

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1001424A4

NUMERO DE DEPOT : 8700035

Classif. Internat.: C01G G21C

Date de délivrance : 31 Octobre 1989

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 21 Janvier 1987 à 14h20
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ALKEM GmbH
Rodenbacher chaussee 6, 6450 HANAU(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)s par : OVERATH Philippe, CABINET BEDE, Avenue Antoine
Depage, 13 - 1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR PREPARER UNE SOLUTION DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE DIFFICILEMENT SOLUBLE ET, EN PARTICULIER, DU PUO2 OU D'UN OXYDE MIXTE (U/PU)O2.

INVENTEUR(S) : Steinhauser Michael, Georg-Koch-Str. 10, 8031 EICHENAU (DE); Hoffmann Günter, Ackerstrasse 9, 8000 Munich 90 (DE); Weigel Fritz, Germaniastrasse 14, 8000 Munich 40 (DE); Wittmann Kurt, Vogelsbergstrasse 38, 6455 Erlensee (DE); Schäfer Dieter, Eichenweg 4, 8751 Leidersbach (DE)

Priorité(s) 22.01.86 DE DEA 3601826

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) demandeur(s).

Bruxelles, le 31 Octobre 1989
PAR DELEGATION SPECIALE :

D. VANDERGHEYNST
Conseiller-adjoint à l'Office
de la Propriété Industrielle

- 1 Procédé pour préparer une solution de combustible nucléaire
difficilement soluble et, en particulier,
de PuO_2 ou d'un oxyde mixte $(\text{U/Pu})\text{O}_2$
-

5 La présente invention concerne un procédé pour
préparer une solution de combustible nucléaire difficile-
ment soluble et, en particulier, de PuO_2 ou d'un oxyde mix-
te $(\text{U/Pu})\text{O}_2$ dans l'acide nitrique, dans un récipient dont
la fermeture est hermétique pour les gaz (autoclave).

10 Un procédé de ce genre est déjà connu d'après
le brevet européen 00 49 827. Ce procédé comporte le chauf-
fage d'une suspension de PuO_2 ou d'un oxyde mixte $(\text{U/Pu})\text{O}_2$
dans l'acide nitrique concentré dans un autoclave. L'aci-
de nitrique et le combustible nucléaire sont mélangés et
15 agités ensemble dans un autoclave dont la fermeture est
étanche aux gaz. La température du combustible nucléaire
et de l'acide nitrique dans l'autoclave est avantageusement
égale ou supérieure à la température d'ébullition de l'a-
cide nitrique à pression normale (pression atmosphérique).

20 Ce procédé permet de dissoudre, par exemple,
4 g de PuO_2 dans 30 ml d'acide nitrique concentré à envi-
ron 220°C et après environ 20 heures. On obtient ainsi une
concentration finale de 130 g de plutonium par litre.

Des teneurs en plutonium sensiblement plus éle-

1 vées dans cette solution ne peuvent pas être atteintes au
moyen de ce procédé connu, vu que la vitesse de dissolution
tend vers zéro lorsque la concentration en plutonium dans
la solution devient plus importante.

5 La présente invention a pour objet de perfection-
ner le procédé déjà connu, afin d'atteindre des concentra-
tions plus élevées en combustible nucléaire dans la solu-
tion d'acide nitrique.

10 Pour atteindre ce résultat, on utilise, conformé-
ment à l'invention, un procédé du type décrit ci-dessus,
dans lequel l'acide nitrique est vaporisé dans le récipient
et est condensé, tandis que l'acide nitrique condensé frais
vient ruisseler sur le combustible nucléaire en dehors de
la solution.

15 De cette manière, il existe à tout moment de l'a-
cide nitrique exempt de combustible nucléaire disponible
pour assurer la dissolution du combustible nucléaire, si
bien que la vitesse de dissolution du combustible nucléai-
re a toujours sa valeur la plus élevée. On peut atteindre
20 ainsi des concentrations en combustible nucléaire diffici-
lement soluble dans l'acide nitrique qui correspondent
à la solubilité maximale du combustible nucléaire dans l'a-
cide nitrique dans les conditions normales (température
ambiante et pression atmosphérique).

25 Il est particulièrement avantageux pour la pré-
paration d'un acide nitrique exempt de combustible nu-
cléaire que le combustible nucléaire soit mouillé sans ê-
tre mis en suspension.

Il est également avantageux d'utiliser un réci-
30 pient fermé de manière étanche aux gaz, dans lequel le com-
bustible nucléaire se trouve sur un support poreux en des-
sous d'un élément refroidi, sur lequel l'acide sulfurique
vaporisé vient se condenser.

Un récipient de ce genre permet de maintenir une
35 circulation d'acide nitrique en circuit fermé avec des

1 dispositifs simples.

L'invention et ses avantages seront décrits plus en détail à l'aide d'un exemple d'exécution et des figures en annexe, qui représentent respectivement :

5 La figure 1, une coupe fortement schématisée dans le sens longitudinal d'un autoclave pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

La figure 2, un diagramme des vitesses de dissolution.

10 L'autoclave 1 représenté à la figure 1 est fermé de manière étanche aux gaz par un couvercle 2, au moyen des vis 3. L'autoclave 1 présente à l'extérieur une enveloppe céramique 5, dans laquelle sont placées des spires électriques chauffantes 7, permettant de chauffer l'autoclave 1. A l'intérieur, sur le fond de l'autoclave 1, se
15 trouve un agitateur 4, auquel correspond sur la face extérieure du fond un électroaimant 6 qui entraîne l'agitateur 4 par accouplement magnétique.

L'autoclave 1 et le couvercle 2 sont réalisés
20 en acier inoxydable. Leurs faces intérieures sont pourvues d'un revêtement, non représenté, en polytétrafluoréthylène, qui résiste à l'acide nitrique. Sur la face intérieure du couvercle 2 est également formé un doigt de refroidissement 8 en acier inoxydable, qui présente également
25 un revêtement, non représenté, en polytétrafluoréthylène. Dans ce doigt de refroidissement 8 est disposé un tube 9, par lequel peut couler un fluide réfrigérant, par exemple, de l'eau.

Au doigt de refroidissement 8 est suspendu, à
30 l'extérieur, un panier 10 en polytétrafluoréthylène qui présente sur sa périphérie des fentes 11 et sur son fond des fentes 16. A l'intérieur de ce panier 10 est disposée une cuvette 12 ouverte vers le haut, en feutre de fibres de verre, placée à une certaine distance de la face intérieure du panier 10. Cette distance est assurée au moyen
35

1 d'entretoises 13 en polytétrafluoréthylène placées entre
la cuvette 12 et le panier 10.

Le doigt de refroidissement 8 pénètre dans la cuvette 12 par son extrémité amincie. Sur le fond de la cuvette 12 se trouve une poudre de combustible nucléaire 14 constituée, par exemple, de PuO_2 qui sert de support poreux pour la cuvette 12.

A l'intérieur, sur le fond, l'autoclave 1 est rempli d'acide nitrique concentré 15, dont la surface libre 18 est à une certaine distance du panier 10. Cet acide nitrique 15 est agité par l'agitateur 4. L'acide nitrique 15 est avantageusement exempt de fluorure, si bien que, au cours du traitement ultérieur de la solution, les installations de traitement ne sont pas soumises à des problèmes de corrosion et que les procédés chimiques ultérieurs ne sont pas entravés.

Par suite du chauffage de l'autoclave 1 par les spires électriques chauffantes 7, l'acide nitrique 15 s'évapore continuellement et arrive sous forme gazeuse, par les fentes 11 et 16, à l'intérieur du panier 10 où l'acide nitrique se condense à l'extérieur du doigt de refroidissement 8. Des gouttes 17 tombent continuellement du doigt de refroidissement 8 et ces gouttes, constituées d'acide nitrique condensé frais ne contenant pas de PuO_2 dissous, tombent sur la poudre de PuO_2 14 qui se trouve au-dessus de la surface libre 18 de l'acide nitrique 15 et donc en dehors de l'acide nitrique 15 formant la solution sur le fond de la cuvette 12. Cette poudre de PuO_2 14 est donc recouverte et traversée en permanence par un condensat d'acide nitrique frais, sans que la poudre de PuO_2 14 ne soit mise en suspension. Le condensat d'acide nitrique dissout donc le PuO_2 et la solution liquide traverse la paroi de la cuvette 12 et s'égoutte par les fentes 16 dans le fond du panier 10, pour tomber à nouveau dans l'acide nitrique 15 situé sur le fond de l'autoclave 1. Si ce circuit

1 fermé de l'acide nitrique est maintenu suffisamment long-
temps, la totalité du PuO_2 14 situé sur le fond de la cu-
vette 12 se trouve dissoute dans l'acide nitrique 15.

L'autoclave 1 est avantageusement chauffé de fa-
5 çon à ce que les gouttes 17 de concentré d'acide nitrique
frais aient une température de l'ordre de 150 à 250°C.
Dans l'autoclave règne donc une surpression correspondante.

Le diagramme de la figure 2 indique les quanti-
tés de PuO_2 dissoutes en pour-cent en poids, en fonction
10 du temps de dissolution exprimé en heures.

La courbe I de la figure 2 a été mesurée pour le
procédé de la présente invention utilisant un autoclave 1
fermé de manière hermétique aux gaz et tel que représenté
à la figure 1, ce procédé comportant la dissolution de 5 g
15 de poudre de PuO_2 sur le fond de la cuvette 12, pour une
température des gouttes 17 d'acide nitrique concentré de
220°C, la quantité d'acide nitrique concentré 15 étant de
20 ml. Après douze heures, la totalité du PuO_2 était dis-
soute et la concentration finale atteinte était de 250 g
20 de plutonium par litre de solution. A titre comparatif, la
même quantité de la même poudre de PuO_2 a été mélangée a-
vec la même quantité d'acide nitrique concentré et la sus-
pension a été chauffée à 220°C dans un autoclave fermé de
manière hermétique aux gaz. La vitesse de dissolution est
25 représentée par la courbe II de la figure 2, qui montre
que, après 12 heures, on n'avait atteint qu'une concentra-
tion de 130 g de plutonium par litre de solution, cette
concentration n'augmentant plus si l'on prolonge la pério-
de de dissolution.

30 Enfin, la même quantité de la même poudre de
 PuO_2 a été placée sur le fond de la cuvette 12 et traitée
par la même quantité d'acide nitrique concentré 15 dans
un autoclave 1 suivant figure 1. Le couvercle 2 fermait
l'autoclave 1 de manière étanche aux gaz, mais un canal
35 d'égalisation de pression 20, représenté en traits pointil-

lés à la figure 1 et de faible diamètre, communiquait avec l'extérieur par le doigt de refroidissement 8, si bien que la pression atmosphérique régnait toujours dans l'autoclave 1. L'acide nitrique concentré 15 sur le fond de l'autoclave 1 ne pouvait donc pas être chauffé à une température supérieure à la température d'ébullition à pression normale (environ 120°C) et les gouttes 17 de condensat d'acide nitrique frais tombant sur la poudre de PuO_2 n'avaient donc qu'une température inférieure à cette température d'ébullition.

Les vitesses de dissolution sont représentées à la courbe III de la figure 2. Après 12 heures, la concentration en plutonium dans la solution n'était toujours que d'environ 15 g/litre. Cette concentration n'a pas pu être augmentée, même en prolongeant le temps de dissolution.

Il en résulte donc que le procédé propre à la présente invention et correspondant à la courbe I de la figure 2 permet d'atteindre une vitesse de dissolution qui est sensiblement plus grande que la somme des vitesses de dissolution correspondant aux courbes II et III.

4 revendications

2 figures

Revendications

1. Procédé pour préparer une solution de combustible nucléaire difficilement soluble et, en particulier,
5 de PuO_2 ou d'un oxyde mixte de $(\text{U/Pu})\text{O}_2$ dans l'acide nitrique dans un récipient fermé de manière hermétique aux gaz (autoclave), caractérisé en ce que l'acide nitrique (15) dans le récipient (1) est vaporisé et est condensé et que
10 le condensat d'acide nitrique frais (17) vient ruisseler sur le combustible nucléaire (14) en dehors de la solution.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le combustible nucléaire (14) est recouvert de liquide sans mise en suspension.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
15 en ce que la température du condensat d'acide nitrique frais (17) est réglée à une valeur comprise dans la gamme de 150 à 250°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise un récipient (1) fermé
20 de manière étanche aux gaz, dans lequel le combustible nucléaire (14) se trouve sur un support poreux (12) en dessous d'un élément refroidi (8), sur lequel l'acide nitrique vaporisé vient se condenser.

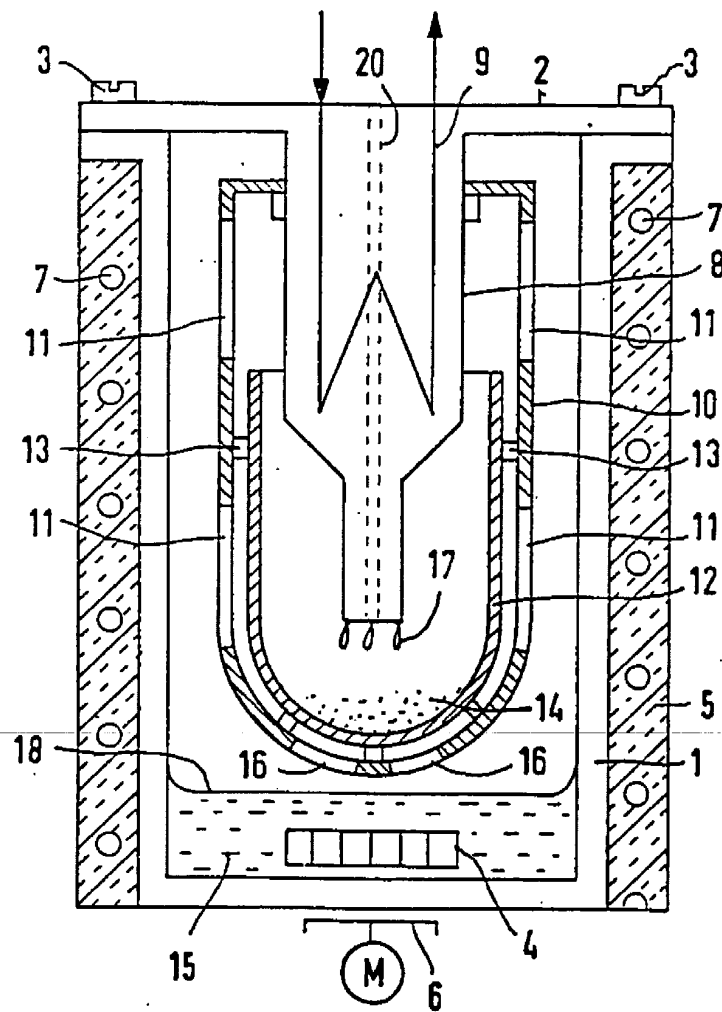


FIG 1

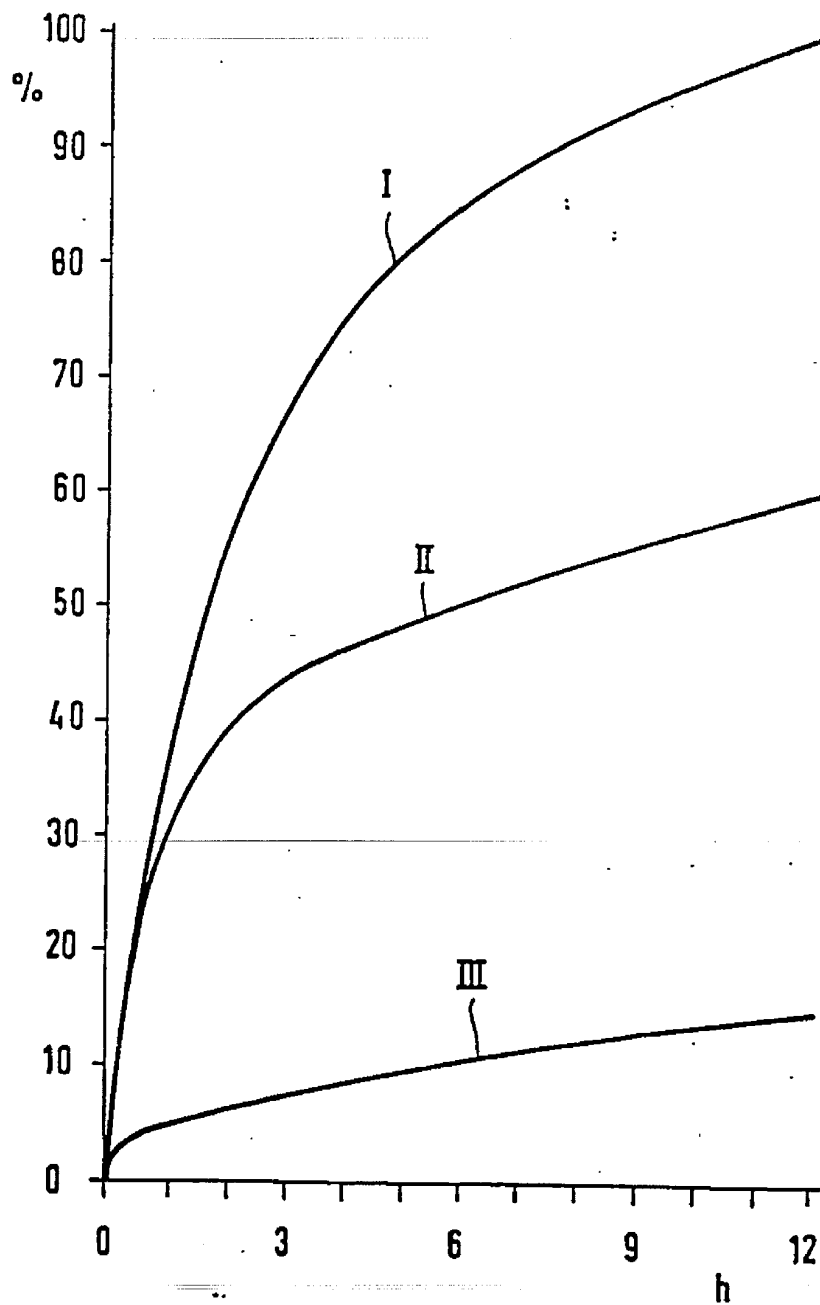


FIG 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8700035
BO 49

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
D, A	EP-A-0 049 827 (ALKEM) * Page 10, revendications 1-6 * ---	1-4	C 01 G 56/00 G 21 C 19/46
A	US-A-3 034 868 (E.E. ERICKSON) * Colonne 6, revendication 1; figure 2 *	1	
A	US-A-3 794 470 (F.G. MEYER) * Page 1, résumé * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 01 G G 21 C B 01 D B 01 F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20-04-1989		LIBBERECHT-VERBEECK E.M.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8700035
B0 49

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28/04/89

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0049827	21-04-82	DE-A- 3038807	03-06-82
		CA-A- 1186902	14-05-85
		US-A- 4528130	09-07-85
US-A- 3034868		Aucun	
US-A- 3794470	26-02-74	Aucun	