ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1009054A6

NUMERO DE DEPOT : 09500670

Classif. Internat. : G21C

Date de délivrance le : 05 Novembre 1996

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 01 Août 1995 à 15H15 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, Wittelsbacherplatz 2, D-80333 MUNCHEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN Joëlle, OFFICE VAN MALDEREN, Place Reine Fabiola 6/1 - B 1083 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE FABRICATION DE COMPRIMES D'OXYDE MIXTE DE (U, PU)O2.

INVENTEUR(S) : Keutz Horst, Muehlstr. 28, D-63526 Erlensee (DE);Koenigs Wilhelm, Adolf-Reichweinstr. 8, D-63517 Rodenbach (DE);Krellmann Juergen, Ringstr. 40, D-63897 Miltenberg (DE)

PRIORITE(S) 14.02.95 DE DEA19504902

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 05 Novembre 1996
PAR DELEGATION SPECIALE

DUMONT DE CHASSART
Secrétaire d'Administration

09500670A6

Procédé de fabrication de comprimés d'oxyde mixte de $(U, Pu)O_2$.

L'invention concerne un procédé de fabrication de comprimés d'oxyde mixte de $(U, Pu)O_2$ par broyage, notamment passage au broyeur à boulets, de produit broyé contenant de l'oxyde d'uranium et de l'oxyde de plutonium, que l'on granule ensuite et que l'on comprime en pastilles qui sont ensuite frittées en les comprimés d'oxyde mixte.

On connaît un procédé de ce genre par la demande de brevet publiée en République Fédérale d'Allemagne sous le N°27 41 820. Comme produit broyé, on utilise, dans ce procédé, un mélange de poudre de UO_2 et de poudre de PuO_2. On prévoit deux stades de granulation immédiatement précédés respectivement d'une compression du produit à granuler. Le produit granulé provenant du premier stade de granulation est comprimé supplémentairement avant la compression prévue en amont du deuxième stade de granulation et est fritté et ensuite broyé dans un broyeur à boulets.

Le produit granulé provenant du deuxième stade de granulation est comprimé en pastilles qui sont ensuite frittées en les comprimés d'oxyde mixte. Ces comprimés d'oxyde mixte constituent des comprimés de combustible nucléaire, avec lesquels on remplit des crayons combustibles d'assemblage combustible de réacteur nucléaire. Si les deux poudres du produit broyé ne sont pas frittées, la proportion d'oxyde de plutonium de ces comprimés de combustible nucléaire est soluble, au moins à 99 % en poids par rapport à

Pu dans l'acide nitrique (sans addition d'acide fluorhydrique). Les comprimés de combustible nucléaire peuvent donc être retraités facilement après la combustion dans un réacteur nucléaire.

L'invention vise à perfectionner le procédé connu de manière que les comprimés d'oxyde mixte obtenus après le frittage aient une densité de frittage particulièrement grande. Une densité de frittage particulièrement grande de ce genre fait notamment que les comprimés d'oxyde mixte conservent leurs dimensions pendant leur utilisation dans un réacteur nucléaire. En outre, ces comprimés d'oxyde mixte ont une grande teneur en combustible nucléaire et de plus ils dégagent peu de gaz fissiles.

Le procédé suivant l'invention consiste à utiliser comme produit broyé des corps frittés en oxyde mixte de (U, Pu)O_2, qui ont une granulométrie inférieure ou égale à 3 mm, et à broyer très finement le produit broyé en une poudre ayant une granulométrie moyenne $d_{50,3}$ inférieure ou égale à 3 microns.

La granulométrie du produit broyé est déterminée par analyse granulométrique avec un tamis suivant la norme DIN 4188 (octobre 1977) et la granulométrie moyenne $D_{50,3}$ de la poudre est déterminée suivant la norme DIN 66141 (février 1974).

Par le procédé suivant l'invention on obtient non seulement avec une densité de frittage particulièrement grande des comprimés d'oxyde mixte non frittés et bien solubles dans l'acide nitrique pur (sans addition d'acide fluorhydrique), mais le produit broyé peut aussi être fragmenté en déchets d'oxyde mixte qui lors de la fabrication de comprimés de combustible nucléaire frittés à partir d'oxyde mixte de (U, Pu)O_2 se produit sous la forme de déchets ou de rebut et dont la proportion d'oxyde de plutonium est soluble dans l'acide nitrique pur (sans

addition d'acide fluorhydrique) à pas plus de 97 % en poids par rapport au Pu dissous. La proportion d'oxyde de plutonium de comprimés d'oxyde mixte de (U, Pu)O_2 obtenue par le procédé suivant l'invention à partir de ces déchets ou rebut est soluble à plus de 99 % en poids par rapport au Pu dissous dans l'acide nitrique pur (sans addition d'acide fluorhydrique).

En outre on peut se dispenser d'un second stade de granulation avec compression en amont, frittage, broyage dans un broyeur à boulets et recompression du produit granulé.

De préférence le procédé consiste :

- à utiliser du produit broyé qui contient au moins l'une des substances du groupe constitué de UO_2 non fritté et de PuO_2 non fritté avec une proportion totale des substances de ce groupe de 40 % en poids au plus;
- à utiliser du produit broyé ayant une proportion totale des substances du groupe de 15 % en poids au plus ;
- à utiliser du produit broyé qui ne contient pas de substance du groupe.

On peut ainsi régler l'enrichissement en substances fissiles des comprimés d'oxyde mixte obtenus. Si le produit broyé utilisé ne contient pas des substances du groupe, on peut obtenir également un recyclage particulièrement peu coûteux de grandes quantités de déchets d'oxyde mixte fritté.

De préférence le procédé consiste :

- à ajouter au produit broyé un adjuvant de broyage ;
- à utiliser comme adjuvant de broyage au moins l'un des composés chimiques choisis parmi des stéarates, des polyalcools et des amines ;
- à utiliser comme adjuvant de broyage au moins l'un des composés chimiques du groupe du stéarate de zinc, du stéarate d'aluminium et du propanediol ;
- à ajouter au produit broyé de 0,1 à 1,5 % en poids d'adjuvant de broyage.

Cela permet de prévenir tout collage du produit broyé à la cuve de broyage et aux boulets de broyage.

Il est certes connu par le EP-A-0.036 214 de broyer lors de la fabrication de comprimés de combustible nucléaire à base d'oxyde mixte fritté un mélange de poudre de UO_2 et de poudre de PuO_2 et d'ajouter avant la granulation à ce mélange broyé de fins germes d'agglomération en oxyde mixte d'uranium et de plutonium fritté qui sont constitués par de la poudre de recyclage provenant de fabrications antérieures de comprimés de combustible nucléaire à base d'oxyde mixte fritté. Les deux poudres du mélange de poudres ne peuvent être que non frittées. Mais la poudre recyclée n'est ajoutée au mélange de poudres broyées qu'en quantités très petites.

L'invention et ses avantages seront explicités d'une manière plus précise au moyen du dessin sur des exemples de réalisation.

Le dessin représente un schéma de circulation d'un procédé suivant l'invention.

La matière de départ est constituée par des corps frittés en oxyde mixte de (U, Pu)O_2, la matière recyclée provenant de la fabrication de comprimés d'oxyde mixte de (U, Pu)O_2. Une première charge 1 de la matière recyclée a une teneur en plutonium autre qu'une deuxième charge 2 de cette matière recyclée. Les deux charges sont obtenues par mélange de poudre de UO_2 et de poudre de PuO_2 non frittées et ensuite par compression et frittage sans que le mélange ait été broyé. La solubilité de la proportion d'oxyde de plutonium dans les deux charges dans l'acide nitrique pur (sans addition d'acide fluorhydrique), n'est donc que de 80 % en poids par rapport au Pu dissous.

Les deux charges sont fragmentées indépendamment dans un dispositif de fragmentation à mâchoires ou à rouleaux en des corps frittés dont la granulométrie est inférieure ou égale à 3 mm.

Ensuite les corps frittés obtenus par fragmentation sont pré-broyés pendant 30 minutes environ indépendamment l'un de l'autre en un produit broyé homogène d'une granulométrie inférieure ou égale à 160 μ dans un broyeur par attrition ou un broyeur à boulets.

Après le pré-broyage, on analyse séparément pour les deux charges la teneur en U, la teneur en Pu et la teneur en isotopes de Pu.

En fonction du résultat de l'analyse et du rapport Pu/(Pu+U) visé, on ajoute de la matière provenant des deux charges dans un broyeur à boulets et on broie très finement pendant 24 heures avec 0,6 % en poids de stéarate de zinc. Le produit broyé est alors une poudre ayant une granulométrie moyenne $d_{50,3}$ = 1,35 μm. Au lieu du broyeur à boulets on peut également utiliser un broyeur par attrition dans lequel une durée de broyage de 1 heure est suffisante.

A la poudre on ajoute 0,4 % en poids de diamide d'acide oxalique ou 0,3 % en poids de diamide d'acide azodicarboxylique comme agent porogène. Puis on granule le mélange dans un tambour fermé tournant sur soi-même en un granulé ayant un diamètre moyen $d_{50,3}$ de l'ordre de 10 μm à 600 μm, de préférence de 300 μm.

On ajoute ensuite au granulé 0,1 % en poids de stéarate de zinc ou 0,1 % en poids de stéarate d'aluminium comme adjuvant de compression. On comprime ensuite le granulé dans une presse en des pastilles avec une densité de compression de 8,5 g/cm^3. Ces pastilles sont ensuite frittées à 1.720°C pendant 6 heures dans un four de frittage en atmosphère d'argon et d'hydrogène. Les comprimés obtenus à partir des pastilles d'oxyde mixte de (U, Pu)O_2 ont une densité de frittage de 10,45 g/cm^3. La solubilité de leurs proportions d'oxyde de plutonium dans de l'acide nitrique pur (sans addition d'acide fluorhydrique) est de 99,95 % en poids relativement au Pu dissous.

Si au lieu de la matière 2 recyclée dans le schéma de circulation, on ajoute de la poudre de PuO_2 non frittée d'une granulométrie inférieure ou égale à 7,5 microns au produit broyé de la charge 1 et si l'on broie finement le mélange avec 0,2 % en poids de stéarate d'aluminium en une poudre ayant une granulométrie moyenne $d_{50,3}$ = 1,2 µm, on obtient après la granulation du produit broyé la compression du granulé en des pastilles et le frittage de ces pastilles conformément à l'exemple de réalisation ci-dessus, des comprimés d'oxyde mixte de $UPuO_2$ ayant une densité de frittage de 10,5 g/cm^3. La solubilité de la proportion d'oxyde de plutonium de ces comprimés d'oxyde mixte dans l'acide pur (sans addition d'acide fluorhydrique) est de 99,7 % en poids relativement au Pu dissous.

Revendications

1. Procédé de fabrication de comprimés d'oxyde mixte de (U, Pu)O_2 par broyage, notamment par passage au broyeur à boulets, de produits broyés contenant de l'oxyde d'uranium et de l'oxyde de plutonium que l'on granule ensuite et que l'on comprime en pastilles qui sont ensuite frittées en les comprimés d'oxyde mixte,
caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme produits broyés des corps frittés en oxyde mixte de (U, Pu)O_2, qui ont une granulométrie inférieure ou égale à 3 mm, et à broyer très finement le produit broyé en une poudre ayant une granulométrie moyenne $d_{50,3}$ inférieure ou égale à 3 microns.

2. Procédé suivant la revendication 1,
caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser du produit broyé qui contient au moins l'une des substances du groupe constitué de UO_2 non fritté et de PuO_2 non fritté avec une proportion totale des substances de ce groupe de 40 % en poids au plus.

3. Procédé suivant la revendication 2,
caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser du produit broyé ayant une proportion totale des substances du groupe de 15 % en poids au plus.

4. Procédé suivant la revendication 3,
caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser du produit broyé qui ne contient pas de substance du groupe.

5. Procédé suivant la revendication 1,
caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter au produit broyé un adjuvant de broyage.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme adjuvant de broyage au moins l'un des composés chimiques choisis parmi des stéarates, des polyalcools et des amines.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme adjuvant de broyage au moins l'un des composés chimiques du groupe du stéarate de zinc, du stéarate d'aluminium et du propanediol.

8. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter au produit broyé de 0,1 à 1,5 % en poids d'adjuvant de broyage.

9. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à la poudre obtenue par broyage très fin un agent porogène.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme agent porogène au moins un composé chimique choisi parmi le diamide de l'acide oxalique et un diamide d'acide azodicarboxylique.

11. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à la poudre ou granulé un adjuvant de compression.

12. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme adjuvant de compression du stéarate de zinc et/ou du stéarate d'aluminium.

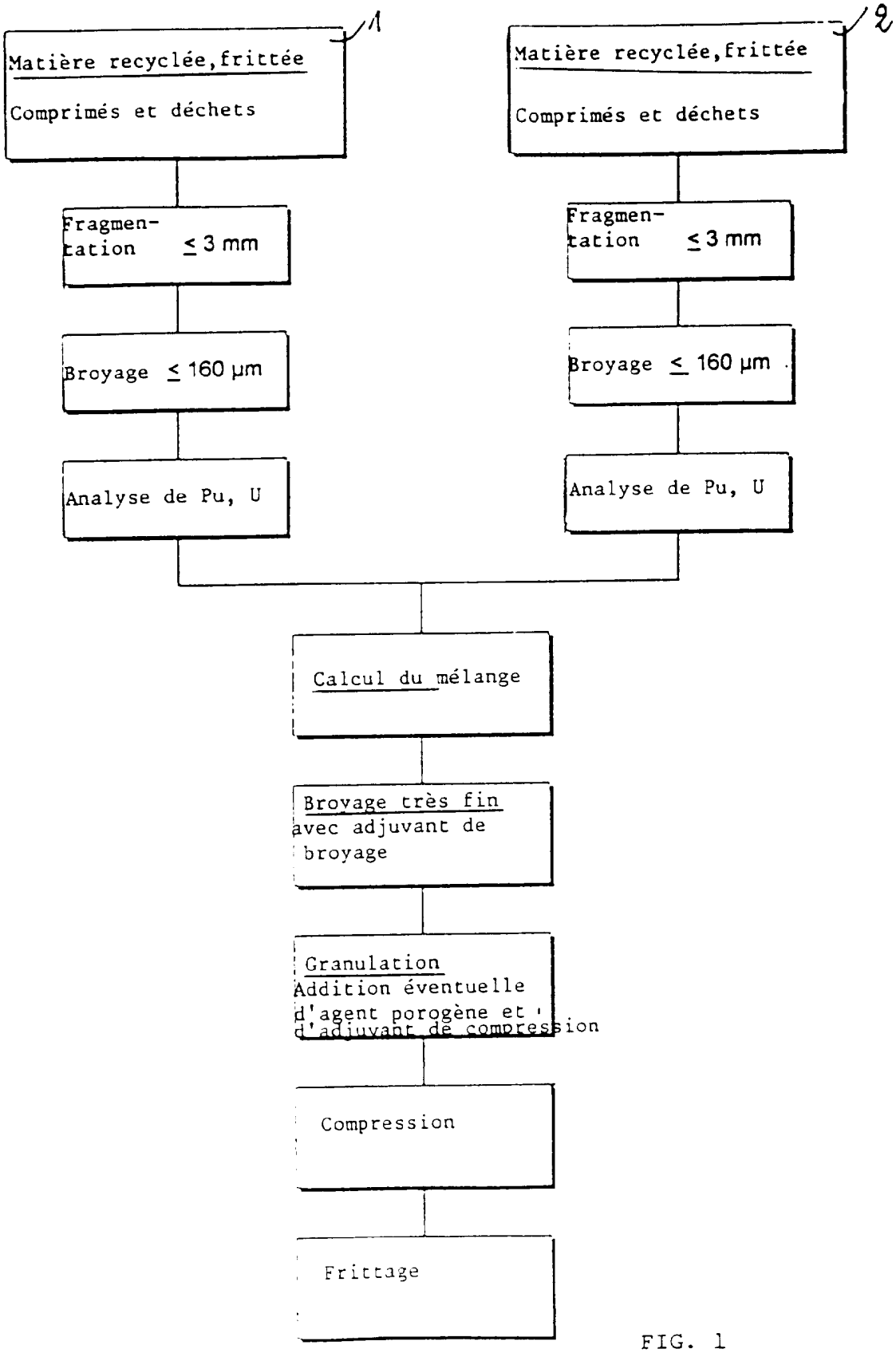

1
Matière recyclée, frittée
Comprimés et déchets
Fragmen-tation ≤ 3 mm
Broyage ≤ 160 µm
Analyse de Pu, U
2
Matière recyclée, frittée
Comprimés et déchets
Fragmen-tation ≤ 3 mm
Broyage ≤ 160 µm
Analyse de Pu, U
Calcul du mélange
Broyage très fin
avec adjuvant de broyage
Granulation
Addition éventuelle d'agent porogène et d'adjuvant de compression
Compression
Frittage

FIG. 1