

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

**2 807 199**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

**00 04309**

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : G 21 C 3/62, C 01 G 43/025

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 04.04.00.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 05.10.01 Bulletin 01/40.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIETE FRANCO-BELGE DE  
FABRICATION DE COMBUSTIBLE - FBFC Société en  
nom collectif — FR.

⑦2 Inventeur(s) : FEUGIER ANDRE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX LYON.

⑤4 PROCEDE DE FABRICATION DE GRANULES DE MATERIAU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE.

⑤7 Ce procédé de fabrication de granulés de matériau  
combustible nucléaire, pour la réalisation par frittage d'élé-  
ments combustibles pour un réacteur nucléaire, à partir  
d'une poudre, notamment obtenue par voie sèche, com-  
prend une étape de préparation d'une suspension homogène  
par mélange de la poudre avec au moins un liquide de  
mise en suspension, ainsi qu'une étape de granulation de la  
suspension homogène ainsi obtenue, pour élaborer les gran-  
ulés.

Le liquide de suspension comprend au moins en majeure  
partie de l'eau et l'étape de préparation de la suspension  
homogène comprend une phase de dispersion des particules  
de la poudre, jusqu'à réduire la taille des particules de  
poudre une fois dispersées dans la suspension, au-dessous  
d'une valeur au plus égale à 10 micromètres.

FR 2 807 199 - A1



La présente invention concerne un procédé et une installation de fabrication de granulés combustibles.

Elle vise plus particulièrement la fabrication de granulés du type oxyde, notamment  $UO_2$ , qui interviennent dans la réalisation de pastilles combustibles.

Ces granulés sont obtenus, de manière habituelle, à partir d'une poudre combustible nucléaire, du type oxyde, qui est produite en aval d'une étape visant à transformer en cet oxyde un composé initial, tel qu' $UF_6$ . L'obtention de cette poudre peut être opérée de différentes façons.

Un premier mode, dit par voie humide, conduit à la formation d'agrégats grossiers, dont le diamètre moyen est d'environ 1 mm. Dans ce cas, il est nécessaire d'opérer une réduction importante de la taille moyenne des particules formant cette poudre, afin de produire des granulés de taille appropriée. De plus, les granulés ainsi obtenus possèdent des caractéristiques irrégulières, ce qui rend leur utilisation délicate.

Il existe également des procédés de conversion d' $UF_6$  en  $UO_2$  faisant appel à une voie dite sèche, qui est décrite par exemple dans FR-A-2 060 242. Cette voie sèche conduit à l'obtention d'une poudre plus fine que celle formée par la mise en oeuvre de la voie humide.

On connaît, par DE-A-15 92 536, un procédé de fabrication de granulés à partir d'une poudre combustible obtenue par cette voie sèche. Ce procédé fait tout d'abord intervenir un broyage des particules constitutives de cette poudre. Puis, les particules ainsi broyées sont mises en suspension dans un liquide, qui est du trichloréthylène et joue un rôle de solvant. Il est également prévu l'adjonction d'un liant, à savoir du polyméthacrylate de butyle. La suspension ainsi réalisée est ensuite séchée par pulvérisation, en vue de sa granulation.

Ce procédé connu présente cependant certains inconvénients. En effet, il fait intervenir un nombre élevé d'étapes et se révèle peu économique, en particulier dans son application à des poudres dont le teneur en  $U_{235}$  est faible, c'est-à-dire inférieure à 1%. Par ailleurs, ce procédé est

relativement polluant, dans la mesure où il génère de nombreux effluents liés à l'utilisation du trichloréthylène, qu'il convient de retraiter.

L'invention se propose de mettre un oeuvre un procédé de fabrication de granulés qui permet de remédier à ces différents inconvénients.

A cet effet, elle a pour objet un procédé de fabrication de granulés de matériau combustible nucléaire, pour la réalisation par frittage d'éléments combustibles pour un réacteur nucléaire, à partir d'une poudre, notamment obtenue par voie sèche, ladite poudre étant constituée de particules de matériaux combustibles et comprenant au moins une poudre primaire constituée d'oxyde d'uranium à l'état de  $UO_{2+x}$ , ledit procédé comprenant une étape de préparation d'une suspension homogène par mélange de la poudre avec au moins un liquide de mise en suspension, ainsi qu'une étape de granulation de la suspension homogène ainsi obtenue, pour élaborer les granulés, notamment par atomisation-séchage, caractérisé en ce que le liquide de suspension comprend au moins en majeure partie de l'eau et en ce que l'étape de préparation de la suspension homogène comprend une phase de dispersion des particules de la poudre, jusqu'à réduire la taille des particules de poudre une fois dispersées dans la suspension, au-dessous d'une valeur au plus égale à 10 micromètres.

L'oxyde d'uranium à l'état de  $UO_{2+x}$  est un oxyde d'uranium présentant une légère surstoéchiométrie.

Le procédé de l'invention fait appel à un nombre d'étapes limité et permet en particulier de s'affranchir de l'étape de broyage mise en oeuvre dans l'art antérieur. De plus, il ne génère pas d'effluents liquides, dans la mesure où tout le liquide utilisé pour la mise en suspension de la poudre est vaporisé lors de l'étape de séchage par pulvérisation de cette suspension.

Par ailleurs, le procédé de l'invention ne génère pratiquement pas d'effluents gazeux toxiques, étant donné que le gaz provenant de la vaporisation du liquide aqueux évoqué ci-dessus est débarrassé de toute trace de produit uranifère avant rejet. Ceci est à comparer avec l'art antérieur, dans

lequel il est fait appel à du trichloréthylène, dont le caractère nocif est avéré.

Conformément à l'invention, le liquide de mise en suspension comprend une fraction d'eau supérieure à 95% en poids, de préférence supérieure à 98%.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, le procédé comprend une étape d'ajout d'un additif apte à augmenter le rapport O/U de la poudre primaire, de manière à augmenter la solidité des pastilles crues fabriquées à partir de cette poudre primaire.

Selon une première variante de l'invention, l'additif est apte à permettre la formation de liaisons hydroxyles sur l'oxyde d'uranium à l'état de  $UO_{2,x}$ , de manière à provoquer une augmentation du rapport O/U de la poudre. Une telle mesure est conforme à l'enseignement de EP-A-0 092 475. Un tel additif de formation de liaisons hydroxyles est par exemple l'eau oxygénée. On ajoute cette dernière dans la suspension, selon des proportions comprises entre 0,1 et 5% en poids de l'ensemble de la suspension, de préférence entre 0,3 et 2%.

Selon une seconde variante de l'invention, l'additif apte à augmenter le rapport O/U de la poudre primaire est constitué par une poudre complémentaire, formée essentiellement d'oxyde d'uranium à l'état de  $U_3O_8$ . Cette poudre complémentaire peut être ajoutée à la poudre primaire et mélangée à cette dernière, avant mise en contact avec le liquide, en vue de la formation de la suspension. On peut également ajouter cette poudre complémentaire de  $U_3O_8$  dans l'eau de mise en suspension même, par l'intermédiaire de moyens d'arrivée séparés de ceux permettant l'amenée de la poudre primaire, ou de tout autre manière conduisant à une suspension composée du mélange des deux poudres.

L'oxyde d'uranium à l'état  $U_3O_8$ , qui forme cette poudre complémentaire, doit être à l'état non fritté. Il peut être préparé par oxydation de l'oxyde d'uranium à l'état de  $UO_2$ , par voie sèche, conformément à l'enseignement de EP-A-0 249 549.

Cet oxyde  $U_3O_8$  peut également être fabriqué directement à partir de  $UF_6$ , dans un four de conversion, en l'absence de gaz réducteur, tel que de l'hydrogène. Une telle fabrication

est par exemple décrite dans FR-A-2 771 725.

Il est également possible de préparer un tel oxyde  $U_3O_8$  par oxydation ménagée de  $UO_2$ , en sortie du four de conversion, au moyen d'un mélange contenant de l'oxygène et un gaz vecteur, tel que de l'azote. Ce mélange sera contrôlé, quant à ses proportions, son débit et sa température, de manière à obtenir la transformation de l' $UO_2$  en  $U_3O_8$  selon le rendement désiré.

Il est avantageux de réaliser la fabrication d'oxyde d'uranium à l'état de  $U_3O_8$  dans la même installation que celle ayant servi à préparer la poudre d' $UO_{2+x}$ . Ceci induit une économie considérable et conduit à un produit présentant sensiblement les mêmes caractéristiques et avantages que celui obtenu par calcination de l' $UO_{2+x}$  à basse température, tel que décrit dans l'exemple 2 ci-après.

Selon une autre caractéristique de l'invention, on ajoute à la poudre primaire constituée d'oxyde d'uranium à l'état d' $UO_{2+x}$ , une quantité de poudre complémentaire constituée de  $U_3O_8$  comprise entre 5 et 40%, de préférence entre 15 et 25% du mélange de poudres ainsi formé.

Prévoir l'ajout d'un tel additif, permettant d'augmenter le rapport O/U de la poudre primaire est avantageux. En effet, cette mesure permet de conférer une solidité particulièrement intéressante aux pastilles crues, fabriquées à partir des granulés obtenus conformément à l'invention.

La dispersion des particules de poudres, visant à réduire leur taille à 10 micromètres au plus, peut être opérée de façon mécanique, par l'intermédiaire d'un appareil dénommé disperseur.

Selon une autre caractéristique de l'invention, on ajoute au mélange formé par la poudre et le liquide de mise en suspension, un adjuvant de dispersion. Ce dernier est par exemple un produit de la famille des polyméthacrylates d'ammonium. L'emploi d'un tel adjuvant permet d'éviter la sédimentation des particules de poudres et facilite ainsi leur désagrégation.

Selon une autre caractéristique de l'invention, on ajoute dans la suspension, après la phase de dispersion, un liant organique d'ajustement de la viscosité de cette suspension. Un

tel liant organique, qui est par exemple de l'alcool polyvinylique, ou bien encore du polyéthylèneglycol, contribue également à améliorer la tenue mécanique des granulées une fois réalisés.

5 Selon une autre caractéristique de l'invention, on mélange la poudre primaire avec au moins une poudre annexe formée par des oxydes de terres rares. Ces derniers sont par exemple l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$ , ou un autre produit neutrophage, tel  $Er_2O_3$ .

10 Selon une autre caractéristique de l'invention, la teneur en matière sèche de la suspension est comprise entre 60 et 80%, de préférence entre 65 et 75% en poids de cette suspension. La matière sèche comprend les poudres d'oxyde d'uranium, sous ses différentes formes, notamment  $UO_{2+x}$  et  $U_3O_8$ , ainsi que  
15 d'éventuelles poudres d'oxydes mixtes.

Divers exemples non limitatifs, illustrant la mise en oeuvre de l'invention, sont explicités dans ce qui suit.

#### Exemple 1

On mélange 65% en poids d'oxyde d'uranium, à l'état de  
20  $UO_{2+x}$ , et 35% d'eau, dans un dispositif comprenant une cuve mise en relation avec un disperseur, qui est de type ULTRATURRAX. Cette cuve est équipée d'une hélice de brassage, dont la vitesse de rotation est de 150 tours/minute. Par ailleurs, on ajoute au mélange d'eau et d'oxyde d'uranium, un adjuvant de  
25 dispersion, tel que celui commercialisé par la société POLYPLASTIC SA sous la référence commerciale DARVAN-C. Puis, une fois la dispersion réalisée, on ajoute 0,3% en poids d'alcool polyvinylique, de manière à rehausser la viscosité de la suspension ainsi formée.

30 Le temps de séjour du mélange dépend de la masse des composants qui le forment. A titre d'exemple, lorsqu'on traite 20 kg d'oxyde d'uranium, un temps de séjour de 5 minutes dans le disperseur est suffisant pour atteindre le degré de dispersion souhaité.

35 La suspension est ensuite transférée dans une cuve de stockage, qui alimente, par l'intermédiaire d'une pompe de gavage, un atomiseur-sécheur, conforme à un de ceux commercialisés par la société NIRO. Ceci permet la

déshydratation et la solidification des particules présentes dans la suspension, de manière à obtenir des granulés de matériaux combustibles nucléaires. Ces derniers sont ensuite utilisés, de façon connue, pour la fabrication de pastilles combustibles nucléaires.

Exemple 2

On prépare une poudre d' $U_3O_8$ . A cet effet, on oxyde une poudre d' $UO_{2+x}$  par passage dans des nacelles, dans un four à 330°C parcouru par de l'air, la durée de séjour de cette poudre étant de 3 heures. On mélange la poudre d' $U_3O_8$  ainsi obtenue avec une poudre d' $UO_{2+x}$ , selon des fractions respectives de 20% et 80% en poids.

On réalise ensuite une suspension, par dispersion du mélange de poudres ainsi formé dans de l'eau, au sein d'un disperseur conforme à celui décrit dans l'exemple 1. Les proportions massiques du mélange de poudre et de l'eau sont respectivement de 65% et de 35%. Puis, on ajoute 0,1% en poids de DARVAN-C, et ensuite 0,3% en poids d'alcool polyvinylique, de façon à former une suspension. Cette dernière est ensuite admise dans un atomiseur-sécheur, de façon à former des granulés servant la fabrication de pastilles de combustible nucléaire, de façon analogue à ce qui a été décrit dans l'exemple 1.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de granulés de matériau  
5 combustible nucléaire, pour la réalisation par frittage  
d'éléments combustibles pour un réacteur nucléaire, à partir  
d'une poudre, notamment obtenue par voie sèche, ladite poudre  
étant formée de particules de matériaux combustibles et  
comprenant au moins une poudre primaire constituée d'oxyde  
10 d'uranium à l'état de  $UO_{2,x}$ , ledit procédé comprenant une étape  
de préparation d'une suspension homogène par mélange de la  
poudre avec au moins un liquide de mise en suspension, ainsi  
qu'une étape de granulation de la suspension homogène ainsi  
obtenue, pour élaborer les granulés, notamment par atomisation-  
15 séchage, caractérisé en ce que le liquide de suspension  
comprend au moins en majeure partie de l'eau et en ce que  
l'étape de préparation de la suspension homogène comprend une  
phase de dispersion des particules de la poudre, jusqu'à  
réduire la taille des particules de poudre une fois dispersées  
20 dans la suspension, au-dessous d'une valeur au plus égale à 10  
micromètres.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
le liquide de mise en suspension comprend une fraction d'eau  
supérieure à 95% en poids, de préférence supérieure à 98%.

25 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2,  
caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'ajout d'un additif  
apte à augmenter le rapport O/U de la poudre primaire, de  
manière à augmenter la solidité des pastilles crues fabriquées  
à partir de ladite poudre primaire.

30 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que  
l'additif est apte à permettre la formation de liaisons  
hydroxyles sur l'oxyde d'uranium à l'état de  $UO_{2,x}$ .

35 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que  
l'additif apte à permettre la formation de liaisons hydroxyles  
est l'eau oxygénée.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce  
qu'on ajoute l'eau oxygénée selon des proportions comprises  
entre 0,1 et 5% en poids de l'ensemble de la suspension, de

préférence entre 1 et 2%.

5 7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'additif apte à augmenter le rapport O/U de la poudre primaire est constitué par une poudre complémentaire, formée essentiellement d'oxyde d'uranium à l'état de  $U_3O_8$ .

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on ajoute à la poudre primaire, une quantité de poudre complémentaire comprise entre 5 et 40%, de préférence entre 15 et 25% du mélange de poudres ainsi formé.

10 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on ajoute un adjuvant de dispersion au mélange formé par la poudre et le liquide de mise en suspension.

15 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on ajoute dans la suspension, après la phase de dispersion, un liant organique d'ajustement de la viscosité de cette suspension.

20 11. Procédé selon l'un des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on mélange la poudre primaire avec au moins une poudre annexe formée par des oxydes de terres rares.

25 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la teneur en matière sèche de la suspension est comprise entre 60 et 80%, de préférence entre 65 et 75% en poids de cette suspension.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 589011  
FR 0004309

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	FR 2 786 479 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 2 juin 2000 (2000-06-02) * le document en entier *	1-12	G21C3/62 C01G43/025
A	EP 0 092 475 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 26 octobre 1983 (1983-10-26) * revendications 1-6 *	5	
A	FR 1 438 020 A (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) 7 juillet 1966 (1966-07-07) * le document en entier *	1	
D,A	& DE 15 92 536 A (UNITED KINGDOM ATOMIC AUTHORITY) 25 juin 1970 (1970-06-25)	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			G21C C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 mars 2001		Brothier, J-A	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1