ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1013494A3

NUMERO DE DEPOT : 2001/0223

Classif. Internat. : G21C C01G

Date de délivrance le : 05 Février 2002

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 04 Avril 2001 à 14H30 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : STE FRANCO-BELGE DE FABRICATION DE COMBUSTIBLES - FBFC
Tour Framatome 1 Place de la Coupole, F-92400 COURBEVOIE(FRANCE)

représenté(e)(s) par : ADYNS Gilbert, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 - B 1310 LA HULPE.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE FABRICATION DE GRANULES DE MATERIAU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE.

INVENTEUR(S) : Feugier André, Léon, Quartier Pilène, F-26300 Chatuzange le Goubert (FR)

PRIORITE(S) 04.04.00 FR FRA 0004309

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 Février 2002
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

PROCEDE DE FABRICATION DE GRANULES DE MATERIAU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE

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 surstoechiométrie.

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 l'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.

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.

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 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 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 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.

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.

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.

REVENDICATIONS

1. 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 formée 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.

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%.

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.

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}.

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 0,3 et 2%.

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.

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.

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.

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.

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.

ABREGE

PROCEDE DE FABRICATION DE GRANULES DE MATERIAU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE

Ce 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, comprend 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.

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.

Cet abrégé ne comporte pas de figure

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

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: 8 mars 2001

Examinateur: Brothier, J-A

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0004309 FA 589011

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date d08-03-2001
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2786479 A	02-06-2000	WO 0030978 A	02-06-2000
EP 0092475 A	26-10-1983	FR 2525208 A	21-10-1983
		BR 8301982 A	20-12-1983
		DE 3360432 D	29-08-1985
		ES 521620 D	16-01-1987
		ES 8702871 A	01-04-1987
		JP 1739555 C	26-02-1993
		JP 4024289 B	24-04-1992
		JP 58194741 A	12-11-1983
		KR 9106895 B	10-09-1991
		US RE33243 E	26-06-1990
		US 4617158 A	14-10-1986
		YU 87683 A	31-12-1985
		ZA 8302752 A	25-01-1984
FR 1438020 A	07-07-1966	BE 666106 A	29-12-1965
		GB 1105325 A	06-03-1968
		US 3321560 A	23-05-1967

EPO FORM P0465