

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 265**

51 Int. Cl.:

G21F 9/28 (2006.01)

G21F 9/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2012 E 12735157 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2737494**

54 Título: **Procedimiento de estabilización química de compuestos basados en carburos de uranio y dispositivo de implementación del procedimiento**

30 Prioridad:

26.07.2011 FR 1156795

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.11.2015

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment le Ponant D, 25 rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**MARCHAND, MICKAEL;
FIQUET, OLIVIER y
BROTHIER, MÉRYL**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 551 265 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de estabilización química de compuestos basados en carburos de uranio y dispositivo de implementación del procedimiento

5 El ámbito de la invención es el de los procesos de tratamiento de compuestos basados e carburos de uranio de la fórmula general UC_x, pudiéndose utilizar estos compuestos como diana en cualquier dispositivo que utilice carburos de uranio y que posteriormente a su utilización, se debe proceder a su estabilización y especialmente en los aceleradores de investigación (estas dianas se consideran residuos al término de su utilización) y que deben satisfacer los criterios de aceptabilidad impuestos por las autoridades de seguridad nuclear, debido especialmente a su estabilidad química en condiciones normales de almacenamiento (temperatura y presión ambiente).

15 Efectivamente, los aceleradores de investigación utilizan las dianas UC_x como fuentes de iones pesados en particular en el GANIL (Gran acelerador nacional de iones pesados, por sus siglas en francés) de Caen, en la instalación SPIRAL2 (Sistema de producción de iones radioactivos en línea de 2ª generación, por sus siglas en francés).

20 El material diana UC_x, que se puede utilizar en el marco del funcionamiento de los aceleradores de investigación, se suele sintetizar mediante carbotermia a partir de una mezcla sobre-estequiométrica de grafito y de UO₂ en polvo, después se presiona para formar pastillas del tamaño de centímetros. Su composición estructural está constituida principalmente de dos fases: una fase de di-carburo de uranio UC₂, que constituye la mayoría del material diana (de hasta un 90 % en masa) y otra fase constituida por carbono libre, denominado C_L, presente en forma de grafito. En distribución volumétrica, este último normalmente presente en aproximadamente un 70 %, puede llegar a ocupar valores de 0 a más del 75 % en el material UC_x final. En el material inicial también pueden aparecer trazas muy débiles de UC (normalmente inferiores a 1 %), sintetizadas localmente durante la etapa de carbotermia.

Cabe señalar que el material real a estabilizar, una vez irradiado, puede contener productos de fisión/de activación tales como Co, Cs, B, Br, Kr, Zr, Rh, etc.

30 De manera general, los procesos de estabilización deben permitir satisfacer las siguientes limitaciones:

- la conversión del material UC_x en forma de un producto estabilizado de tipo UO_x (U₃O₈, UO₂, UO₃,...) debe ser compatible con los requisitos de vertido/depósito temporal/almacenamiento previstos por las autoridades de seguridad nuclear y el ANDRA, la agencia francesa encargada de la gestión de residuos radiactivos;
- 35 - la aplicación de un proceso de estabilización de los materiales UC_x mediante un tratamiento térmico de oxidación específico debe permitir controlar la reacción de oxidación, que es fuertemente exotérmica, y eliminar cualquier fenómeno de aceleración no controlada durante la reacción;
- el control, en un ámbito paramétrico y limitado, de la reactividad química del material (limitación de aceleración térmica, selectividad de la reacción de oxidación, control de la temperatura de ignición) durante el proceso de tratamiento de oxidación de los materiales UC_x, para evitar cualquier funcionamiento errático. De este modo, la figura 1 muestra la reanudación súbita e incontrolada de la reactividad y más precisamente un ejemplo de aceleración térmica caracterizado por un calentamiento pseudoperiódico en la oxidación de una muestra de uranio metálico a 390 °C (Yves Adda, Etude cinétique de l'oxydation de la nitruration et de l'hydruration de l'uranium, Informe CEA n.º 757, (1958);
- 40 - la posibilidad de minimizar la producción de residuos gaseosos y efluentes, siempre oneroso y que supone una restricción para el desarrollo de la energía nuclear, mediante el uso de un intervalo de funcionamiento óptimo del procedimiento para estabilizar total y únicamente la fase UC₂ al impedir la oxidación del carbono libre excedentario presente en el material UC_x. El objetivo a largo plazo es aprovechar un procedimiento del campo nuclear (celdilla blindada) para un método de tratamiento simple que no genera efluentes líquidos;
- 45 - la confirmación de la ausencia de reactividad de los productos una vez que estabilizados en forma oxidada, teniendo que ser el material final estable con respecto a la reactividad con el aire y en condiciones ambientales de temperatura y presión;
- la aplicación de un procedimiento de estabilización compatible con los requisitos de explotación semiindustriales: duración del tratamiento reducida, solidez del procedimiento, especialmente con respecto a la variabilidad de la materia prima (masa del material, densidad, porosidad, fases) y los indicadores de seguimiento de control a lo largo del procedimiento.

60 Actualmente, las dianas UC_x utilizadas se depositan temporalmente en espera de una salida adaptada y/o de un proceso de tratamiento; este es el caso, por ejemplo, de la instalación ISOLDE (Isotope Separator On Line Detector, por sus siglas en inglés) en Ginebra.

65 Los procesos de retratamiento químico ya se han descrito y, en particular, en la solicitud de patente internacional: WO/2004/012206 que presenta un procedimiento de oxidación electroquímica por vía de disolución. El tratamiento propuesto le vuelve totalmente incompatible con el material UC_x mencionado ya que la aplicación de este procedimiento genera una cantidad considerable de efluentes líquidos (procedentes de una disolución química) que no responde a los objetivos buscados en la presente invención.

También existen publicaciones científicas relativas a la oxidación de carburos de uranio de tipo UC/UC₂ que pueden clasificarse principalmente en tres grandes familias según la naturaleza del oxidante empleado: el dióxido de carbono, el agua líquida o en forma vapor y el dióxígeno, a distintas concentraciones.

- 5 Con respecto a las reacciones de oxidación de los carburos de actínidos con el CO₂: los autores Peakall, K.A. and Antill J.E. Oxydation of Uranium Monocarbide. J. Less-Common Metals, 4, (1961), 426-435, informan de los experimentos de oxidación realizados sobre UC bajo atmósfera de dióxido de carbono como gas oxidante. Los resultados obtenidos mencionan que la reactividad de los carburos con el CO₂ es relativamente lenta e incompatible con el objetivo de proporcionar un procedimiento industrial (particularmente, con respecto al criterio duración del tratamiento). Murbach et al., E. W. & G. E. Brand. 1965. "Pyrochemical reprocessing of uranium carbide". Resumen del informe. Atomics international, página 38, observaron además reactividades muy variables en función de la naturaleza morfológica del UC que conducen a ciclos de oxidación Inacabados e incompletos, lo que no es aceptable para la aplicación prevista. En general, estas observaciones relativas a una reducción significativa de la cinética de oxidación de los carburos en presencia de CO₂ no son compatibles con el pliego de condiciones impuesto y anteriormente mencionado para el reprocesamiento del material de las dianas de UCx que limita en favor de una conversión más rápida.

Con respecto a las reacciones de oxidación de los carburos de actínidos con agua en forma líquida y en forma de vapor: varios trabajos indicados a continuación a título ilustrativo entre los que se citan en los artículos siguientes: Bradley, M. "Hydrolysis of Uranium Carbides between 25 and 100 °C". Il Uranium Dicarbide, Uranium metal Monocarbide Mixtures and Uranium Monocarbides-Dicarbide Mixtures. Inorganic Chemistry, 3, (1964), 189-195, Herrmann, B. y herrmann. F. J. Cinétique d'oxydation du mono carbure d'uranium par l'oxygène sec ou humide, Informe CEPA, 19, (1968), muestran que los carburos reaccionan con el agua y el vapor de agua. Los resultados indican que el vapor de agua es un vector importante del mecanismo de oxidación y que la exposición previa al aire o a una atmósfera húmeda poco oxidante aumenta significativamente su reactividad. Cabe señalar que los tratamientos de oxidación de los carburos con agua líquida son totalmente inadecuados para el procedimiento previsto con el material diana UCx debido a las fuertes limitaciones relacionadas en particular con el tratamiento de los efluentes generados posteriormente. Aunque la presencia de vapor de agua tenga por efecto aumentar la reactividad de los carburos, especialmente superestequiométrica debido a una velocidad de conversión en fase óxido más rápida, los estudios de oxidación presentados en dichos artículos realizados en una atmósfera anisoterma y solamente en presencia de vapor de H₂O tienen dos desventajas importantes para la definición de un procedimiento adecuado al material basado en carburo de uranio, objeto del procedimiento de estabilización de la presente invención debido a:

- 35 - una conversión de los carburos en fase óxido menos rápida en presencia de vapor de agua solamente que en presencia de dióxígeno en condiciones de oxidación similares;
- la formación de nuevos productos gaseosos como se describe en Litz, M. Uranium Carbides: "Their preparation, Structure and hydrolysis". Tesis doctoral, Universidad del Estado de Ohio NP-1453, (1945): CH₄ (para UC), C₂H₆ (para UC₂) y sobre todo la producción de dihidrógeno H₂ (tanto a partir de UC o de UC₂), en cantidades potencialmente importantes y cuyo carácter potencialmente explosivo es muy perjudicial para la seguridad del procedimiento. El resultado es que el conjunto de los resultados obtenidos en presencia de vapor de agua, especialmente para UC, no son directamente aplicables a la necesidad especificada para el material UCx debido a las limitaciones descritas anteriormente, así como la por el tipo de variabilidad de la materia prima (alto contenido en carbono excedentaria que supone un aumento adicional de H₂ por hidrólisis/gasificación en caso de ausencia de precauciones especiales.

Por último, en lo que respecta a las reacciones de oxidación de UC y de UC₂ con O₂, se han publicado muchos artículos acerca de la oxidación de carburos de uranio en una atmósfera de dióxígeno a diferentes concentraciones. Sin embargo, conviene precisar que dichos artículos, salvo el publicado por Nawada H.P. et al., Thermogravimetric study of the oxidation behaviour of uranium dicarbide, Journal of Thermal Analysis, 35, (1989), 1145-1155, se refieren a un material UC de composición estequiométrica y, por lo tanto, de tipo y comportamiento sensiblemente diferente al material UCx multifásico contemplado por la presente invención. Puesto que este último está constituido por dos fases principales (carburo de uranio y carbono libre en forma de grafito), los únicos datos disponibles sobre el UC₂ estequiométrica muestran también comportamientos de oxidación diferentes derivados de la ausencia de carbono libre que también se transforma durante el tratamiento de estabilización en función del campo paramétrico y las condiciones de operación aplicadas.

De manera general para la aplicación de los tratamientos térmicos de oxidación, pueden establecerse dos caminos principales:

- 60 - un tratamiento de oxidación de los carburos realizado a temperaturas variables (régimen anisotermo);
- un tratamiento de oxidación de los carburos aplicado a temperatura fija (régimen isotermo).

Un régimen de oxidación anisotermo es incompatible para la aplicación de un procedimiento de estabilización según la presente invención ya que no permite garantizar condiciones de oxidación estables, seguras y reproducibles. Efectivamente, un aumento gradual de la temperatura aplicada durante el tratamiento y por consiguiente el aporte de

energía en forma térmica al sistema conlleva un riesgo de aceleración no controlado y a la aparición de condiciones inestables de oxidación de los carburos que supone:

- 5 - un aumento repentino de la temperatura local y de la cinética de oxidación (como se muestra en figura 1);
- una aceleración no controlada de la reacción y una posible autoinflamación espontánea del material UCx (especialmente en forma de polvo) junto con un violento pico exotérmico sobre la base de una entalpía de reacción de oxidación de aproximadamente $\square 1450$ kJ/mol.

10 Para evitar esos fenómenos y dirigir un proceso mediante la moderación de entrada del comburente procedente de una carga combustible y una temperatura de activación predefinidas (principio de seguridad del funcionamiento por otra parte pertinente para demostrar el control del procedimiento), debe pensarse en un tratamiento de oxidación bajo atmósfera isoterma.

15 Por otra parte, las diferencias estructurales y morfológicas afectan en gran medida el comportamiento de la oxidación de los carburos de uranio, tales como:

- el tipo inicial del material: el UC a un comportamiento de oxidación diferente del UC₂ (diferencia de aumento másico), que es igualmente válido para el UCx, riqueza en carbono excedentario;
- 20 - la morfología: un polvo a una temperatura de ignición sensiblemente diferente de una o varias pastillas de volúmenes y densidades predefinidas (influencia por ejemplo de la altura del lecho de polvo, la masa tratada, etc.).

25 Entre las técnicas de oxidación conocidas, se encuentra especialmente varios estudios de oxidación realizados con UC obtenido por carbotermia en forma de polvo en condiciones isotermas y, en particular, el descrito en el artículo de Ohmichi, T. (1968) "The Oxidation of UC and UN powder in Air", Journal of nuclear science and technology, 5, 600-602. El análisis detallado de los resultados demuestra que los datos no se pueden transferir a los materiales diana del tipo UCx debido a varias limitaciones: cantidad inicial de materia limitada (masa de UC inferior a 30 mg), intervalo de aplicación de temperaturas de oxidación demasiado elevado (hasta 1400 °C) asociado a una composición y a una forma geométrica del carburo inicial diferente: el UC no proporciona el mismo aumento de masa que el UC₂ bajo oxidación y la geometría del UC (polvo de granulometría de 150 μ m) no es representativo de las dianas de UCx a estabilizar contempladas en la presente invención (asimilables para la mayoría de ellas a las pastillas porosas de algunos centímetros).

35 Otros trabajos realizados con UC masivo, como los de Herrmann, "Cinétique d'oxydation du mono carbure d'uranium par l'oxygène sec ou humide", Informe CEPA, 19, (1968) muestran también los perfiles de variación de masa sensiblemente diferentes de los obtenidos con los materiales diana UCx debido a la diferencia en el contenido inicial de carbono en la fase carburo (aumento superior al 60 % del aumento de masa para la formación de un mismo óxido U₃O₈ entre el UC y el UC₂ oxidados en condiciones similares).

40 Mukerjee, S. K., G. A. R. Rao, J. V. Dehadraya, V. N. Vaidya, V. Venugopal & D.D.Sood (1994) "The oxidation of uranium monocarbide microspheres" Journal of Nuclear Materials, 1, 97-106, y Murbach, E. W. & G. E. Brand. 1965 "Pyrochemical reprocessing of uranium carbide" Resumen del informe. Páginas: 38. Atomic international, también han analizado el efecto de la masa inicial de UC (de 30 a 200 mg para Mukerjee y hasta 10 kg para Murbach) sobre la cinética de oxidación. Los resultados muestran que no se pueden transferir al material de carburo de uranio de la presente invención, ya que los trabajos no se realizaron en condiciones isotermas (Mukerjee) y las muestras de UC habían sido inicialmente sintetizada mediante fusión en arco (Murbach), por lo que tienen propiedades estructurales en términos de densidad aparentes radicalmente diferentes de las del material basado en carburo de uranio de la presente invención.

50 Los escasos datos disponibles sobre la oxidación del UC₂ y en consecuencia los más representativos para el procedimiento contemplado con respecto a la composición estructural de las dianas UCx son los trabajos de oxidación llevados a cabo por Nawada et al., Thermogravimetric study of the oxidation behaviour of uranium dicarbide, Journal of Thermal Analysis, 35, (1989), 1145-1155. Los tratamientos de oxidación aplicados al UC₂ se realizaron en condiciones anisotermas, seguido de un intervalo de oxidación prolongado entre 4 y más de 100 horas. El conjunto del ciclo de oxidación se extiende por lo tanto a una duración total de 118 horas. Los resultados obtenidos se han podido dividir en 4 etapas para facilitar la comprensión de la reacción de oxidación del UC₂ a U₃O₈:

- 60 - una primera etapa caracterizada por la oxidación progresiva y muy lenta del UC₂ al óxido intermedio α -UO₃ con un aumento de masa de aproximadamente más de un 19 % para temperaturas comprendidas entre 25 y 260 °C;
- una segunda etapa caracterizada por la oxidación del carbono procedente de la fase UC₂ inicial que induce una doble pérdida de masa para temperaturas entre 260 y 410 °C;
- una tercera etapa correspondiente a la oxidación de la fase α -UO₃ a la fase de óxido U₃O₈ que conlleva una pérdida de masa para temperaturas comprendidas entre 410 y 560 °C;
- 65 - una cuarta y última etapa que se define por la oxidación del carbono libre residual, teóricamente presente en el material inicial, para temperaturas de oxidación comprendidas entre 560 y 690 °C acompañada

también por el registro de una pérdida de masa.

Aunque este estudio proporcione datos para comprender la oxidación del UC_2 , tiene elementos incompatibles para la aplicación de un procedimiento de conversión del UCx en U_3O_8 por varias razones:

- 5
- condiciones de programaciones térmicas inadecuadas (mezcla de regímenes de oxidación anisotermos seguidos de largos intervalos de oxidación) que no son adecuados para la aplicación de un tratamiento térmico de oxidación controlando las posibles variaciones de reactividad, algo esencial para garantizar la seguridad del proceso;
 - 10 - duración de oxidación excesiva: la duración total de la oxidación del UC_2 en este estudio se estima en más de 118 horas, lo que la vuelve incompatible con un tratamiento semiindustrial que exige la aplicación de un procedimiento de conversión rápido de las fases carburo en U_3O_8 ;
 - 15 - falta de datos de entrada tales como, por ejemplo, la masa inicial de UC_2 (no mencionada) o la ausencia de las propiedades físicas de la materia prima de UC_2 (en términos de densidad, porosidad, geometría de las pastillas) que no garantizan una flexibilidad con respecto al tratamiento de oxidación presentado. Los datos suministrados en dicho estudio indican que el material es, por otra parte, algo diferente del material UCx anteriormente citado (diferencia notable de estequiometría del carbono libre en la materia prima, lo que modifica sensiblemente el comportamiento de oxidación);
 - 20 - la falta de resultados relativos derivados de la reactividad química del UC_2 durante las distintas etapas de oxidación (entalpía de cada una de las reacciones intermedias de oxidación) y también la variación de las magnitudes medidas a la salida (masa, CO_2 gaseoso producido) en función de los parámetros de entrada (masa, concentración de O_2).

25 Estos elementos que faltan muestran que este estudio, aunque especialmente interesante para la comprensión del mecanismo de oxidación del UC_2 , no permite definir un procedimiento ya que es incompatible con los requisitos de seguridad de un procedimiento de estabilización con respecto al control de la aceleración térmica y el control de la reacción de oxidación mediante el aporte controlado de una presión parcial de O_2 , un caudal controlado y una masa adaptada. Por otra parte, no se identifican criterios que permitan garantizar el final de la reacción salvo un tratamiento total a alta temperatura que no es compatible con los objetivos/limitaciones relacionadas con la presente invención.

30

En relación con el conjunto de los datos existentes en la bibliografía, parece que ningún tratamiento térmico de oxidación pueda adaptarse al material diana de carburo de uranio de composición superestequiométrica en carbono, que garantice un tratamiento de conversión del UCx en UOx mediante un procedimiento de oxidación rápida, segura y sólida que responda a las funciones buscadas anteriormente citadas.

35

Por ello, la presente invención propone una solución para resolver el problema complejo de la estabilización de manera segura, controlable, sólida y acelerada, de un material compuesto de fórmula $UCx + yC$, con una x real que sea igual o superior a 1, y y real superior a 0.

40

La solución de la presente invención permite disponer de un proceso industrial que tiene en cuenta las limitaciones relacionadas con la necesidad de limitar la producción de efluentes gaseosos o líquidos (aprovechamiento en el ámbito nuclear en el interior de celdas blindadas) a la vez que cumple los requisitos/salidas impuestas por las autoridades de seguridad con respecto a la conversión del UCx en residuos de tipo UOx (U_3O_8 principalmente) y esto mediante un tratamiento de estabilización controlado en todo momento de la reacción.

45

Más concretamente la presente invención tiene por objeto un procedimiento de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio que tiene la fórmula:

50 $UCx + yC$ siendo x e Y reales $x \geq 1$ e $y > 0$, situado en un recinto de estabilización caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

- una etapa de aumento de la temperatura interna de dicho recinto hasta un temperatura denominada de oxidación de dicho compuesto a base de carburo de uranio comprendida entre aproximadamente 380 °C y 550 °C, alimentándose a dicho recinto un gas neutro;
- 55 - una etapa de tratamiento de oxidación isoterma a dicha temperatura de oxidación, estando dicho recinto bajo presión parcial de O_2 ;
- una etapa de control de la consecución de la estabilización de dicho compuesto que comprende el seguimiento de la cantidad de dióxigeno consumida y/o de dióxido de carbono desprendido o de dióxido de carbono y de monóxido de carbono desprendidos, hasta alcanzar como mínimo un valor de consigna de entrada para el dióxigeno, un valor mínimo umbral para dicha cantidad de dióxido de carbono o de valores umbral para el dióxido de carbono y el monóxido de carbono.
- 60

De acuerdo con una variante de la invención, la etapa de control de la consecución de la estabilización incluye además el seguimiento de variación de masa de los compuestos sólidos basados en carbono y uranio en el recinto, correlacionándose un aumento de masa con la oxidación del carburo de uranio en curso.

65

De acuerdo con una variante de la invención, la etapa de control de la consecución de la estabilización es efectuada por la aplicación de una subida de temperatura de la temperatura interna de dicho recinto comprendida entre dicha temperatura de oxidación y la temperatura de oxidación de carbono (temperatura excluida) y seguimiento de la presencia de CO₂ liberado.

5 De acuerdo con una variante de la invención, el procedimiento comprende la introducción de una presión parcial de vapor de H₂O en dicho recinto antes y/o durante la etapa de oxidación. Ventajosamente, puede comprender la detección de H₂ como marcador de seguimiento de la finalización de la oxidación, en dicho recinto.

10 De acuerdo con una variante de la invención, la etapa de control de la consecución de la estabilización se realiza mediante la introducción (en el supuesto fin del tratamiento, tras pasar por debajo del umbral de CO₂) de una cantidad de vapor de agua en dicho recinto a la temperatura de oxidación y el control del contenido de H₂ en el recinto que, si es inferior a un umbral, permite confirmar el final de reacción de oxidación del UCx.

15 De acuerdo con una variante de la invención, la etapa de control de la consecución de la estabilización comprende una operación de aplicación de sobrepresión del gas de reacción presente en dicho recinto de forma que acelere el final de la reacción de oxidación de dicho compuesto.

20 De acuerdo con una variante de la invención, la etapa de control de la consecución de la estabilización incluye además un ciclo de operación de aplicación de sobrepresión y operación de aplicación de depresión del gas de reacción presente en dicho recinto.

25 De acuerdo con una variante de la invención, el proceso incluye una fase preliminar para determinar una temperatura óptima de oxidación por análisis termogravimétrico de una muestra de compuesto UCx+yC.

De acuerdo con una variante de la invención, la temperatura óptima de oxidación varía en función del acondicionamiento del citado carburo de uranio y está comprendida entre aproximadamente 380 °C y 550 °C.

30 En el procedimiento de acuerdo con la invención, dicho compuesto podrá presentar una morfología de tipo polvo o de tipo pastilla porosa o densa.

La invención tiene también por objeto un dispositivo de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio que comprende un recinto que incluye un horno de oxidación, caracterizado por que comprende:

- 35
- un módulo de alimentación de gas para generar atmósferas neutras de argón o nitrógeno o parcialmente oxidantes de O₂ y/o H₂O mediante un circuito de alimentación externa que transmite un caudal de gas a dicho horno de oxidación;
 - un módulo de alimentación eléctrica que alimenta el horno de oxidación con un caudal de consigna que permite el establecimiento de una temperatura;
- 40
- transmitiendo dicho recinto un caudal de gas que sale hacia un módulo de regulación y servicio;
 - comprendiendo dicho módulo de regulación y servicio un primer módulo de medición de la temperatura y de potencia térmica y un segundo módulo de análisis de las distintas cantidades de gases presentes en el horno de oxidación, transmitiendo un caudal de consigna a dichos medios de alimentación de gases y dichos medios de alimentación eléctrica.

45 De acuerdo con una variante de la invención, el módulo de alimentación de gases comprende un circuito generador de vapor de agua, acoplado a un regulador de presión de vapor de agua, una alimentación de argón o nitrógeno, una alimentación de argón y/o dióxígeno, acoplado a un regulador de presión de dióxígeno.

50 El módulo de regulación y servicio comprende de esta forma un módulo que permite mediciones de temperatura, potencia térmica y un módulo de análisis de las concentraciones de los diferentes gases como O₂, CO₂, CO, H₂O, H₂ que permite actuar de forma continua sobre los parámetros de control del procedimiento como la presión parcial oxidante, la temperatura de estabilización en tiempo real la temperatura y la potencia térmica del horno de oxidación.

55 De acuerdo con una variante de la invención, dicho recinto está provisto además con medios de pesaje de los compuestos sólidos basados en carbono y uranio.

La invención se comprenderá mejor y aparecerán otras ventajas con la lectura de la descripción siguiente proporcionada a título no limitativo y gracias a las figuras anexas en las que:

- 60
- la figura 1 muestra un ejemplo de aceleración térmica caracterizado por un calentamiento pseudoperiódico en la oxidación de una muestra de uranio metálico a 390 °C;
 - la figura 2 muestra un esquema de bloques que muestra los diferentes medios empleados para poner en práctica el procedimiento de la presente invención;
- 65
- la figura 3 describe las diferentes fases de operación de acuerdo con procedimiento de la invención;
 - la figura 4 ilustra la variación de la masa de un compuesto de UCx en función del tiempo, para diferentes

temperaturas de oxidación isoterma;

- la figura 5 ilustra las variaciones en el desprendimiento de CO₂ y del sobrecalentamiento local detectadas durante la aplicación del procedimiento respectivamente para dos temperaturas de oxidación diferentes (T_{oxidación}=400 y después 700 °C);
- la figura 6 muestra la variación de masa en porcentaje y el flujo de calor generado durante la oxidación en régimen isoterma del UCx para tres concentraciones diferentes de dióxigeno;
- la figura 7 ilustra los perfiles de la variación de masa obtenidos durante la oxidación del UCx bajo atmósfera oxidante en condiciones isotermas para diferentes temperaturas de oxidación;
- la figura 8 ilustra los termogramas que muestran la influencia del tipo de geometría sobre el procedimiento de estabilización del material UCx a temperatura moderada T_{oxidación} = 400 °C.

De manera general, el procedimiento de la presente invención comprende:

- una atemperación del material bajo atmósfera neutra para estar en las condiciones de la futura oxidación;
- una operación de estabilización controlada de la fase UC_x+ yC mediante un tratamiento de oxidación isoterma en un intervalo de temperatura óptima [380 °C; 550 °C] (especialmente en función del tipo, cantidad, morfología y composición de los valores x e y del material de partida) bajo una presión parcial de O₂ (de 5 a 25 % de O₂) (preferentemente 10 % de O₂). Durante esta etapa, las condiciones de tratamiento se seleccionan particularmente para garantizar una reactividad de los productos y un control de dicha reactividad mediante el aporte solamente de oxígeno. Se realiza una verificación del correcto desarrollo del procedimiento de tratamiento de oxidación mediante seguimiento en tiempo real del dióxigeno O₂ consumido y del dióxido de carbono CO₂/monóxido de carbono CO desprendidos;
- una operación de verificación de la consecución de la estabilización del material compuesto. Esta última etapa se puede realizar mediante la aplicar simultánea de un aumento pronunciado pero controlado de la temperatura de oxidación o la introducción secuencial de una presión parcial de vapor de H₂O que tiene por objeto favorecer la oxidación de los últimos fragmentos de UC₂ eventualmente no oxidados durante la primera fase de oxidación o la variación de la presión de los gases de reacción en el procedimiento (variación positiva (limitado a 1 bar (100 kPa) como máximo) o negativa (limitado a 1 Mbar (100 Pa) como mínimo) o incluso mediante una combinación de dos o tres variaciones.

La detección de la reactividad mediante el contenido de los gases de reacción (CO, CO₂, H₂) de este cambio de régimen permite desvelar la finalización de la reacción de estabilización sin temer una reactividad importante de una parte de los residuos que pudieran no estar aun completamente estabilizados en la etapa anterior. En ausencia de reactividad de esos gases, la detención del tratamiento es marcada.

La descripción detallada siguiente tiene por objeto dar a conocer que, de acuerdo con la naturaleza química del material a tratar UC_x+yC, las cantidades y volúmenes que puedan tratarse mediante las aplicaciones contempladas en la presente invención, es decir grandes cantidades de residuos a reciclar mayores normalmente a varios kilogramos, el proceso de la presente invención permite garantizar una estabilización completa del material consiguiendo una forma oxidada estable en el aire a temperatura y presión ambiental aplicando una temperatura de tratamiento adecuada con un caudal de gas y una concentración de O₂ óptimos.

O bien, la especificidad estructural dicho material compuesto (compuesto bifásico especialmente en UC₂ por ejemplo y carbono libre en forma de grafito, heterogeneidad estructural, porosidad alta) induce contradicciones en términos del objetivo con respecto a las limitaciones físicas que convierten en especialmente interesantes distintas mejoras del procedimiento de la presente invención y especificadas en lo sucesivo de la memoria descriptiva.

Estas dificultades se basan, en particular, sobre las contradicciones siguientes:

- la necesidad de garantizar la estabilización del residuo UC_x+yC sin convertir, sin embargo, la totalidad del carbono (yC) presente inicialmente en el material UC_x+yC o presente en forma de intermedios de reacción formados en las diferentes reacciones de oxidación. Efectivamente, la conversión total de estas formas de carbono desprende una gran cantidad de gas (CO₂, CO principalmente) algo muy penalizado y perjudicial en términos de depuración de gases (rechazo importante) y de la duración de la aplicación de un procedimiento a una escala de tipo semiindustrial. Además, la elección de una estabilización total del conjunto de los componentes del material UC_x+yC (UC₂, UC y carbono) implica trabajar a temperaturas de oxidación más elevadas que favorece significativamente la liberación de elementos radiactivos junto con los gases efuentes;
- una estabilización adaptada específicamente a una parte de los componentes del material UC_x+yC (la fase carburo UC₂, UC) resulta mucho más difícil porque la reacción de estabilización por oxidación es muy exotérmica (dificultad de control de la reactividad), lo que va en contra del objetivo mencionado;
- el control de la reactividad resulta tanto más difícil, más allá de los fenómenos de exotermia, porque está condicionada por la accesibilidad de la oxidante en los sitios reacción, y depende de los subproductos formados (UOx) que pueden crear barreras limitantes de la reacción que se pueden romper más o menos drásticamente durante el tratamiento.

El procedimiento de la presente invención debe permitir, por tanto, el control de las limitaciones físicas anteriormente citadas mediante el aprovechamiento de un ámbito de funcionamiento óptimo para:

- 5 - oxidar totalmente solo la fase UC_x sin quemar totalmente el grafito excedentario presente en el material inicial (yC) pero también se puede utilizar el contenedor de la diana, compuesto también de grafito y para el que se suele estimar una masa superior a 1 kg;
- limitar el tiempo de tratamiento de estabilización/conversión del material UC_x a un intervalo de temperaturas de oxidación estudiadas para conseguir una cinética de oxidación del UC_x en UO_x rápida;
- 10 - limitar solamente la producción de CO₂ resultante únicamente de la oxidación del UC_x a U₃O₈/UO₂ inhibiendo el intenso desprendimiento de CO₂ producido por la oxidación del carbono/grafito excedentario, cuyos volúmenes incluidos en el material UC_x+yC y el contenedor de grafito de la diana UC_x implican un proceso de tratamiento largo de realizar;
- limitar la volatilidad y la propagación de productos de fisión o de activación potenciales confinándolos en la medida de lo posible en el seno de las dianas UC_x a tratar mediante el uso de una temperatura de oxidación adaptada y moderada;
- 15 - proponer un sistema de control del procedimiento que permita el control de la reactividad química y la verificación de la correcta estabilización del material una vez que este último ha sido oxidado mediante el procedimiento;
- impedir cualquier forma inestable de oxidación del material UC_x especialmente con respecto a la variabilidad de la geometría (pastillas, polvo, bolas esféricas) y de la naturaleza del material inicial basado en carburos de uranio.
- 20

Ejemplo de dispositivo que permite implementar el procedimiento de estabilización del compuesto UC_x + yC.

25 La figura 2 esquematiza otro un ejemplo de dispositivo que permite realizar el tratamiento de oxidación isoterma del compuesto bajo presión parcial de O₂ en un horno de oxidación:

- un primer módulo B₁ sirve para alimentar el gas y permite generar atmósferas neutras de argón o nitrógeno o parcialmente oxidantes de O₂ y/o H₂O mediante un circuito de alimentación externa. Dichas atmósferas están reguladas de forma permanente mediante los medidores de presión y de caudal y luego se inyectan en el horno de oxidación para proceder a la estabilización del material compuesto de UC_x + yC. Más concretamente, este módulo B₁ puede incluir, en particular, un circuito generador de vapor de agua B₁₁ acoplado a un regulador de presión de vapor de agua B₁₄, una alimentación de argón/nitrógeno B₁₂, una alimentación de argón/dioxígeno B₁₃, asociada a un regulador de presión de dioxígeno B₁₅, alimentando ambos reguladores un mezclador B₁₆ de O₂ y/o H₂O en dirección a un regulador de presión de entrada B₁₇ conectado a un regulador de caudal de salida de gases B₁₈ para suministra, con un flujo F₁₋₃, un recinto correspondiente a un tercer módulo B₃ de tratamiento térmico de estabilización que comprende un horno de oxidación en que se realiza la estabilización del compuesto;
- un segundo módulo 8₂ de alimentación eléctrica está previsto para alimentar el bloque 8₃ mediante un flujo de instrucciones F₂₋₃ y tiene un módulo de alimentación eléctrica B₂₁ y un módulo de programación B₂₂ del ciclo térmico de estabilización adaptado a la variabilidad del material compuesto de entrada;
- 30 - el tercer módulo B₃ comprende un horno de oxidación de atmósfera regulada, que permite también la carga del materia prima distribuido en una l de entrada asignados sobre una plataforma optimizada en función de la variabilidad del tipo y de la morfología de la materia prima y después la descarga del residuo estabilizado para los posibles análisis posteriores (en particular el pesaje del residuo final y el muestreo del residuo para realizar la caracterización) antes de su acondicionamiento y almacenamiento posterior;
- 35 - se incluye un cuarto módulo B₄ para garantizar las funciones de regulación y servicio; comprende un módulo B₄₁ que facilita medidas de temperatura, potencia térmica y un módulo de análisis B₄₂ de concentraciones de los diferentes gases tales como O₂, CO₂, CO, H₂O, H₂. Este cuarto módulo permite actuar de forma continua sobre los parámetros de control del procedimiento especialmente: la presión parcial oxidante, la temperatura de estabilización en tiempo real la temperatura y la potencia térmica del horno de oxidación, el consumo de gas (O₂, N₂, Ar, H₂O) y la producción de reactivos gaseosos (CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₆). Opcionalmente, la evolución de la masa de UC_x durante la oxidación también se registra para identificar las distintas reacciones de oxidación, discernir las fases presentes y controlar la tasa de conversión de la carga a estabilizar.
- 40
- 45
- 50

55 El flujo de gases que sale del recinto F_{3S} por una parte se filtra antes de su eliminación mediante una bomba P1 y un filtro fi_G y por otra se analiza mediante un muestreo de dichos gases F₃₋₄.

Descripción detallada de las diferentes etapas aplicadas en el procedimiento de la invención en el marco de un ejemplo:

- 60 1) La etapa de subida de temperatura hasta una temperatura denominada de oxidación puede ventajosamente estar comprendida entre aproximadamente 380 °C y 550 °C, y se realiza en un recinto bajo atmósfera inerte. Para conseguir un régimen de oxidación en condiciones isotermas, el material UC_x +yC se calienta progresivamente con gas inerte hasta la temperatura de oxidación de aplicación del procedimiento. La elección de esta temperatura de oxidación depende en particular del tipo de horno y de su comportamiento, el tipo y la morfología del material de entrada, la geometría de la plataforma de carga y de la disposición del material a
- 65

oxidar dentro de dicha plataforma. Pueden ser necesarios ensayos previos sobre cantidades reducidas para poder realizar un mejor ajuste de la temperatura de tratamiento (y se describen más adelante en la presente memoria descriptiva). La duración de esta primera etapa puede ser normalmente de aproximadamente sesenta minutos.

5
2) Tras un período de estabilización bajo atmósfera inerte (duración media de 60 minutos), se introduce en el horno de oxidación un gas constituido por una presión parcial de O_2 . De manera general, tras la aplicación del procedimiento a las temperaturas $T_{oxidación}$ comprendidas entre 380 y 550 °C, el material UCx, que tiene una composición química inicial UC_2 + carbono grafito C_L y una geometría de tipo "pastillas", se oxida y forma un "polvo de fusión homogéneo" que tiene la composición química U_3O_8 + carbono grafito C_L . La expansión volumétrica del material UCx después del tratamiento del procedimiento es de aproximadamente del 50 %. La oxidación del material UCx se sigue en tiempo real con un analizador de gases a la salida del horno de oxidación. El tratamiento de oxidación se detiene cuando la concentración de O_2 alcanza el valor impuesto a la entrada y cuando la concentración de CO_2 desprendido durante la oxidación de las dianas de UCx es inferior a un valor umbral que normalmente puede ser de aproximadamente 100 ppm.

10
15
3) La oxidación de UCx +yC se puede seguir mediante el análisis de la variación de la masa (si el dispositivo de medida lo permite) y por la medida en tiempo real de los gases a la salida del procedimiento, en particular: el dióxígeno O_2 seguido del consumo, el CO_2 producido por la oxidación del UCx a la forma oxidada UOx, opcionalmente, el monóxido de carbono CO y el dihidrógeno H_2 desprendidos durante la adición de vapor de H_2O programada en la secuencia durante la reacción. Efectivamente, puede ser interesante utilizar el vapor de agua también para una estabilización más suave mediante la oxidación controlada de oxígeno.

20
25
4) La estabilización del material UCx se considera concluida cuando:
- La masa inicial del material a tratar alcanza un aumento de peso estabilizado Δm compatible con la formación de UOx, principalmente de U_3O_8 (la variación de masa Δm que normalmente está comprendida entre el 6 % y 10 %);
- la concentración de O_2 a la salida alcanza el valor impuesto a la entrada del procedimiento (preferentemente un 10 % en concentración volumétrica);
- los gases productos CO, CO_2 , H_2 alcanzan un valor inferior a un valor umbral (normalmente inferior a 100 ppm);
- el material UCx oxidado ya dejado de responder a las solicitaciones (falta de respuesta térmica) por una diferencia en la temperatura ΔT , concentración ($\Delta[O_2]$ por ejemplo), de atmósfera húmeda ($\Delta[H_2O]$) o presión ΔP .

Cabe señalar que las solicitaciones pueden ser las siguientes:

40
- el aumento ΔT rápido pero controlado de la temperatura de tratamiento de oxidación tal que $T_{oxidación} + \Delta T < T_{MAX}$, $T_{oxidación}$ es la temperatura de aplicación del tratamiento de oxidación ($T_{oxidación}$ comprendida entre 300 y 550 °C) y T_{MAX} es la temperatura máxima admisible antes de la oxidación del carbono libre excedentario (T_{MAX} cerca de 560 °C), marcando la falta de consumo de O_2 y de liberación de CO_2 durante de esta solicitación la detención del procedimiento;
- la variación de la presión en el horno. Una variación de la presión facilita la penetración de los gases en el corazón de la masa a oxidar y favorece la cinética de reacción. Para ello, se puede aplicar un ciclo de depresión (P_{min} cerca de 1 Mbar (100 Pa))-compresión ($P_{máx}$ cerca de 1 bar (100 kPa) mediante un sistema de bombeo y electroválvulas conectado al horno de oxidación;
- la adición de un contenido residual de vapor de agua ya sea antes, durante o después del tratamiento para facilitar la oxidación preferencial de materiales UCx, especialmente los de elevada densidad específica a la oxidación preferente de esferas de UC_2 bajo atmósfera oxidante humidificada). La adición de vapor de H_2O se limita a un 5 % volumétrico máximo para excluir la presencia de una atmósfera demasiado encargada en H_2 (valor máximo de seguridad admisible 5 % de H_2 en concentración volumétrica), generándose el H_2 gaseoso por la oxidación del UCx con vapor de H_2O . La introducción de H_2O al final del ciclo representa una ventaja en la medida que esto le permite utilizar el H_2 como nuevo trazador gaseoso de la oxidación específica del UCx y completamente seguro en el caso de una reanudación de reactividad del material UCx, ya que las cantidades producidas son ahora significativamente más bajas porque el material UCx ya está estabilizado en su mayor parte en forma oxidada y debido a la limitación de la temperatura (reacción de gasificación imposible para $T_{oxidación} < T_{MAX}$ debido a la limitación de la concentración $[H_2O]$);
- sigue siendo posible realizar una combinación simultánea de las diferentes solicitaciones anteriormente citadas.

55
60
La figura 3 ilustra el conjunto de estos pasos esquematizados en la fase Fa_1 , Fa_2 y Fa_3 . La curva C_{3a} se refiere a la variación de la temperatura en función del tiempo, la curva C_{3b} se refiere a la cantidad de CO_2 desprendido, la curva C_{3c} se refiere a la variación de la masa de compuestos sólidos, la curva C_{3d} se refiere a la cantidad de O_2 y la curva C_{3e} se refiere a la cantidad de H_2 presente en el vapor de agua.

65

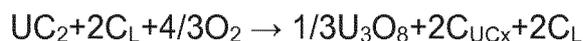
De forma típica, se puede tener una presión parcial oxidante impuesta del 10 %.

5 Para alcanzar estos criterios de correcto desarrollo del procedimiento, el solicitante ha puesto de manifiesto que se puede definir ventajosamente con antelación las temperaturas óptimas de estabilización comprendidas entre 300 y 550 °C. Dichas temperaturas se seleccionan cuidadosamente para favorecer solamente la oxidación de la fase UC₂ a UO_x sin alterar el grafito excedentario presente en el material UC_x inicial, siendo el objetivo oxidar al mínimo el grafito del material y de su contenedor.

10 Esta etapa de optimización de la temperatura de oxidación se ilustra a continuación más precisamente en el caso de un material de composición UC₂+2C. Puesto que este material UC_x es multifásico y heterogéneo, su oxidación en condiciones isoterma fue objeto de un profundo análisis por el solicitante. Para mostrar que la respuesta deseada del material tras la aplicación de un tratamiento de estabilización depende de muchos parámetros y en particular de una combinación óptima de temperaturas de oxidación, un ejemplo de redes de isoterma, obtenidas por análisis termogravimétrico y termodiferencial a una presión parcial de O₂ del 10 %, se representa como ejemplo concreto en la figura 4. Cada curva representa la evolución de la variación de la masa del material UC_x en función del tiempo para diferentes temperaturas de oxidación denominadas T_{oxidación}. La detección de un aumento de masa refleja que el material UC_x, de fórmula química inicial UC₂+yC_L (C_L simboliza el grafito excedentario presente en el material UC_x inicial), se oxida para formar un compuesto químico sólido de tipo UO_z+yC_L y/o UO_z. Cuando se mide una pérdida de masa, refleja el hecho de que se ha producido la oxidación de un sólido reactivo a gas, lo que corresponde en el presente caso, a la oxidación de una forma que contiene carbono a CO/CO₂.

Resulta así que, para una temperatura T_{oxidación} cercana a 300 °C, la cinética de oxidación del material UC_x en la fase UO_z (aquí en U₃O₈ a modo de ejemplo) es progresiva y bastante lenta.

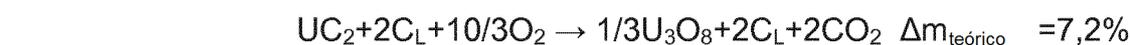
25 Se recuerda que la reacción principal durante el proceso de oxidación es la siguiente:



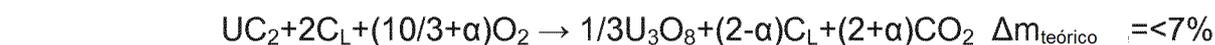
30 y conduce a un aumento de peso teórico Δm_{teórico}=15 %. Por consiguiente, se pueden comparar los aumentos de masa obtenidos con los aumentos de masa teóricos.

A esta temperatura, no debería producirse ningún rechazo gaseoso en CO₂. Lo que se ha confirmado mediante un analizador de gases acoplado a la salida del instrumental termogravimétrico.

35 Para una temperatura T_{oxidación} cercana a 400 °C, el aumento de masa es más rápido y conduce a la obtención de una meseta bien definida que muestra que el material UC_x oxidado ha dejado de evolucionar, aunque siga estando bajo atmósfera oxidantes. Esta temperatura óptima de oxidación permite, por tanto, una conversión rápida y estable del material UC_x en fase óxido (especialmente U₃O₈) que se define en este ejemplo mediante la reacción siguiente:



45 Para una temperatura T_{oxidación} de 500 °C, el perfil de variación de masa durante la oxidación de UC_x pone de manifiesto una captación seguida de la pérdida de masa temporal que tiende a continuación hacia una meseta estabilizada Δm. La captación de masa corresponde a la oxidación de la fase UC₂ a U₃O₈ y la pérdida de masa refleja la oxidación del carbono residual procedente del UC₂ presente en pequeña cantidad junto con un pequeño desprendimiento de CO₂. Al finalizar la meseta de oxidación, las fases químicas restantes son U₃O₈ y C_L, de modo que la reacción de oxidación global puede escribirse de la en forma:



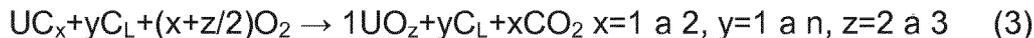
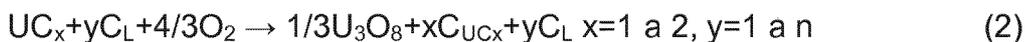
55 Para temperaturas superiores o iguales a 600 °C, los perfiles de variaciones de masa ponen de manifiesto simultáneamente un aumento seguido de pérdida de masa progresiva cuya amplitud es proporcional a la temperatura de oxidación aplicada. Los perfiles Δm pasan por un máximo denominado también "overshoot" cuya amplitud y posición para un mismo material varían en función de la temperatura de oxidación aplicada. A partir de este punto, un fuerte desprendimiento de CO₂ acompaña esta pérdida de masa, poniendo de relieve la oxidación de todo el grafito excedentario además de la oxidación del UC_x en forma U₃O₈. La velocidad de oxidación de las 2 fases (UC₂ y C_L) que constituyen el material UC_x depende por tanto en gran medida de la temperatura de oxidación T_{oxidación} aplicada.

60 Esta determinación de las cinéticas de oxidación del material UC_x y de la influencia de la temperatura elegida en condición Isoterma permite identificar, por tanto, un intervalo de temperaturas óptimas alrededor de 400 °C +/- 100 °C para la aplicación del procedimiento de la presente invención. Dichas temperaturas permiten garantizar la oxidación completa de la fase UC₂ y, a la vez:

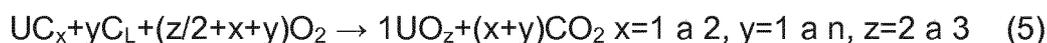
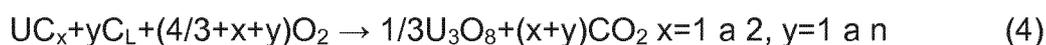
- sin oxidar totalmente el carbono residual (ya sea procedente de la oxidación del UCx (C_{UCx}) o bien el inicialmente presente (C_L)) contenido en las dianas;
- sin requerir una duración de tratamiento disuasorio a nivel procedimental: los termogramas presentados en la figura 4 muestran que la estabilización final del material UCx (es decir, una variación de masa que ya no cambia durante la oxidación) a una temperatura $T_{oxidación}=400\text{ °C}$ es cuatro veces más rápida que para una temperatura de oxidación de 700 °C , evitando la oxidación del grafito residual;
- sin recalentamiento excesivo de la carga a estabilizar para de evitar cualquier aceleración así como la oxidación de otros elementos no lo requieran y que puedan ser incluso un inconveniente para el tratamiento de los gases.

A modo de ejemplo, La figura 5 pone de relieve las variaciones en el desprendimiento de CO_2 ($C_{5a\ 400\text{ °C}}$ y $C_{5a\ 700\text{ °C}}$) y de sobrecalentamiento correspondiente a las sobretemperaturas locales ($C_{5b\ 400\text{ °C}}$ y $C_{5b\ 700\text{ °C}}$) detectadas localmente durante la aplicación del procedimiento. Los datos obtenidos indican especialmente fenómenos de reanudación de reactividad, en particular para una temperatura de 700 °C (identificadas en la figura 5 como zona A y zona B) que demuestran la exotermia de las reacciones utilizadas. Por otra parte, siempre a esta temperatura de oxidación de 700 °C , el desprendimiento de CO_2 que se sigue produciendo transcurridos 280 minutos de tratamiento de oxidación muestra que el proceso de estabilización sigue siendo incompleto. En cambio, para temperaturas más moderadas cercanas a 400 °C , el desprendimiento de CO_2 pasa a ser inferior al valor umbral (100 ppm) tras sólo 200 min de tratamiento de oxidación lo que significa la conversión de la casi totalidad del material UCx en UOx. Análogamente, los fenómenos de reanudación de reactividad térmica a dichas temperaturas "suaves" son mucho más débiles o inexistentes.

Las reacciones que se producen durante el proceso son, esquemáticamente, las siguientes (con prioridad sobre la reacción (1)):



Por el contrario, las reacciones indeseables del material UCx son aquellas que realizan la oxidación del carbono al mismo tiempo que la oxidación de la fase UC₂ y más especialmente, el carbono libre denominado C_L presente como grafito en cantidades significativas en el material UCx inicial (70 % en volumen). A modo de ejemplo, se presentan a continuación algunas reacciones indeseables que ya no ponen de manifiesto la presencia de carbono C_L y/o de C_{UCx} en el producto de la reacción de oxidación.



35 Optimización de la presión parcial oxidante y del calor generado:

El solicitante también puso de manifiesto que la presión parcial oxidante y el calor generado en función del tiempo podían optimizarse. Para ello, se estudiado el efecto de la presión parcial de O₂ sobre el comportamiento de la oxidación del UCx. Un ejemplo concreto se muestra en la figura 6, que representa la variación de masa en % (trazo lleno) y el flujo de calor generado (trazo punteado) durante la oxidación en régimen isoterma del UCx para una temperatura de aplicación del procedimiento de 400 °C a 3 concentraciones parciales [O₂] diferentes ([O₂]=6,7-10-21 %).

Los resultados obtenidos indican que la presión parcial de O₂ no influye en el ámbito de aplicación del procedimiento: las variaciones en el aumento de masa son idénticas y se estabilizan alrededor de un valor final medio $\Delta m = +8\%$ para cualquier presión parcial de O₂ aplicada. El resultado es que sólo la fase UC₂ se oxida a la forma óxido de tipo U₃O₈. El grafito excedentario C_L, en lo que respecta, sigue estando presente en el material oxidado, limitando de esta forma la generación de dióxido de carbono CO₂ que supone una penalización para la gestión de los gases del proceso después del tratamiento.

La presión parcial desempeña un papel simple en la cinética de oxidación del UCx y, por lo tanto, para el tiempo de tratamiento del procedimiento: una concentración elevada ([O₂]=20,1 %), esta presión parcial de O₂ permite estabilizar la fase UC₂ del UCx solamente transcurridos 40 minutos de aplicación del procedimiento mientras que a

concentración bajas ([O₂]=10 %), la estabilización del UCx alcanza el valor umbral $\Delta m = +8$ % después de 70 minutos.

5 La presión parcial de O₂ también desempeña un papel en los valores medidos de flujos de calor, magnitudes que son características de la exotermia conseguida durante la reacción de oxidación del UCx a U₃O₈; la cantidad máxima de calor generado es dos veces más consecutiva cuando el proceso de estabilización del UCx se realiza con una concentración parcial de O₂ variable de 6,7 a 21 %. Puesto que esta cantidad de calor desprendida instantáneamente podría afectar negativamente al proceso si el aumento de la sobretemperatura local provocara un aumento en la temperatura global de oxidación superior especialmente al valor T_{MAX} (definido como la temperatura de inicio de la oxidación del carbono excedentario), es fundamental establecer condiciones experimentales óptimas que permitan definir un compromiso entre la velocidad de conversión y el control del desprendimiento de calor que pueda inducir una modificación en la reactividad.

15 En consecuencia, una concentración parcial de O₂ cercana al 10 % permite de esta forma optimizar el tiempo de conversión del UCx en forma de óxido limitando al mismo tiempo la exotermia desprendida vinculada con dicha reacción de oxidación.

Optimización de la temperatura del tratamiento térmico de estabilización:

20 Los aumentos de masa obtenidos a temperaturas de oxidación comprendidas entre 380 y 550 °C y la estabilización de estas magnitudes alrededor de un valor umbral $\Delta m = [6; 8]$ % definen la solidez del procedimiento con respecto a la temperatura de aplicación de tratamiento del procedimiento que permite la conversión única y controlada de la fase UC₂ de material UCx en forma óxido de tipo U₃O₈ (junto con trazas posibles de UO₂).

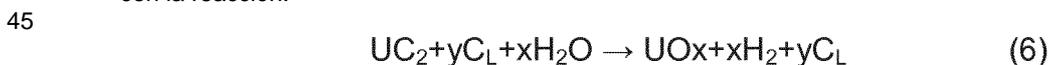
25 La figura 7 muestra una red de isotermas obtenida alrededor de una temperatura óptima de aplicación del procedimiento de 400 °C. Los perfiles obtenidos (realizados en condiciones isotermas similares a las de los obtenidos en la figura 3) permiten probar la solidez del procedimiento determinando la temperatura máxima que conduciría a la oxidación del carbono excedentario según los termogramas mostrados.

30 Cabe señalar que los termogramas obtenidos a partir de temperaturas de oxidación superiores a 550 °C (2 termogramas obtenidos a T_{oxidación}=575 °C después 700 °C representados por ejemplo en la figura 7) ponen de manifiesto una pérdida de masa de cada vez más fuerte y cada vez menos lineal: subrayan la oxidación progresiva del carbono excedentario C_L que se vuelve cada vez más pronunciada en función del aumento de temperatura de oxidación.

35 Optimización del procedimiento de la invención por adición de vapor de agua:

El solicitante también estudió la adición de vapor de H₂O antes y durante el ciclo isoterma del tratamiento del procedimiento y ha podido poner de relieve las conclusiones siguientes:

- 40
- un efecto del vapor de H₂O sobre la velocidad de conversión del material UCx en UOx bajo atmósfera oxidante, independientemente del momento de la adición del vapor de H₂O (antes o durante el tratamiento de oxidación);
 - la posibilidad de utilizar un nuevo trazador gaseoso H₂ vinculado a la reacción entre el UCx y el H₂O de acuerdo con la reacción:



50 La presencia de H₂, medida en concentración con un factor superior a 100 veces más débiles que el CO₂ desprendido durante la oxidación del UCx, se puede ser utiliza con el mismo título que este último, como elemento de un criterio de interrupción del correcto desarrollo del procedimiento. Este criterio se alcanza cuando el desprendimiento de H₂ sea inferior a un valor mínimo umbral;

- la aceleración de la fragmentación química de los materiales muy densos y la velocidad de oxidación del UCx en forma de óxido (por ejemplo, se ha medido un aumento temporal de 10 min durante un tratamiento de oxidación en condiciones isotermas realizado a 420 °C);
- la reducción en la cantidad de calor liberada y, en consecuencia, la sobretemperatura ΔT observada durante el procedimiento y especialmente al comienzo de la reacción de oxidación exotérmica del UCx a U₃O₈ (disminución ΔT del 8 % en presencia de vapor de H₂O).

60 El solicitante también ha estudiado el efecto de vapor de H₂O sobre la estabilización del UCx por microscopía electrónica ambiental de barrido. Los resultados de oxidación *in-situ* obtenidos mediante microscopía electrónica ambiental a diferentes temperaturas de oxidación y presiones parciales de vapor de H₂O han permitido poner de manifiesto la aparición de fisuras localizadas en la superficie del UCx. Estas fisuras facilitan la interacción entre las moléculas de O₂ y los conglomerados de UC₂ poco accesibles pero presentes en volumen en el seno del material UCx. Esas fisuras permiten que las moléculas de O₂ accedan más fácilmente en volumen y mejorar así considerablemente la velocidad de conversión global del UC₂ en fase óxido. Análisis posteriores realizados mediante

65

difracción de rayos X sobre los ensayos de oxidación del UCx con microscopía ambiental a distintas presiones parciales $P(\text{H}_2\text{O})$ de vapor de H_2O han revelado la presencia de UO_2 , U_3O_8 y de carbono excedentario en el material oxidado.

5 La utilización de una combinación de reactivo $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ en el tratamiento del procedimiento permite también incorporar dos tipos de reacción (corrosión y oxidación) con cambio de volumen molar de los productos procedentes de la oxidación de la fase UC₂ (UO_2 y U_3O_8 entre ellos). La presencia de estos dos óxidos favorece el cambio de volumen del producto oxidado y la aparición de limitaciones Intersticial que implican la aparición de fisuras para una mejor accesibilidad del O_2 para entrar en contacto con las superficies no oxidadas y una mejora significativa de la cinética de tratamiento.

10 La adición de vapor de H_2O al proceso es aún más adecuada para materiales iniciales másicos y densos cuyo núcleo es difícilmente accesible para el dióxigeno. Por lo tanto, tiene una influencia sobre la morfología del material inicial a estabilizar.

15 Validación del procedimiento de la invención para diferentes tipos de morfología del compuesto de carburo de uranio:

20 La estabilización de las dianas de UCx se realizó a una temperatura de estabilización de 400 °C utilizando dos formas geométricas diferentes: polvo UCx (granulometría de 150 μm) y un montaje de varias pastillas de UCx encoladas unas con otras (pastillas $\Phi=15$ mm, $e=1$ mm, densidad hidrostática = 8, porosidad >50 %). La programación del ciclo de oxidación isoterma y la variación de la masa de estas dos formas geométricas UCx durante el tratamiento de oxidación estén representadas en la figura 8. Más concretamente la curva C_{8a} se refiere a la variación de masa en el caso de pastillas, la curva C_{8b} se refiere a la variación de masa en el caso de polvo, la curva C_{8c} se refiere a la variación de la temperatura con pastillas, la curva C_{8d} se refiere a la variación de la temperatura con polvo.

25 Durante estos ensayos, también se programó un ciclo de oxidación en régimen anisotermo (subida a $T_{\text{oxidación}}=800$ °C con rampa de 10 °C/min) después de 300 min de aplicación del procedimiento para:

- 30
- determinar la temperatura máxima $T_{\text{máx}}$ correspondiente al inicio de la oxidación del carbono excedentario del material UCx;
 - analizar las diferencias de pérdida de masa del carbono excedentario en función del tipo de morfología del material de partida.

35 Los resultados obtenidos muestran, por tanto, que el proceso de la presente invención es:

- 40
- aplicable a los materiales UCx variables de tipo polvo o pastillas porque el aumento de peso del material UCx (forma o polvo) durante la oxidación tiende hacia una meseta igual a $\Delta m = 7,6$ % de conformidad con la obtención de un producto final estabilizado definido por $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{C}_L$ y confirmado por difracción de rayos X "DRX";
 - óptimo para un material UCx inicial de geometría "pastillas" porque la cinética de reacción vinculada a la reacción de oxidación del UCx a U_3O_8 es más rápida (meseta Δm alcanzada antes) y menos exotérmica que en el caso de una geometría tipo "polvo" (meseta Δm alcanzada más rápidamente y sobretemperatura local ΔT de menor amplitud y más cortas);
 - 45 - modulable con respecto a la temperatura de tratamiento del proceso independientemente del tipo de geometría del UCx. Efectivamente, para ambos casos de estas figuras, la temperatura $T_{\text{máx}}$ correspondiente al inicio de la oxidación del carbono excedentario es idéntica y se ha determinado igual a 565 °C. La experiencia demuestra, por tanto, que una desviación máxima $\Delta T = T_{\text{máx}} - T_{\text{oxidación}}$ es aplicable para probar, al finalizar la reacción, el correcto desarrollo del proceso de estabilización del UCx en forma UOx. El procedimiento es también modulable en los dos casos de estas figuras porque el aumento de masa es idéntico durante el tratamiento de oxidación en condiciones isotermas.

50 Las diferencias registradas de pérdida de masa en la oxidación del carbono excedentario muestran, que a partir de una temperatura $T_{\text{máx}}$, la aplicación del procedimiento no permite oxidar totalmente el carbono excedentario C_L contenido en el material UCx inicial, especialmente si este último tiene una geometría de tipo "pastilla". Sin embargo, sobre la base de elementos de comparación estrictamente geométricos, si la temperatura de aplicación del procedimiento debe ser superior a la temperatura $T_{\text{máx}}$ (en particular para la prueba de finalización de la reacción), la utilización de un material UCx de tipo "pastillas" en detrimento de la geometría de tipo "polvo", resulta beneficiosa en el sentido en que la oxidación del carbono excedentario no es sólo parcial, limitando de esta forma la producción de cantidades significativas CO/CO_2 a gestionar después de la aplicación del procedimiento.

60 Ejemplo de condiciones operativas para el procedimiento de estabilización de acuerdo con la invención:

65 El material inicial UCx, en forma de polvo o de pastillas de tamaño de algunos centímetros, se introduce en una plataforma, situada en el interior de un horno de oxidación.

ES 2 551 265 T3

Un gas neutro de argón, por ejemplo, se introduce a continuación en el horno y se inicia un ciclo de calentamiento de 10 °C/min hasta la obtención de una temperatura de consigna señalada $T_{\text{oxidación}}$ cercana a 400 °C.

Tras alcanzar esta temperatura $T_{\text{oxidación}}$, se programa una meseta de estabilización de 30 minutos bajo argón.

5 Tras esta meseta de estabilización, se introduce a continuación aire reconstituido solo o diluido en argón hasta un 10 % de O_2 de manera súbita en el dispositivo de medida con un caudal de gas proporcional a la cantidad de UCx inicial.

10 La oxidación del UCx en condiciones isothermas a una temperatura de estabilización $T_{\text{oxidación}}=400$ °C comienza con una duración promedio de 5 h y un sistema de análisis de gas permite controlar en tiempo real muy especialmente el consumo de O_2 y el desprendimiento de CO_2 producido durante la oxidación del UCx a U_3O_8 .

15 Cuando la concentración de O_2 alcanza la consigna impuesta a la entrada del procedimiento (preferentemente un 10 % en contenido volumétrico) y la concentración de CO_2 indica un valor inferior a 100 ppm, se realiza una prueba de verificación de recuperación de reactividad. Esta prueba consiste, por ejemplo, en aumentar rápidamente pero de forma controlada la temperatura normalmente con un $\Delta T=+50$ °C por encima de la consigna y medir el desprendimiento de O_2 y CO_2 durante este cambio de temperatura. También pueden considerarse la variación en la presión y/o la inserción de una presión parcial de vapor de H_2O como criterios/pruebas de sollicitaciones.

20 En ausencia de desprendimiento de CO_2 superior a un valor umbral (100 ppm) y/o consumo de O_2 durante la prueba, se programa un enfriamiento del horno con aire (refrigeración de varias decenas de °C/min).

25 En presencia de desprendimiento de CO_2 y/o consumo de O_2 durante la prueba de finalización de la reacción, la estabilización del UCx a una nueva temperatura $T_{\text{oxidación}}+ \Delta T$ continua mientras que las cantidades de CO_2 no sean inferiores al valor umbral (100 ppm). La adición de vapor de H_2O a la atmósfera son oxidantes puede considerarse para acelerar considerablemente la estabilización total del UCx en forma UOx . La presencia de vapor de H_2O también permitirá seguir un nuevo trazador: el H_2 que aparece durante la oxidación residual de UCx en forma óxido. Estos ensayos a diferentes temperaturas se llevan a cabo siempre que la temperatura aplicada no supere un valor máximo correspondiente a la oxidación del carbono excedentario presente en el material UCx (T_{max} cercano a 560 °C). En ausencia de nuevos desprendimientos de gases, el horno se enfría en condiciones similares a las establecidas en caso de respuesta negativa a la prueba de finalización de la reacción.

35 El residuo oxidado, de composición $U_3O_8+C_{\text{libre}}$ y en estado pulverulento final, se recoge y acondiciona a continuación según las normas de vertido aplicables. También se realiza un muestreo para el análisis mediante difracción de rayos X "DRX".

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio que tiene la fórmula:

5 UC_x + yC con $x \geq 1$ e $y > 0$, siendo x e y números reales, situado en un recinto de estabilización **caracterizado por que** comprende las siguientes etapas:

- 10 - una etapa de aumento de la temperatura interna de dicho recinto hasta una temperatura denominada de oxidación de dicho compuesto a base de carburo de uranio comprendida entre aproximadamente 380 °C y 550 °C, alimentándose a dicho recinto un gas inerte;
- una etapa de tratamiento de oxidación isoterma a dicha temperatura de oxidación, estando dicho recinto bajo presión parcial de O₂;
- 15 - una etapa de control de la consecución de la estabilización de dicho compuesto que comprende el seguimiento de la cantidad de dióxido consumida y/o de dióxido de carbono desprendido o de dióxido de carbono y de monóxido de carbono desprendidos, hasta alcanzar como mínimo un valor de consigna de entrada para el dióxido, un valor mínimo umbral para dicha cantidad de dióxido de carbono o de valores umbral para el dióxido de carbono y el monóxido de carbono.

20 2. Procedimiento de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la etapa de control de la consecución de la estabilización incluye además el seguimiento de variación de masa de los compuestos sólidos basados en carbono y uranio en el recinto, correlacionándose un aumento de masa con la oxidación del carburo de uranio en curso.

25 3. Procedimiento de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la etapa de control de la consecución de la estabilización se realiza mediante la aplicación de un aumento de la temperatura interna de dicho recinto comprendida entre dicha temperatura de oxidación y la temperatura de oxidación del carbono (estando esta temperatura excluida del intervalo) y seguimiento de la presencia del CO₂ desprendido.

30 4. Procedimiento de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** comprende la introducción de una presión parcial de vapor de H₂O en dicho recinto antes y/o durante y/o después de la etapa de oxidación.

35 5. Procedimiento de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** la etapa de control y de consecución de la estabilización comprende la detección de H₂ como marcador de seguimiento de la finalización de la oxidación en dicho recinto.

40 6. Procedimiento de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la etapa de control de la consecución de la estabilización comprende una operación de aplicación de sobrepresión del gas de reacción presente en dicho recinto de forma que acelere el final de la reacción de oxidación de dicho compuesto.

45 7. Procedimiento de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** la etapa de control de la consecución de la estabilización incluye además un ciclo de operación de aplicación de sobrepresión y de operación de aplicación de depresión del gas de reacción presente en dicho recinto.

50 8. Procedimiento de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho compuesto presenta una morfología de tipo polvo o de tipo pastilla porosa o densa.

55 9. Procedimiento de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** incluye una fase preliminar para determinar una temperatura óptima de oxidación por análisis termogravimétrico de una muestra de compuesto UC_x + yC.

10. Procedimiento de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** la temperatura óptima de oxidación varía en función del acondicionamiento del citado carburo de uranio y está comprendida entre aproximadamente 380 °C y 550 °C.

60 11. Dispositivo de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio que incluye un recinto con un horno de oxidación (B₃), estando adaptado el dispositivo especialmente para aplicar el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** comprende:

- 65 - un módulo de alimentación de gas (B₁) capaz de generar atmósferas neutras de argón o nitrógeno o parcialmente oxidantes de O₂ y/o H₂O mediante un circuito de alimentación externa que transmite un caudal de gas a dicho horno de oxidación;

- un módulo de alimentación eléctrica (B₂) que alimenta el horno de oxidación con un caudal nominal de temperatura;
 - transmitiendo dicho recinto un caudal de gas que sale hacia un módulo de regulación y servicio (B₄);
 - comprendiendo dicho módulo de regulación y servicio un primer módulo de medición de la temperatura y de potencia térmica (B₄₁) y un segundo módulo de análisis de las distintas cantidades de gases (B₄₂) presentes en el horno de oxidación, transmitiendo un caudal nominal a dichos medios de alimentación de gases y dichos medios de alimentación eléctrica.
- 5
- 10 12. Dispositivo de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** el módulo de alimentación de gases (B₁) comprende un circuito generador de vapor de agua (B₁₁), acoplado a un regulador de presión de vapor de agua (B₁₄), una alimentación de argón/nitrógeno (B₁₂), una alimentación de argón/dioxígeno (B₁₃), asociada a un regulador de presión de dioxígeno (B₁₅).
- 15 13. Dispositivo de estabilización química de un compuesto de carburo de uranio de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado por que** dicho recinto está provisto además de medios de pesaje de los compuestos sólidos basados en carbono y uranio.

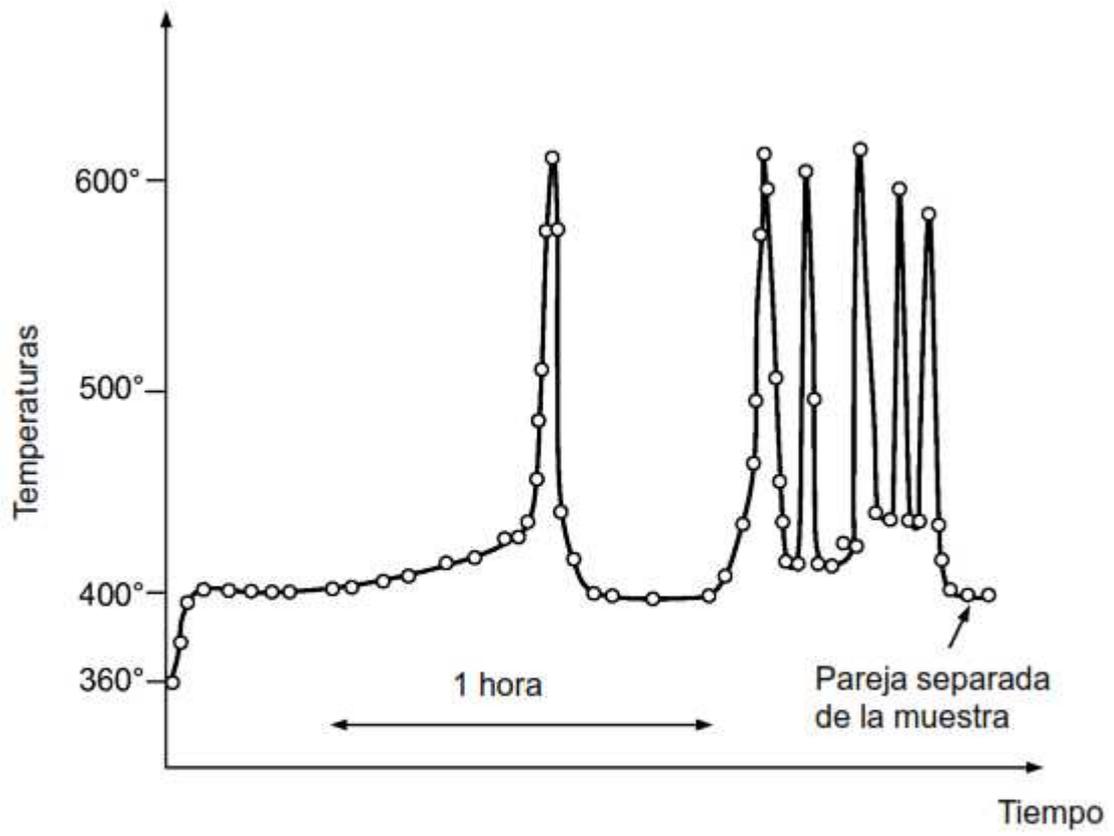


FIG.1

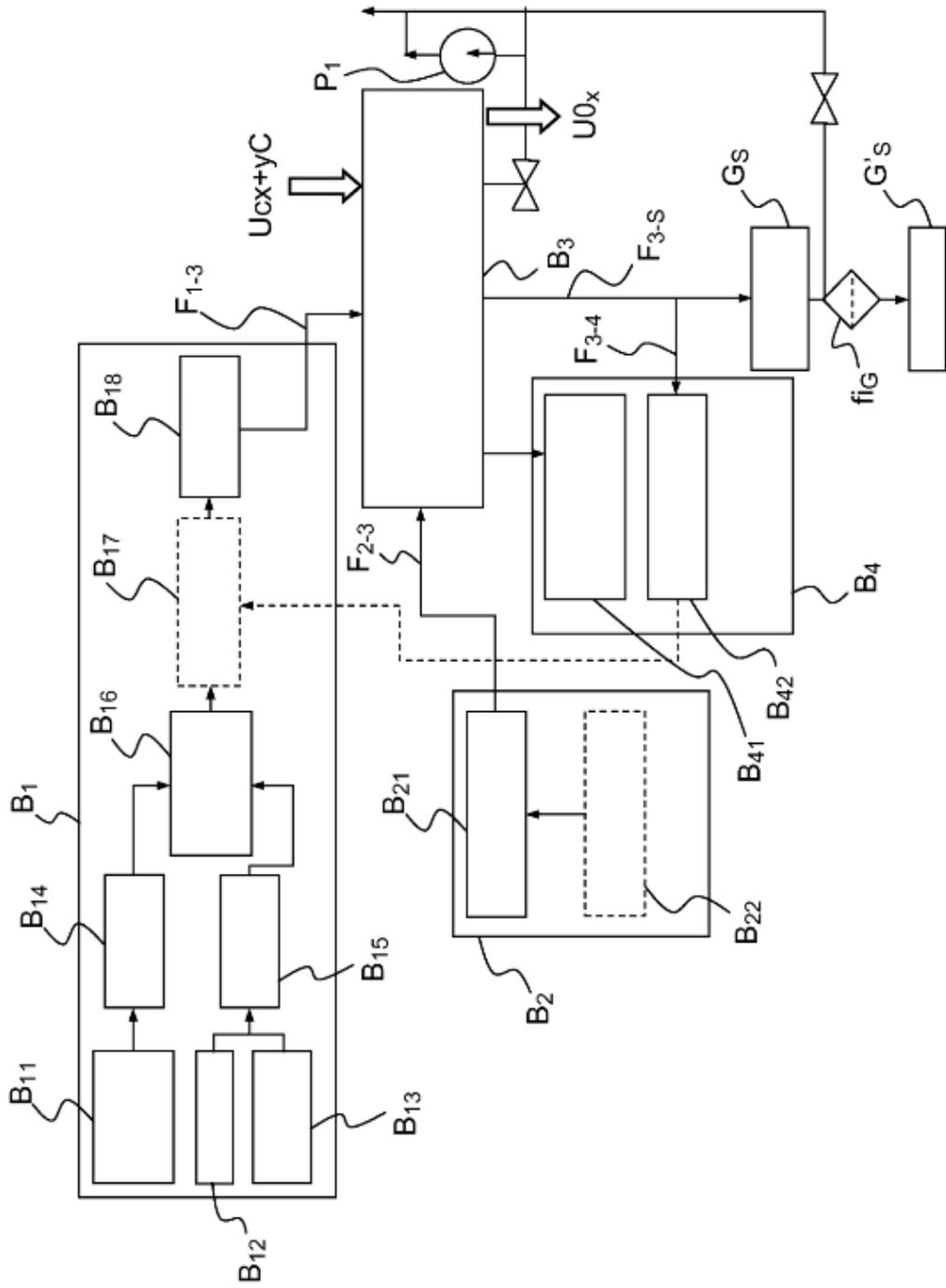


FIG.2

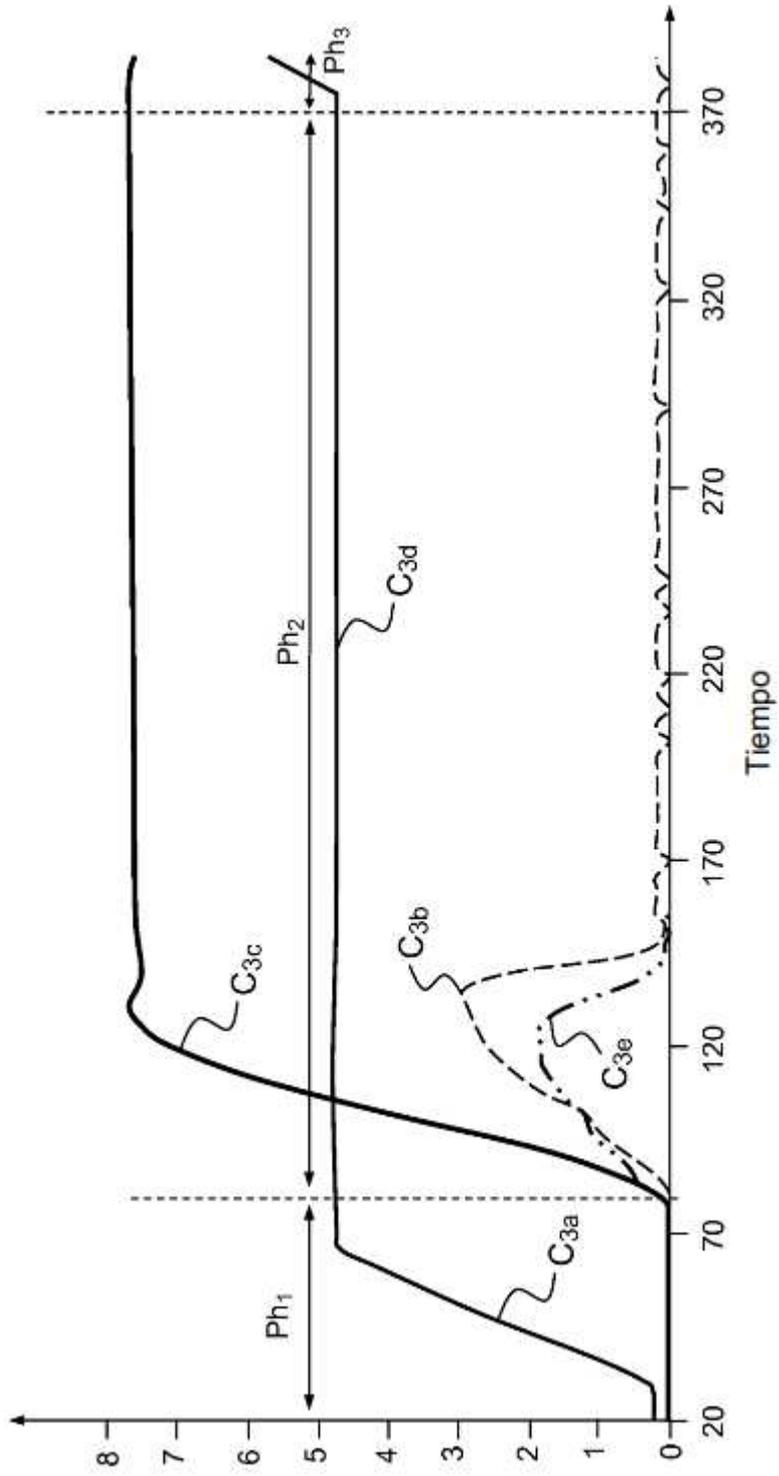


FIG.3

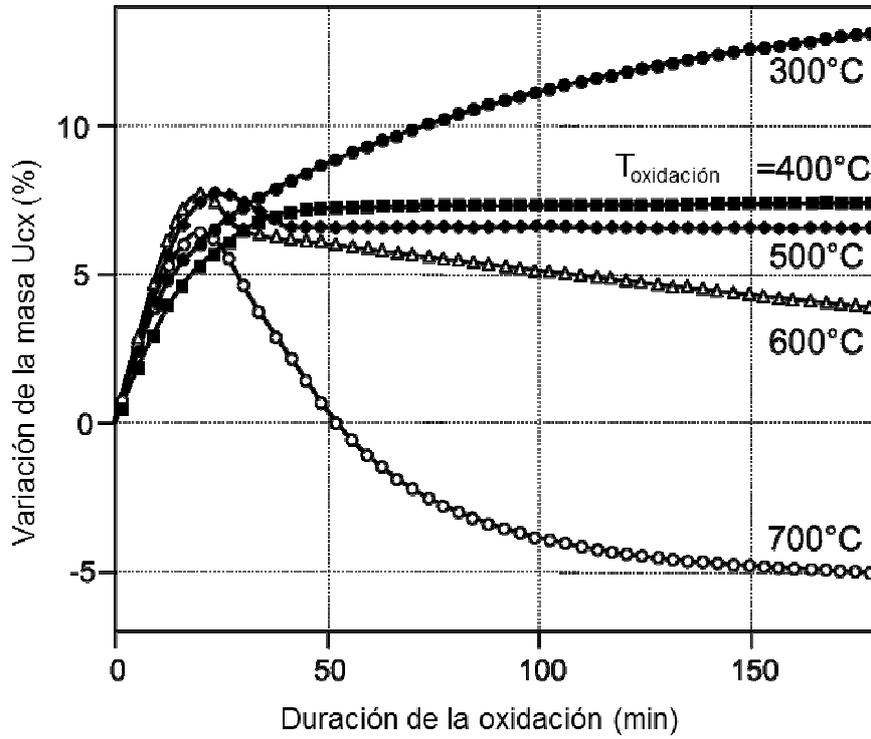


FIG.4

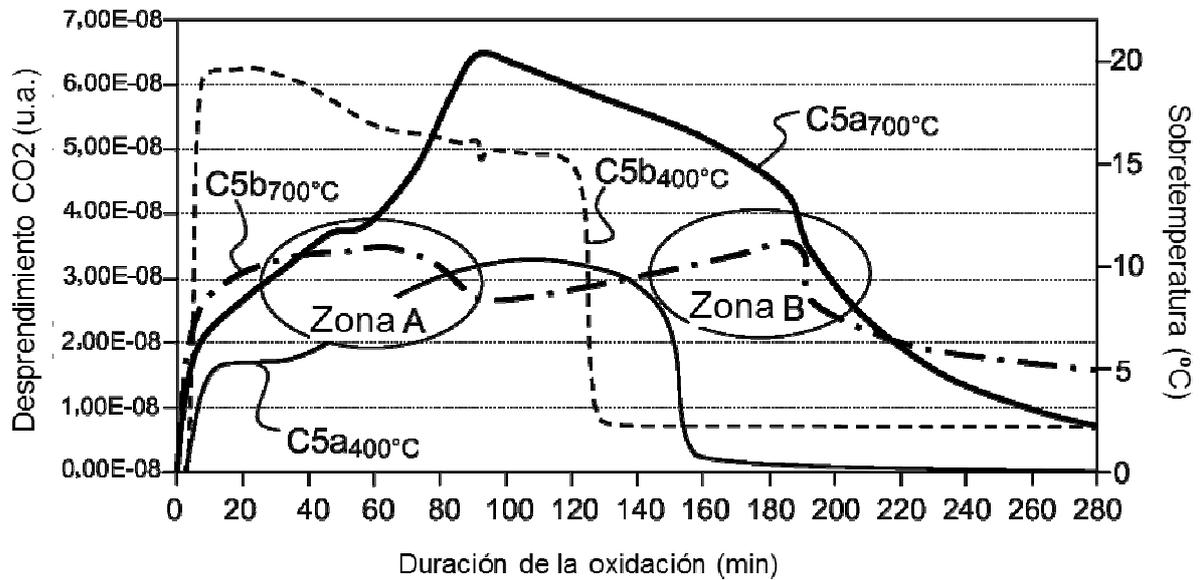


FIG.5

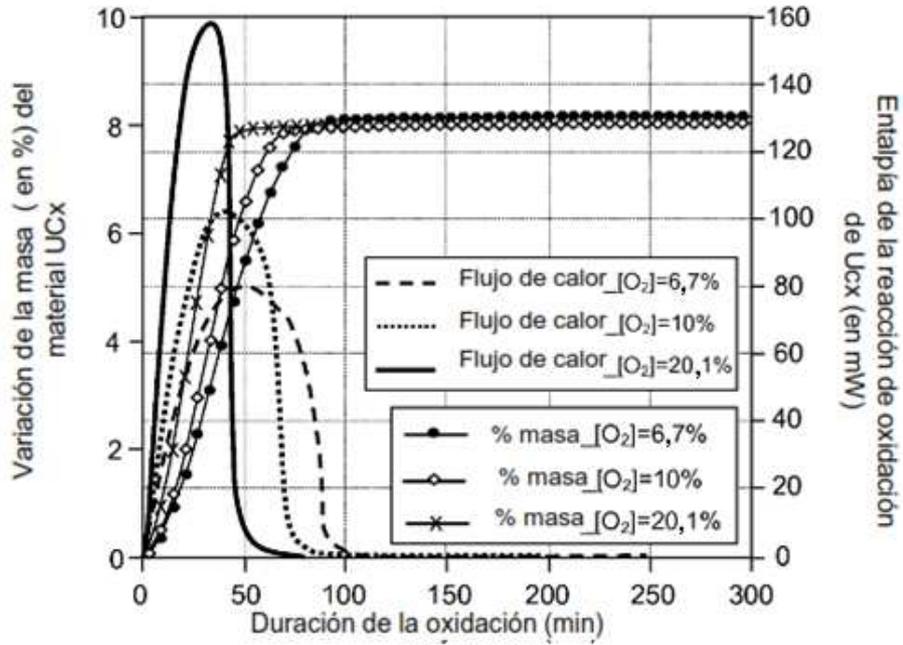


FIG.6

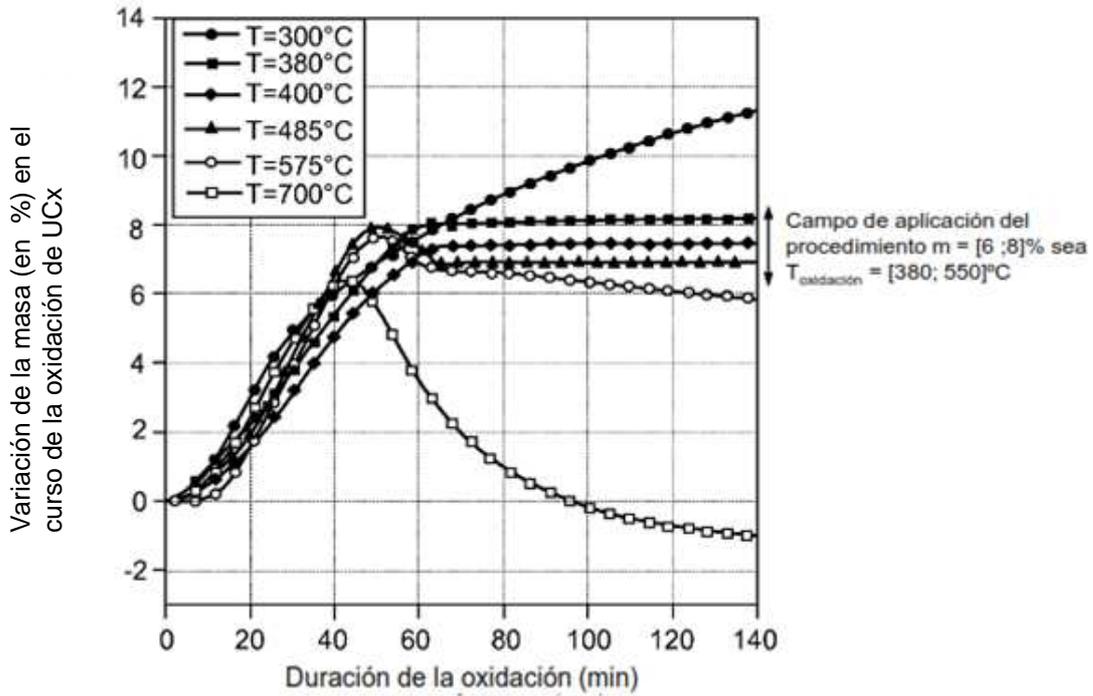
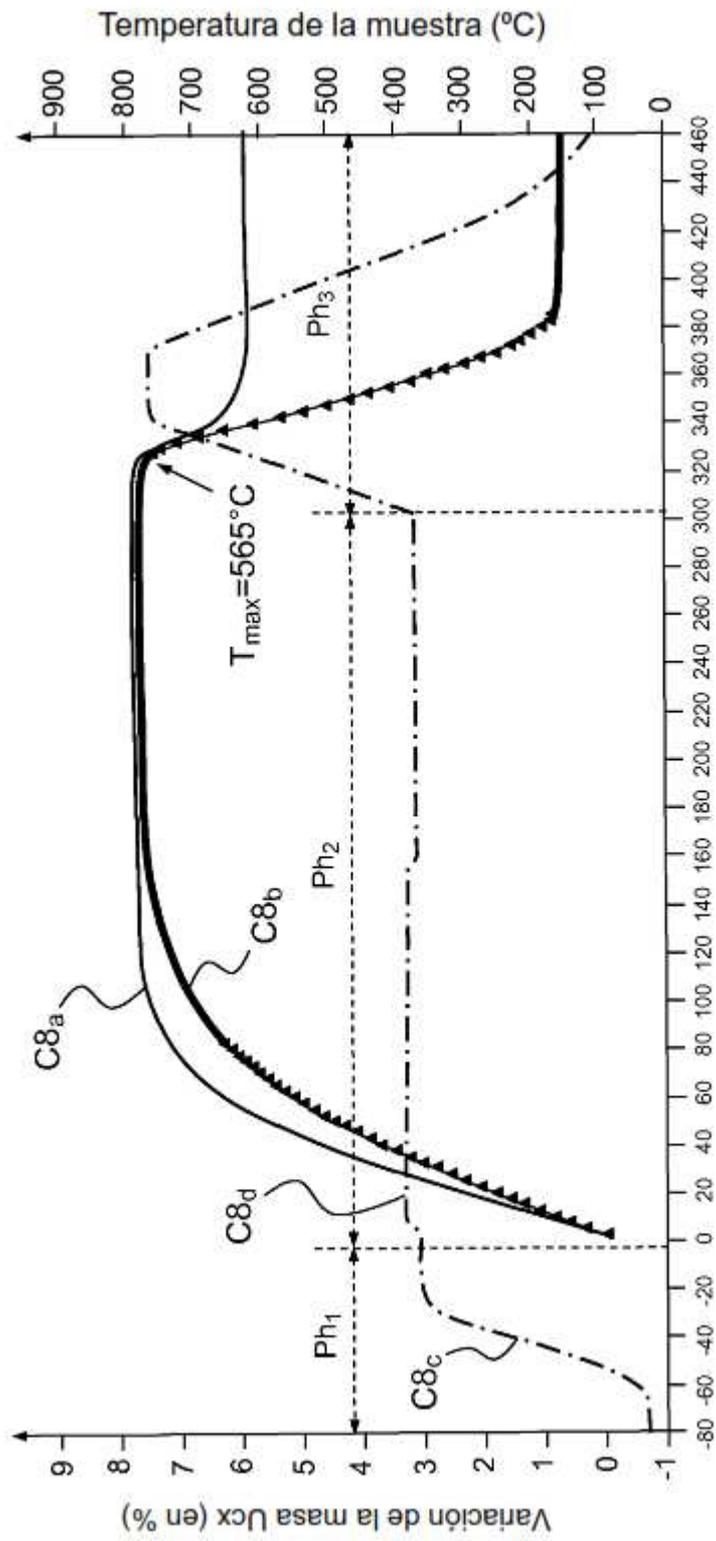


FIG.7



Duración de la oxidación (min)

FIG.8