uproszczeniu aparatury i redukcji do minimum operacji ręcznych. Zaleta ta jest bardzo ważna w przypadku przerobu produktów radioaktywnych lub szkodliwych z innych przyczyn, pochodzących z przemysłu nuklearnego. Prowadząc proces sposobem według wynalazku stosuje się w zamkniętym obiegu niewielkie ilości gazu w związku z tym redukuje się do minimum zanieczyszczenie wprowadzane z gazem (tlen, azot, woda itp), dzięki czemu otrzymuje się znacznie czystszy węglík uranu, niż którąkolwiek ze znanych metod. Ponadto kontrola składu stechiometrycznego wytwarzanego węglika jest prosta i łatwa, wykonuje się ją jedynie za pomocą regulowania temperatury nawęglania i składu gazu nawęglającego.

Proces przekształcania uranu w UC można korzystnie włączyć do cyklu innych operacji technologicznych, np. otrzymywanie UC można połączyć z cyklem otrzymywania uranu w postaci metalicznej lub jego niskotopliwych stopów, na przykład z procesem otrzymywania uranu przez elektrolizę stopionego haloidku z ciekłą katodą, lub podobnym.

Sposób według wynalazku przeprowadza się w urządzeniu przedstawionym na fig. 1, w którym liczbą 18 oznacza urządzenie nagrzewcze, 19 pojemnik UC_2 , 20 pojemnik uranu, 24 szczelne zamknięcie reaktora, 25

oporowy przewód grzejny, 26 osłonę aluminiową chroniącą reaktor przed parami metalu, 27 strefę kondensacji par metalu, 28 materiał izolacyjny, 21 pojemnik wodoru, 22 gazomierz, 23 termoelement do kontroli temperatury.

Urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku przedstawia fig. 2. Reaktor 5 stanowi rura metalowa zamknięta w jednym końcu, w drugim zaś zakończona komorą kondensacyjną 13, przy czym ten koniec rury zaopatrzony jest w hermetyczny układ do uszczelniania gazu 4, a całość jest umieszczona w obudowie 15, w ten sposób, że otwieranie reaktora i wprowadzanie i odprowadzanie materiału można przeprowadzić w odpowiedniej atmosferze np. suchego wodoru. Można również wytworzyć próżnię w reaktorze, jak też wypełnić go gazem z pojemnika wodoru 12. Ponad obudową 9 wokół rury stanowiącej reaktor umieszczone są dwa oporowe urządzenia nagrzewcze 16, 17. Dwa termoelementy 3, 4 kontrolują niezależnie od siebie temperaturę w dwóch strefach reaktora (strefa zawierająca uran i strefa zawierająca węgiel). Osłona aluminiowa 6 chroni ścianki reaktora przed działaniem par metalu, które mogą zawierać Zn, Mg, Cd itp. w przypadku nawęglania stopów uranu, które winny kondensować w komorze 13. Liczba 10 oznacza układ zamykający w podwójnych drzwiach (właz zwany przez fachowców „SAS”), przez który można wprowadzić i odprowadzić materiał.

Sposobem według wynalazku nawęglanie uranu prowadzi się w urządzeniu przedstawionym na fig. 2. W tym celu po przemyciu reaktora i obudowy wodorem wprowadza się ręcznie pojemnik 7 zawierający miątko rozdrobniony czysty węgiel (na przykład węgiel otrzymany przy krakingu metanu), po czym zamyka się układ uszczelniający 14 i wytwarza w reaktorze 5 próżnię za pomocą pompy próżniowej 11, po czym ogrzewa się strefę reaktora zawierającą węgiel za pomocą spirali 16 (1,2 oznacza izolację urządzenia nagrzewczego). Operacje te – wytwarzanie próżni i ogrzewanie prowadzi się do całkowitego odgazowania węgla. Następnie reaktor chłodzi się i wprowadza wodór w celu umożliwienia otwarcia układu uszczelniającego 14 i wprowadza ręcznie pojemnik 8 zawierający metaliczny uran lub jego stop. Po zamknięciu uszczelnienia 14 reaktor ogrzewa się. Temperaturę w strefie reaktora 7 kontrolowaną za pomocą termoelementu 3 podnosi się do około 1200°C . Stężenie równowagi $\text{CH}_4/\text{CH}_4 + \text{H}_2$ przy tej temperaturze wynosi około 3,5%. Temperaturę procesu w strefie zawierającej węgiel ustala się tak, aby otrzymać stężenie CH_4 nie wyższe od stężenia odpowiadającego równowadze $\text{UC}-\text{UC}_2-\text{CH}_4$ w temperaturze 820°C ustalonej dla reakcji nawęglania. Przebieg procesu ustalono doświadczalnie w zależności od wybranej temperatury. Przereagowany do węglika uran odprowadza się przez podwójne drzwi.

Niżej podano przykłady wykonywania sposobu według wynalazku, które nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. 30 g miątko rozdrobnionego węgla (węgiel z krakingu) wprowadzono do pojemnika 7. Po przemyciu i odgazowaniu w temperaturze 1000°C pod zmniejszonym ciśnieniem wprowadzono pojemnik 8 zawierający 1,95 g uranu metalicznego (wlewki). Temperaturę podniesiono powoli do około 200°C i wprowadzono wodór. Po uwodornieniu uranu temperaturę podniesiono do 500°C w celu odwodornienia uranu, po czym strefę nawęglania reaktora ogrzano do $+820 \pm 5^{\circ}\text{C}$, a strefę do metanowania do $1200^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Próbkę wyjęto po upływie 26 godzin. Analiza za pomocą promieni X dała następujące wyniki: UC 98%, UC_2 2%. Analiza na węgiel całkowity dała wynik C całkowity = 4,63%.

Przykład II. Reakcję nawęglania uranu metalicznego do jednowęglika uranu za pomocą metanu otrzymanego przez redukcję wyższego węglika uranu (C = 4,8% wagowych) przeprowadzono w urządzeniu przedstawionym na fig. 1 zawierającym oporowe urządzenie grzejne 25 i rurę aluminiową 26. Metaliczny uran i mieszaninę węglików uranu (o średnim wzorze $\text{UC}_{1,46}$) wprowadzono w pojemnikach aluminiowych 19, 20 do aluminiowej rury 26. Waga węglików o średnim składzie $\text{UC}_{1,51}$ = 42,95 g, waga uranu metalicznego 1,1 g. Układ przemyto wodorem w celu wyparcia powietrza, następnie uran metaliczny uwodorniono (w temperaturze 220°) i odwodorniono w tej samej temperaturze w celu otrzymania uranu w postaci drobnoziarnistego miątkowego proszku. Gazomierz 22 podłączony do układu wypełniono 2250 cm^3 wodoru i przeprowadzono nawęglanie w temperaturze 840°C w ciągu 18 godzin. Uran wprowadzony w postaci metalu przereagował w tym czasie praktycznie całkowicie do UC zawierającego ślady tlenku uranu. Analiza wykonana promieniami X otrzymanego produktu wykazała zawartość C całkowitego = 4,75% wagowych.

Przykład III. Reakcja metalicznego uranu z metanem otrzymanym przez redukcję wyższych węglików uranu: C całkowity = 4,8%, przeprowadzona w zamkniętym układzie przy stosowaniu oporowego urządzenia grzejnego i rury aluminiowej. Metaliczny uran (2,52 g) i węgiel uranu o wzorze $\text{UC}_{1,49}$ wprowadzono w 2 różnych pojemnikach aluminiowych. Układ przemyto wodorem do wyparcia powietrza. Następnie metaliczny uran uwodorniono (240°) i odwodorniono w tej samej temperaturze w celu otrzymania uranu w postaci drobnoziarnistego proszku. Gazomierz (pojemnik gazu) podłączony do układu wypełniono 2800 cm^3 wodoru i przeprowadzono reakcję nawęglania w temperaturze 1000°C w ciągu 6 godzin. Uran wprowadzony w postaci meta-

licznej przereagował praktycznie całkowicie do UC ze śladami tlenku uranu. Analiza wykonana promieniami na węgiel całkowity dała wynik C całkowity = 4,82% wagowych.

Sposób według wynalazku może być realizowany przy użyciu urządzenia przedstawionego na rysunku. Można go również przeprowadzać w innych urządzeniach, które mogą wykonać fachowcy. W objętym zastrzeżeniami zakresie wynalazku możliwych jest szereg wariantów, które muszą się jednak mieścić w podanej koncepcji ogólnej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nawęglania metalicznego uranu do jednowęglika uranu wolnego od domieszek wyższych węglików uranu polegający na poddaniu reakcji metalicznego uranu z gazem nawęglającym zawierającym metan, z n a m i e n n y t y m, że metaliczny uran poddaje się nawęglaniu w temperaturze 700–1050°C za pomocą mieszaniny metanu i wodoru wytworzonych w tych samych warunkach temperaturowych i w tym samym reaktorze przez przepuszczenie wodoru przez dwuwęgiel uranu lub trójiwęgiel uranu umieszczone poza strefą nawęglania.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że metaliczny uran nawęglają się w temperaturze 700–1050°C za pomocą mieszaniny metanu i wodoru otrzymanej przez przepuszczenie strumienia wodoru przez węgiel umieszczony poza strefą nawęglania uranu, przy czym w strefie uwodorniania węgla utrzymuje się temperaturę co najmniej $800 \pm 5^\circ\text{C}$.

3. Sposób według zastrz. 1–2, z n a m i e n n y t y m, że metaliczny uran poddaje się nawęglaniu mieszaniną gazową o stężeniu równym lub niższym od stężenia równowagi reakcji $\text{UC} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{UC}_2 + 2\text{H}_2$.

4. Sposób według zastrz. 1–3, z n a m i e n n y t y m, że reguluje się skład gazu nawęglającego w ten sposób, że zmienia się temperaturę w strefie uwodorniania węglików uranu lub węgla.

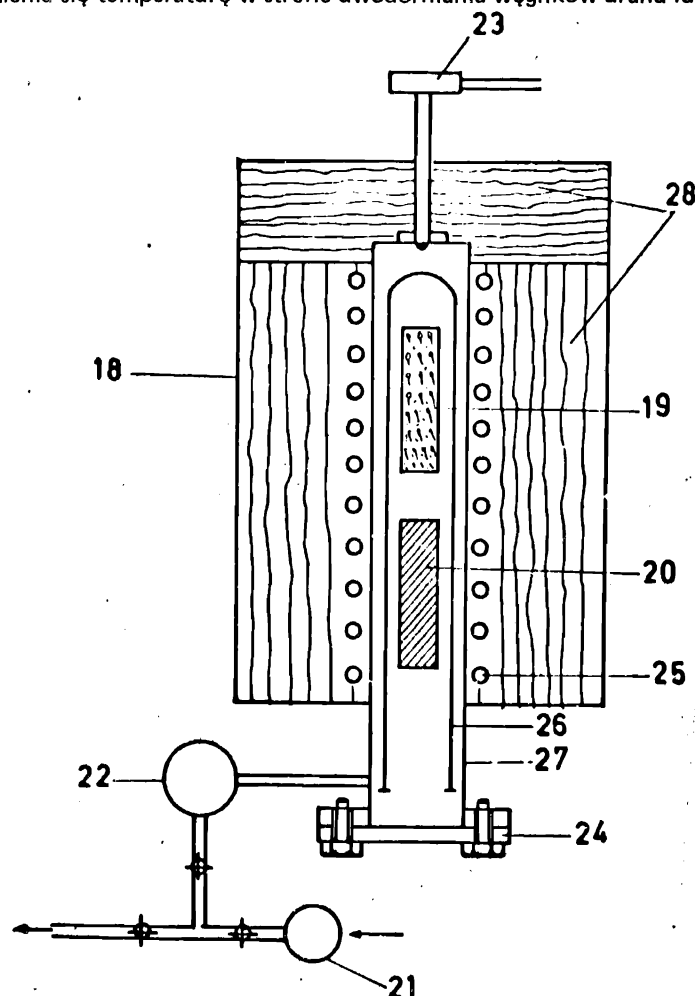


Fig. 1

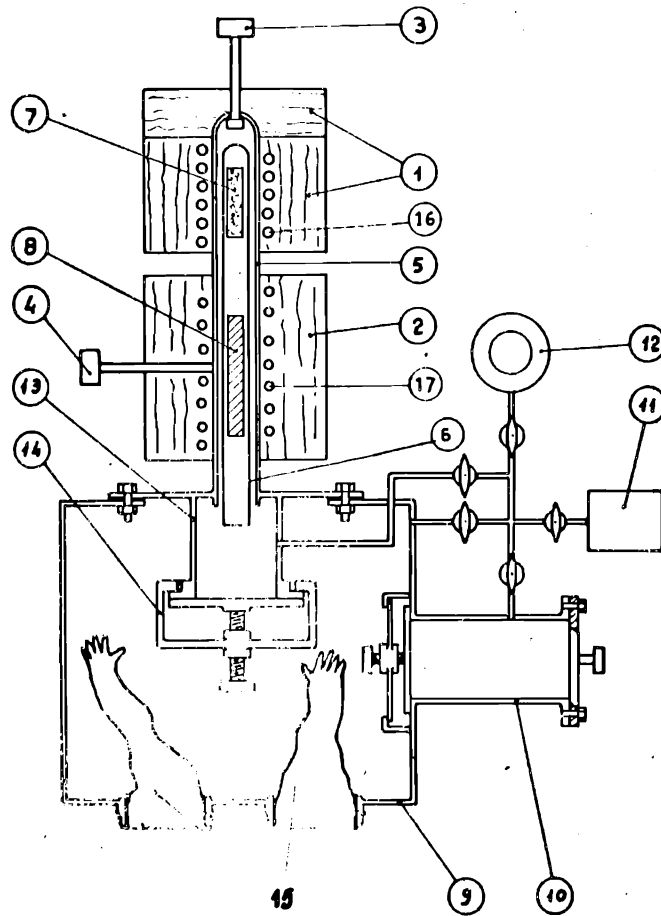
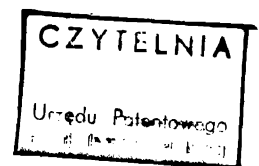


Fig 2



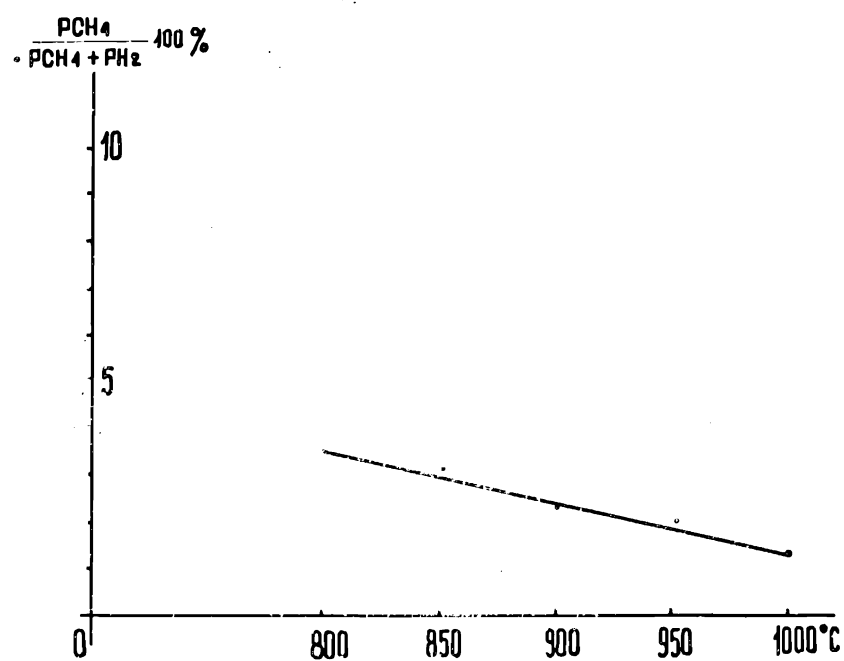


Fig. 3