

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 22.08.11.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.03.13 Bulletin 13/09.

(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) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR.

(72) Inventeur(s) : PICART SEBASTIEN, REMY ELODIE et DELAHAYE THIBAUD.

(73) Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES.

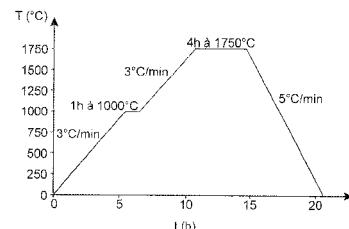
(74) Mandataire(s) : BREVALEX Société à responsabilité limitée.

(54) PROCEDE DE PREPARATION D'UN COMBUSTIBLE NUCLEAIRE POREUX.

(57) L'invention a trait à un procédé de fabrication d'un combustible poreux comprenant de l'uranium, éventuellement du plutonium, et éventuellement au moins un actinide mineur comprenant successivement les étapes suivantes :

a) une étape de compactage d'un mélange comprenant un premier type d'agglomérats comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme de dioxyde d'uranium UO₂, éventuellement de l'oxyde de plutonium, et éventuellement au moins un oxyde d'un actinide mineur, et un deuxième type d'agglomérats comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme d'octaoxyde de triuranium U₃O₈, éventuellement de l'oxyde de plutonium, et éventuellement au moins un oxyde d'un actinide mineur;

b) une étape de réduction en milieu réducteur du mélange compacté, de sorte à réduire tout ou partie de l'octaoxyde de triuranium U₃O₈ en dioxyde d'uranium UO₂.



**PROCEDE DE PREPARATION D'UN COMBUSTIBLE NUCLEAIRE
POREUX**

DESCRIPTION

5 DOMAIN TECHNIQUE

L'invention a trait à un procédé de préparation d'un combustible nucléaire poreux comprenant de l'uranium, éventuellement du plutonium et éventuellement au moins un actinide mineur mettant en œuvre des étapes ne faisant pas intervenir de composés pulvérulents de ces éléments.

10 Ce procédé peut trouver, en particulier, application dans le recyclage d'actinides mineurs via l'incorporation de ces actinides mineurs dans le combustible susmentionné, lequel est destiné à être utilisé pour constituer des crayons nucléaires pour réacteur nucléaire ou encore, à entrer dans la constitution de cibles de transmutation, en vue d'effectuer des expériences de transmutation nucléaire 15 notamment pour mieux comprendre le mécanisme de transmutation de ces éléments actinides mineurs.

20 Ce procédé peut trouver, plus largement, application simplement dans la fabrication de combustibles poreux comprenant de l'uranium.

25 On précise, pour la suite de l'exposé, que par actinide mineur, on entend les éléments actinides autres que l'uranium, le plutonium et le thorium, formés dans les réacteurs par captures successives de neutrons par les noyaux de combustible standard, les 30 actinides mineurs étant l'américium, le curium et le neptunium.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

En fonctionnement, les réacteurs à eau pressurisée fonctionnant avec des combustibles à base d'uranium génèrent des produits de fission, dont certains sont sous forme de gaz, ainsi que des éléments lourds : les actinides mineurs. Ces derniers, formés par captures neutroniques successives des noyaux du combustible, sont principalement des isotopes du neptunium, de l'américium et du curium. Ils sont à l'origine d'une forte émission α et d'un dégagement de gaz hélium en quantité importante. Pour des raisons de sécurité, il est donc préférable que les combustibles neufs à base d'uranium présentent intrinsèquement, du fait de ces phénomènes intervenant en cours d'usage ou en cours de stockage pour les combustibles intégrant, dès leur fabrication, une quantité non négligeable d'actinides mineurs, un niveau de porosité stable sous irradiation, qui permette, l'évacuation de ces gaz de fission et de l'hélium de décroissance sans dégradation physique du combustible.

Après usage, les combustibles comprenant des actinides mineurs sont recyclés actuellement selon deux voies distinctes connues sous les appellations suivantes :

- 25 -le recyclage hétérogène ; et
 -le recyclage homogène.

Dans le cas du recyclage hétérogène, les actinides mineurs sont séparés, lors du traitement du combustible usé, de l'uranium et du plutonium, et sont ensuite incorporés, à une teneur plus élevée, dans des éléments de combustible fertile distincts des éléments

de combustible fissile standard du réacteur. Les éléments de combustible comprenant les actinides mineurs peuvent consister, par exemple, en des éléments de couverture disposés en périphérie du cœur d'un réacteur. Cette voie de recyclage permet, notamment, d'éviter de dégrader les caractéristiques du cœur des réacteurs par des combustibles non standards incorporant des actinides mineurs en concentrant les problèmes de recyclage générés par ces actinides sur un flux de matière réduit.

Dans le cas du recyclage homogène, les actinides mineurs sont mélangés, à une faible teneur, et sont répartis de façon quasi uniforme dans la totalité des éléments de combustible standard de réacteur. Pour ce faire, lors du traitement du combustible usé, l'uranium, le plutonium et les actinides mineurs sont traités ensemble pour former des oxydes, lesquels sont ensuite utilisés dans la fabrication desdits combustibles.

L'introduction d'actinides mineurs dans des combustibles destinés au cœur de réacteur se traduit, au même titre que pour les combustibles où les actinides mineurs apparaissent en cours d'usage, par une émission importante, au sein de ces combustibles, de gaz de fission et par une forte émission α . Pour des raisons de sécurité, il faut donc prévoir des combustibles présentant une microstructure comportant un niveau de porosité stable sous irradiation, qui permet, qui plus est, l'évacuation des gaz de fission et de l'hélium de décroissance sans dégradation physique du combustible. Le taux de porosité recommandé

pour de tels combustibles doit être de l'ordre de 14 à 16%, de même que la porosité doit être une porosité ouverte, de sorte à faciliter le relâchement de l'hélium produit et éviter les phénomènes de gonflement 5 du combustible subséquents à l'auto-irradiation induite par la production d'actinides mineurs.

Pour essayer d'approcher voire d'atteindre un tel taux, il est connu d'incorporer dans le précurseur combustible des quantités importantes 10 d'agents porogènes organiques pendant l'étape de mélange/broyage des oxydes susmentionnés. Toutefois, la tenue dans le temps des agents porogènes organiques n'est pas assurée compte tenu du niveau élevé 15 d'émission α générée par la présence des actinides mineurs. En effet, les agents porogènes utilisés actuellement (tels que l'azodicarbonamide) perdent très rapidement leurs propriétés, ce qui peut générer un important taux de rebut difficilement gérable du fait 20 de la présence des actinides mineurs. Il en résulte une impossibilité de stocker les mélanges précurseurs destinés à constituer les combustibles et, du fait de la dégradation des agents porogènes, un risque de 25 gonflement des pastilles du combustible avant frittage destinées à entrer dans la constitution du combustible. Il s'ensuit, de ce fait, une impossibilité d'obtenir des combustibles présentant une porosité contrôlée.

Les présents inventeurs se sont fixé pour but de proposer un procédé de préparation d'un combustible poreux comprenant de l'uranium, ne 30 présentant pas les inconvénients inhérents à l'utilisation des agents porogènes organiques, à savoir

la dégradation de ces agents dès le stade du mélange des précurseurs du combustible, ce procédé innovant passant par l'utilisation d'agents porogènes inorganiques, qui permettent, entre autres, un contrôle 5 de la porosité, tant en termes quantitatifs qu'en termes qualitatifs (notamment en termes de tailles de pores et de caractéristiques de pores).

EXPOSÉ DE L'INVENTION

10 Ainsi, l'invention a trait à un procédé de fabrication d'un combustible poreux comprenant de l'uranium, éventuellement du plutonium, et éventuellement au moins un actinide mineur comprenant successivement les étapes suivantes :

15 a) une étape de compactage d'un mélange comprenant un premier type d'agglomérats comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme de dioxyde d'uranium UO_2 , éventuellement de l'oxyde de plutonium, et éventuellement au moins un oxyde d'un actinide mineur, 20 et un deuxième type d'agglomérats comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme d'octaoxyde de triuranium U_3O_8 , éventuellement de l'oxyde de plutonium, et éventuellement au moins un oxyde d'un actinide mineur;

25 b) une étape de réduction en milieu réducteur du mélange compacté, de sorte à réduire tout ou partie de l'octaoxyde de triuranium U_3O_8 en dioxyde d'uranium UO_2 .

Ce procédé innovant présente les avantages suivants :

30 -du fait de l'utilisation d'agglomérats et non de poudres en tant que telles, il n'induit pas les

dangers liés à la manipulation de poudres (tels que la dispersion et la volatilité), les dangers étant d'autant plus importants ici que l'invention se situe dans le domaine nucléaire ;

5 -il ne fait pas intervenir d'étape de granulation de poudres, ce qui permet de réduire les risques de contamination liés à la présence de fines particules générées durant une telle étape ;

10 -du fait que la réduction de l'octaoxyde de triuranium U_3O_8 s'accompagne d'une diminution de volume d'environ 30%, il est possible, en jouant sur la forme des agglomérats du deuxième type, sur la quantité d'octaoxyde de triuranium U_3O_8 contenu en ceux-ci et sur la proportion d'agglomérats du deuxième type par rapport à ceux du premier type, de contrôler la porosité du combustible obtenu à l'issue de l'étape de réduction, ce contrôle pouvant s'opérer tant en termes de forme de pores, de taille de pores que de quantité de pores.

15 20 Comme mentionné ci-dessus, l'étape de compactage intervient sur un mélange comprenant un premier type d'agglomérats comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme de dioxyde d'uranium UO_2 , éventuellement de l'oxyde de plutonium, et éventuellement au moins un oxyde d'un actinide mineur, et un deuxième type d'agglomérats comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme d'octaoxyde de triuranium U_3O_8 , éventuellement de l'oxyde de plutonium, et éventuellement au moins un oxyde d'un actinide mineur.

25 30 Que ce soit pour les agglomérats du premier type ou du deuxième type, l'oxyde d'un actinide mineur

peut être de l'oxyde d'américium, tel que AmO_2 , Am_2O_3 , de l'oxyde de curium, tel que CmO_2 , Cm_2O_3 , de l'oxyde de neptunium, tel que NpO_2 et des mélanges de ceux-ci.

Que ce soit pour les agglomérats du premier 5 type ou du deuxième type, l'oxyde de plutonium peut se présenter sous forme de PuO_2 et/ou Pu_2O_3 .

Les agglomérats du premier type et les agglomérats du deuxième type présentent, 10 avantageusement, une forme sphérique, cette forme étant particulièrement adaptée dans le cadre de l'invention, car elle permet un remplissage facile des moules et une répartition dans ces moules, dans lesquels peut avoir lieu l'étape de compactage. Lorsqu'ils présentent une forme sphérique, ces agglomérats peuvent être qualifiés 15 de sphéroïdes.

Les agglomérats du deuxième type peuvent, en particulier, se présenter sous forme de sphères présentant un diamètre moyen supérieur à 50 μm , de préférence allant de 100 à 1200 μm .

20 L'étape de compactage peut être réalisée au moyen d'une presse, qui va appliquer une pression au mélange d'agglomérats placé dans un moule, dont la forme correspond à la forme que l'on souhaite affecter au combustible poreux, cette forme étant classiquement 25 celle d'une pastille.

La pression appliquée est ajustée en fonction de la microstructure recherchée et des dimensions des agglomérats.

Par exemple, l'étape de compactage peut 30 consister à appliquer au mélange d'agglomérats une

pression pouvant aller de 100 à 1200 MPa, de préférence, de 300 à 600 MPa.

Préalablement à l'étape de compactage susmentionnée, le procédé de l'invention peut 5 comprendre une étape de préparation des agglomérats du premier type et/ou des agglomérats du deuxième type.

Concernant les agglomérats du deuxième type, ceux-ci peuvent être préparés, avantageusement, par la mise en œuvre de la succession d'opérations 10 suivantes :

i) une opération de préparation d'une solution de charge comprenant une solution nitrique comprenant de l'uranium sous forme de complexe de nitrate d'uranylique hydroxylé et éventuellement du 15 plutonium et/ou au moins un actinide mineur sous forme de nitrate de plutonium et/ou de nitrate d'au moins un actinide mineur ;

ii) une opération de passage de ladite solution sur une résine échangeuse de cations 20 comprenant des groupes carboxyliques, cette résine étant constituée de billes en résine échangeuse de cations comprenant des groupes carboxyliques, moyennant quoi l'uranium sous forme uranylique et éventuellement le plutonium et/ou au moins un actinide mineur sous forme 25 cationique restent fixés à la résine ;

iii) une opération de traitement thermique de ladite résine dans un milieu comprenant de l'oxygène, moyennant quoi l'on obtient des agglomérats de forme sphérique comprenant de l'oxyde d'uranium sous 30 forme d'octaoxyde de triuranium U_3O_8 , éventuellement de

l'oxyde de plutonium et/ou un oxyde d'au moins un actinide mineur.

En procédant de la sorte pour préparer les agglomérats du deuxième type, les inventeurs ont pu 5 constater, de manière surprenante, que les agglomérats résultants présentent une forme sphérique conservée par rapport aux billes initiales de résine échangeuse de cations, en dépit d'un retrait important de taille d'un facteur de 1,5 environ. Cette propriété s'avère 10 particulièrement intéressante, dans le cadre de l'invention, car elle permet de contrôler ultérieurement la porosité du combustible préparé conformément au procédé de l'invention.

Comme mentionné ci-dessus, la première 15 opération consiste à préparer une solution de charge destinée à être passée sur une résine échangeuse de cations comprenant des groupes carboxyliques.

Cette solution de charge, lorsqu'elle ne 20 contient que de l'uranium sous forme d'un complexe d'uranyle hydroxylée, peut être préparée par introduction d'une quantité prédéterminée d'oxyde d'uranium UO_3 ou éventuellement U_3O_8 , dans une solution d'acide nitrique, ladite quantité étant fixée de sorte à former un complexe de nitrate d'uranyle hydroxylé de 25 formule $UO_2(NO_3)_{2-x}(OH)_x$ avec $x \leq 1$, par exemple un complexe de nitrate d'uranyle hydrolysé à hauteur de 25% de formule $UO_2(NO_3)_{1,5}(OH)_{0,5}$.

Cette solution de charge, lorsqu'elle 30 comprend, en outre, du plutonium et/ou au moins un actinide mineur sous forme de nitrate de plutonium (par exemple, $Pu(III)$) et/ou de nitrate d'au moins un

actinide mineur, peut être préparée de la façon suivante :

5 -la préparation d'une première solution nitrique comprenant du nitrate dudit élément actinide et/ou plutonium ;

10 -l'introduction d'une quantité prédéterminée d'oxyde d'uranium UO_3 ou éventuellement U_3O_8 , dans ladite première solution, ladite quantité étant fixée de sorte à former un complexe de nitrate d'uranyle hydroxylé de formule $UO_2(NO_3)_{2-x}(OH)_x$ avec $x \leq 1$, par exemple un complexe de nitrate d'uranyle hydrolysé à hauteur de 25% de formule $UO_2(NO_3)_{1,5}(OH)_{0,5}$;

15 -une étape de mélange de la solution résultante, de préférence à température ambiante, suivie éventuellement d'une étape de filtration.

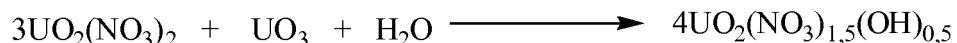
20 Selon une variante, la solution de charge peut être préparée par introduction dans une première solution comprenant du nitrate dudit élément actinide et/ou plutonium et déjà du nitrate d'uranyle ou de l'acide nitrique, d'une quantité prédéterminée de trioxyde d'uranium de sorte à obtenir la quantité d'uranium souhaitée et un complexe de nitrate d'uranyle hydroxylé de formule $UO_2(NO_3)_{2-x}(OH)_x$ avec $x \leq 1$.

25 Il importe que le cation uranyle se retrouve sous forme de complexe de nitrate d'uranyle hydroxylé, car il a été mis en évidence que la présence de ce complexe constitue le moteur de l'échange entre la résine et les cations présents dans la solution de charge. La présence de ce complexe dans la solution de charge permet notamment de provoquer l'échange ionique concomitant des cations uranyles et des cations

actinides et/ou plutonium avec les protons de la résine échangeuse de cations, lors du passage de la solution de charge sur celle-ci.

Cette quantité prédéterminée de trioxyde d'uranium à introduire dans la première solution est fixée de sorte à ce que le rapport molaire entre le nombre de moles d'ions nitrates et le nombre de moles d'uranium soit inférieur à 2.

A titre d'exemple, pour un complexe de nitrate d'uranyl hydrolysée à hauteur de 25% de formule $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$, l'équation de formation de ce complexe peut être la suivante :



15

A titre d'exemple, pour obtenir un tel complexe, en partant d'une solution de nitrate d'américium contenant a moles d'acide nitrique, on pourra dissoudre (a/R) moles d'oxyde d'uranium, R étant le nombre de moles de nitrates attribué à l'uranium (soit 1,5 ici).

L'opération suivante consiste ensuite à faire passer la solution de charge sur une résine échangeuse de cations comprenant des groupes carboxyliques, se présentant classiquement sous forme d'un lit de billes en résine échangeuse de cations comprenant des groupes carboxyliques, de sorte à permettre la fixation des cations uranyles et des cations actinides et/ou plutonium.

Les résines utilisées se présentent classiquement sous forme de billes polymères intégrant

des groupes échangeables, dans notre cas des carboxylates portant des protons H^+ . Les résines utilisées dans le cadre de l'invention peuvent être des résines résultant de la (co)polymérisation de l'acide (méth)acrylique ou de l'acrylonitrile avec un agent de réticulation, notamment le divinylbenzène (DVB).
5

Dans le cas de l'acrylonitrile, il faudra prévoir, après polymérisation, une étape d'hydrolyse des groupes $-CN$ en groupes carboxyliques.

10 Des résines commerciales pouvant être utilisées pour la mise en œuvre du procédé de l'invention peuvent être les résines fournies par Rohm&Haas, telles que les résines IMAC HP 335.

15 La résine échangeuse de cations choisie peut être amenée à subir une ou plusieurs étapes de traitement avant passage de la solution de charge, parmi lesquelles on peut citer :

20 -une étape de calibrage, par voie humide, de sorte à isoler la fraction granulométrique désirée, par exemple, une fraction allant de 600 à 800 μm ;

-au moins une étape de lavage en mettant en œuvre un cycle de traitement basique et acide avec de l'ammoniaque et de l'acide nitrique suivie d'une étape de rinçage à l'eau déminéralisée ;

25 -une étape de séchage après l'étape de rinçage ;

30 -une étape de tri de forme, de sorte à éliminer les particules brisées ou non sphériques, cette étape pouvant être réalisée sur une table inclinée.

On précise que l'étape de lavage susmentionnée a pour but de nettoyer la résine de toute présence de résidus de synthèse. Ainsi, la fixation d'un groupe ammonium par réaction de neutralisation du 5 proton des groupes carboxyliques permet un gonflement de la résine propice à un meilleur accès des pores à l'eau de lavage. Le passage d'acide nitrique permet ensuite de remplacer les groupes ammonium par des protons H^+ pour rétablir les groupes carboxyliques.

10 La résine, éventuellement traitée si besoin est, est ensuite avantageusement humidifiée généreusement et placée dans une colonne pour former un lit de particules de résine destiné à recevoir la solution de charge.

15 L'opération de passage de la solution de charge sur la résine consiste classiquement à la laisser écouler, par percolation, à travers le lit et à récupérer en sortie du lit un éluat. Au cours de ce passage, la résine comprenant des groupes carboxyliques 20 échange progressivement ses protons contre les cations uranyles et les cations de l'élément actinide et/ou plutonium. Le pH de l'éluat diminue brusquement, lorsque débute l'échange avec la résine sous forme proton (c'est-à-dire comprenant des groupes 25 carboxyliques $-COOH$). Il remonte ensuite progressivement jusqu'à retrouver la valeur du pH de la charge d'entrée, ce qui signifie que l'échange est terminé et que la résine se trouve saturée en cations métalliques. On peut ainsi stopper le passage de la 30 solution de charge sur la résine. En d'autres termes, on procède, classiquement, au passage sur la résine de

la solution de charge jusqu'à obtention d'un éluat présentant une concentration identique à celle de la solution de charge.

5 L'éluat récupéré au cours du procédé peut être amené à subir une étape de recyclage, par exemple, en ajustant l'acidité de cet éluat par ajout d'acide nitrique, en dissolvant éventuellement dans la solution de l'oxyde d'uranium et en complétant par une solution de nitrate d'actinide et/ou de lanthanide si besoin 10 est, de sorte à constituer une nouvelle solution de charge, destinée à être passée sur la résine.

Après l'opération de passage, il peut être procédé à une opération de lavage de la résine avec de l'eau déminéralisée, notamment en vue de chasser la 15 charge restante dans les pores de la résine.

Il peut être procédé également, avant l'opération de traitement thermique, à une opération de séchage de la résine à une température aux environs de 100°C, par exemple à 105°C, de sorte à provoquer 20 l'évaporation de l'eau présente dans les pores de la résine.

Enfin, la résine est soumise à une opération de traitement thermique, dans un milieu comprenant de l'oxygène, moyennant quoi l'on obtient 25 des agglomérats de forme sphérique comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme d'octaoxyde de triuranium U_3O_8 , éventuellement de l'oxyde de plutonium et/ou un oxyde d'au moins un actinide mineur.

Cette opération de traitement thermique est 30 réalisée classiquement à une température et durée efficaces pour obtenir la formation d'octaoxyde de

triuranium U_3O_8 , éventuellement d'oxyde de plutonium et/ou d'oxyde d'au moins un actinide mineur. Cette température et durée efficaces peuvent être aisément déterminées par l'homme du métier par des essais simples jusqu'à obtention des phases recherchées, ces phases pouvant être détectées par des techniques d'analyse simple, telles que la diffraction aux rayons X.

A titre d'exemple, cette opération de traitement thermique peut être réalisée à une température allant de 600 à 1400°C pendant une durée allant de 1 à 6 heures.

Concernant les agglomérats du premier type, ils peuvent être préparés par réduction d'agglomérats comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme d'octaoxyde de triuranium U_3O_8 éventuellement en association avec de l'oxyde de plutonium et un ou plusieurs oxydes d'au moins un actinide mineur, lesdits agglomérats pouvant être préparés préalablement par la mise en œuvre d'une succession d'opérations i), ii) et iii) telles que définies ci-dessus.

Cette réduction peut consister à appliquer auxdits agglomérats une température et durée efficaces pour obtenir des agglomérats du premier type, à savoir des agglomérats comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme de dioxyde d'uranium UO_2 , éventuellement de l'oxyde de plutonium, et éventuellement au moins un oxyde d'un actinide mineur. Cette température et durée efficaces peuvent être aisément déterminées par l'homme du métier par des essais simples jusqu'à obtention des phases recherchées, ces phases pouvant être détectées

par des techniques d'analyse simple, telle que la diffraction aux rayons X.

A titre d'exemple, cette réduction peut être réalisée à une température allant de 600 à 1000°C 5 pendant une durée allant de 1 à 12 heures.

Le procédé de l'invention peut comprendre, en outre, une étape de mélange à sec desdits agglomérats du premier type et du deuxième type, cette étape de mélange à sec étant mise en œuvre avant 10 l'étape de compactage et après l'éventuelle étape de préparation desdits agglomérats.

Cette étape de mélange consiste à mettre en contact les agglomérats du premier type et du deuxième type dans des proportions appropriées en fonction de la 15 stoechiométrie recherchée et vise à obtenir, notamment, un mélange homogène, par exemple par le biais d'un agitateur à rouleaux, d'un mélangeur du type turbula ou encore d'un agitateur oscillant. Cette étape de mélange sera mise en œuvre avec le soin nécessaire, afin 20 d'éviter d'endommager les agglomérats et notamment de les briser.

A l'issue du procédé de l'invention, l'on procède à la mise en œuvre de l'étape de réduction b), qui peut être réalisée par passage d'un courant 25 comprenant un gaz réducteur à une température allant de 600 à 1000°C pendant une durée allant de 1 à 12 heures, cette étape de réduction ayant pour fonction de réduire tout ou partie de l'octaoxyde de triuranium U_3O_8 en dioxyde d'uranium UO_2 moyennant quoi il y a formation 30 concomitante d'une porosité générée par la réduction de taille de maille entre celle de U_3O_8 et celle de UO_2 .

Après l'étape de réduction b), il peut être mis en œuvre une étape de frittage, ayant pour but de consolider le combustible obtenu à l'issue du procédé, et notamment de le densifier.

5 L'étape de frittage peut être réalisée par chauffage à une température allant de 1000 à 1900°C pendant une durée allant de 1 à 12 heures.

10 L'étape de réduction et l'étape de frittage susmentionnées peuvent être mises en œuvre au cours d'un seul cycle thermique, l'étape de réduction ayant lieu pendant la montée en température jusqu'à 1000°C tandis que l'étape de frittage a lieu au-delà de 1000°C (de 1000 à 1900°C comme mentionné ci-dessus).

15 D'autres caractéristiques apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, lequel se rapporte à un exemple de fabrication d'un combustible poreux conforme à l'invention.

20 Bien entendu, l'exemple qui suit n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constitue, en aucun cas, une limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

25 La figure 1 représente une photographie obtenue par microscopie optique de sphérolites de U_3O_8 obtenues conformément à l'exemple 1.

La figure 2 représente une photographie obtenue par microscopie optique de sphérolites de UO_2 obtenues conformément à l'exemple 1.

30 La figure 3 représente un graphique illustrant le cycle thermique appliqué lors de l'étape

de frittage réactif dans le cadre de l'exemple 1 et de l'exemple comparatif.

La figure 4 représente une photographie obtenue par microscopie optique des pastilles obtenues 5 à l'issue de l'exemple 1.

La figure 5 représente une photographie obtenue par microscopie optique des pastilles obtenues à l'issue de l'exemple comparatif.

10 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'un combustible poreux d'oxyde d'uranium comprenant du UO_2 conformément au procédé de l'invention.

15 Cette préparation comprend :

-une étape de préparation de sphérules de U_3O_8 ;
-une étape de préparation de sphérules de UO_2 ;

20 -une étape de mélange à sec des sphérules de U_3O_8 ou de UO_2 ;

-une étape de pressage dudit mélange ;
-les étapes de réduction et de frittage du mélange ainsi pressé.

25

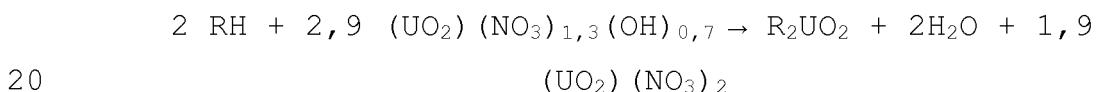
a) Préparation de sphérules de U_3O_8

Dans un premier temps, on prépare une solution de charge en nitrate d'uranyle déficiente en acide obtenue par dissolution jusqu'à saturation de 30 39 g de trioxyde d'uranium UO_3 dans 1 L de solution de nitrate d'uranyle 260 mM. On obtient ainsi, après

filtration, une solution d'uranyle partiellement hydrolysée et correspondant à la formulation $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_{1,3}(\text{OH})_{0,7}$. La concentration finale en uranium est de 400 mM et la valeur de pH s'élève à 3,4, ce qui 5 constitue des conditions suffisantes pour un échange cationique sur une résine carboxylique.

Dans un deuxième temps, cette solution préparée préalablement est passée, avec un débit de 2 mL/min sur une colonne de section 1,8 cm² comprenant un 10 lit de résine échangeuse de cations de type carboxylique du type IMAC HP 335 de la société Dow Chemicals, de tranche granulométrique 630-800 µm et équivalente à 40 g de résine sèche sous forme protonique.

15 L'échange cationique s'effectue entre les cations uranyles UO_2^{2+} et les protons de la résine selon l'équation suivante :



(R étant un motif organique de la résine).

On obtient ainsi, après stabilisation du pH du percolat à 3,4, une résine chargée en uranium présentant un pourcentage massique en métal de 43%. La 25 résine est ensuite séchée à 105°C dans un four tubulaire pendant 4 heures.

La résine ainsi séchée est soumise ensuite à un traitement thermique consistant à la calciner sous air à 800°C pendant 4 heures avec une montée en 30 température de 1°C/min, moyennant quoi le produit résultant se présente sous forme de sphérule, qui,

après analyse par diffraction des rayons X, affichent la présence d'une phase U_3O_8 de structure orthorhombique. Ces sphérules présentent un diamètre moyen de particules, mesuré par microscopie optique, de 5 425 μm .

Une photographie de ces sphérules obtenue par microscopie optique est représentée à la figure 1.

b) Préparation de sphérules de UO_2

10 Ces sphérules sont préparées à partir d'une fraction de sphérules en U_3O_8 . Ces dernières sont soumises à un traitement thermique sous atmosphère réductrice comprenant de l'argon et de l'hydrogène (4%) jusqu'à 700°C pendant 6 heures. On obtient ainsi des 15 sphérules d'oxydes UO_2 identifiées par diffraction des rayons X. Ces sphérules présentent un diamètre moyen de particules, mesuré par microscopie optique, de 380 μm .

Une photographie de ces sphérules obtenue par microscopie optique est représentée à la figure 2.

20

c) Etape de mélange à sec

Dans cette étape, l'on procède au mélange à sec de 180 mg de sphérules en U_3O_8 et de 270 mg de sphérules en UO_2 au moyen d'un mélangeur du type 25 turbula pendant 15 minutes, de sorte à obtenir un mélange homogène.

d) Etape de compactage du mélange

Le mélange issu de l'étape c) est soumis à 30 un compactage à 400 MPa à l'aide d'une matrice tri-

coquille de 5 mm de diamètre avec lubrification à l'acide stéarique de la matrice et des pistons.

e) Etapes de réduction et de frittage

5 Le mélange ainsi pressé est soumis à une étape de réduction et une étape de frittage sous argon hydrogéné à 4% selon un cycle thermique illustré par la figure 3 jointe en annexe.

10 L'étape de réduction a lieu pendant la montée en température jusqu'à 1000°C, tandis que l'étape de frittage en tant que telle a lieu à 1750°C pendant 4 heures.

15 A l'issue de ces étapes, on obtient une pastille présentant une porosité de l'ordre de 17% volumique (qui correspond à la porosité géométrique déterminée par pesée et mesure du volume apparent).

20 Une coupe polie de la pastille frittée a été observée au microscope optique (le résultat de cette observation étant représenté sur la figure 4 jointe en annexe).

La pastille, dont la densité géométrique atteint 83% de la densité théorique de UO₂ présente un fort taux de porosité ouverte percolante et distribuée de manière homogène.

25

EXEMPLE COMPARATIF

Cet exemple illustre la préparation d'un combustible d'oxyde d'uranium UO₂ uniquement à partir de sphérolites de UO₂.

30

Cette préparation comprend :

-une étape de préparation de sphères de UO_2 ;

-une étape de pressage des sphérolites ainsi obtenues ;

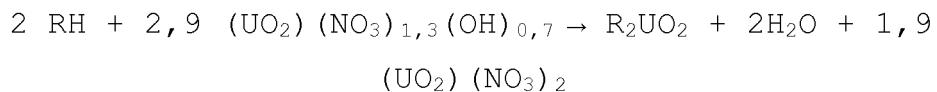
5 -une étape de frittage du mélange ainsi pressé.

a) Préparation des sphérule de UO_2

Dans un premier temps, on prépare une solution de charge en nitrate d'uranyle déficiente en acide obtenue par dissolution jusqu'à saturation de 39 g de trioxyde d'uranium UO_3 dans 1 L de solution de nitrate d'uranyle 260 mM. On obtient ainsi, après filtration, une solution d'uranyle partiellement hydrolysée et correspondant à la formulation $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_{1,3}(\text{OH})_{0,7}$. La concentration finale en uranium est de 400 mM et la valeur de pH s'élève à 3,4, ce qui constitue des conditions suffisantes pour un échange cationique sur une résine carboxylique protonée.

20 Dans un deuxième temps, cette solution préparée préalablement est passée, avec un débit de 2 mL/min sur une colonne de section de 1,8 cm² comprenant un lit de résine échangeuse de cations de type carboxylique du type IMAC HP 335 de la société Dow 25 Chemicals, de tranche granulométrique 630-800 µm et équivalente à 40 g de résine sèche sous forme protonique.

L'échange cationique s'effectue entre les cations uranyles UO_2^{2+} et les protons de la résine selon l'équation suivante :



(R étant un motif organique de la résine).

On obtient ainsi, après stabilisation du pH 5 du percolat à 3,4, une résine chargée en uranium présentant un pourcentage massique en métal de 43%. La résine est ensuite séchée à 105°C dans un four tubulaire pendant 4 heures.

La résine ainsi séchée est soumise ensuite 10 à un premier traitement thermique consistant à la calciner sous air à 800°C pendant 4 heures avec une montée en température de 1°C/min, moyennant quoi le produit résultant se présente sous forme de sphérule, qui, après analyse par diffraction des rayons X, 15 affichent la présence d'une phase U₃O₈ de structure orthorhombique. Ces sphérule présentent un diamètre moyen de particules, mesuré par microscopie optique, de 425 µm.

Ces sphérule ainsi préparées sont soumises 20 à un deuxième traitement thermique sous atmosphère réductrice comprenant de l'argon et de l'hydrogène (4%) jusqu'à 700°C pendant 6 heures. On obtient ainsi des sphérule d'oxydes UO₂ identifiées par diffraction des rayons X. Ces sphérule présentent un diamètre moyen de 25 particules, mesuré par microscopie optique, de 380 µm.

b) Etape de pressage des sphérule obtenues à l'étape a)

Dans cette étape, l'on procède au pressage 30 de 700 mg de sphérule de UO₂ préparées à l'étape a) susmentionnée, consistant à appliquer une pression de

400 MPa au moyen d'une matrice tri-coquille de 5 mm de diamètre avec lubrification à l'acide stéarique de la matrice et des pistons.

La densité géométrique de la pastille en cru, déterminée par pesée et mesure des dimensions (diamètre et hauteur mesurées respectivement à l'aide d'un profilomètre et d'un comparateur) est estimée à 56% de la densité théorique de l'oxyde d'uranium UO_2 (qui est de $10,95 \text{ g/cm}^3$ conformément à la fiche JCPDS 10 00-041-1422).

c) Etape de frittage

Au cours de cette étape, il est procédé au frittage réactif de la pastille en cru sous argon hydrogéné à 1750°C pendant 4 heures, selon un cycle thermique identique à celui d'exemple 1 (ce cycle thermique étant représenté sur la figure 3 jointe en annexe).

A l'issue de ce frittage, la pastille obtenue présente une porosité de près de 7% (cette porosité étant déterminée géométriquement).

Une coupe polie de la pastille frittée a été observée au microscope optique (une représentation de cette observation étant illustrée par la figure 5 jointe en annexe).

La pastille, dont la densité géométrique atteint 93% de la densité théorique de UO_2 présente un faible taux de porosité.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un combustible poreux comprenant de l'uranium, éventuellement du plutonium, et éventuellement au moins un actinide mineur comprenant successivement les étapes suivantes :

5 a) une étape de compactage d'un mélange comprenant un premier type d'agglomérats comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme de dioxyde d'uranium UO_2 , éventuellement de l'oxyde de plutonium, et éventuellement au moins un oxyde d'un actinide mineur, et un deuxième type d'agglomérats comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme d'octaoxyde de triuranium U_3O_8 , éventuellement de l'oxyde de plutonium, et éventuellement au moins un oxyde d'un actinide mineur;

10 b) une étape de réduction en milieu réducteur du mélange compacté, de sorte à réduire tout ou partie de l'octaoxyde de triuranium U_3O_8 en dioxyde d'uranium UO_2 .

15

2. Procédé de fabrication d'un combustible poreux selon la revendication 1, dans lequel les agglomérats du premier type présentent une forme sphérique.

20

25 3. Procédé de fabrication d'un combustible selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les agglomérats du deuxième type présentent une forme sphérique.

30

4. Procédé de fabrication d'un combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les agglomérats du premier type et/ou les agglomérats du deuxième type sont préparés préalablement à l'étape de compactage.

5. Procédé de fabrication d'un combustible selon la revendication 4, dans lequel les agglomérats du deuxième type sont préparés par la succession d'opérations suivantes :

10 i) une opération de préparation d'une solution de charge comprenant une solution nitrique comprenant de l'uranium sous forme de complexe de nitrate d'uranylique hydroxylé et éventuellement du plutonium et/ou au moins un actinide mineur sous forme de nitrate de plutonium et/ou de nitrate d'au moins un actinide mineur ;

15 ii) une opération de passage de ladite solution sur une résine échangeuse de cations comprenant des groupes carboxyliques, cette résine étant constituée de billes en résine échangeuse de cations comprenant des groupes carboxyliques, moyennant quoi l'uranium sous forme uranylique et éventuellement le plutonium et/ou au moins un actinide mineur sous forme 20 cationique restent fixés à la résine ;

25 iii) une opération de traitement thermique de ladite résine dans un milieu comprenant de l'oxygène, moyennant quoi l'on obtient des agglomérats de forme sphérique comprenant de l'oxyde d'uranium sous 30 forme d'octaoxyde de triuranium U_3O_8 , éventuellement de

l'oxyde de plutonium et/ou un oxyde d'au moins un actinide mineur.

6. Procédé de préparation d'un combustible
5 selon la revendication 4, dans lequel les agglomérats du premier type sont préparés par réduction d'agglomérats comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme d'octaoxyde de triuranium U_3O_8 éventuellement en association avec de l'oxyde de plutonium et un ou
10 plusieurs oxydes d'au moins un actinide mineur.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel les agglomérats comprenant de l'oxyde d'uranium sous forme d'octaoxyde de triuranium U_3O_8 éventuellement en association avec de l'oxyde de plutonium et un ou plusieurs oxydes d'au moins un actinide mineur sont issus d'une succession d'opérations i), ii) et iii) telles que définies à la revendication 5.

20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les agglomérats du deuxième type se présentent sous forme de sphères présentant un diamètre moyen supérieur à 50 μm , de préférence allant de 100 à 1200 μm .

25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications, comprenant, en outre, une étape de mélange à sec desdits agglomérats du premier type et du deuxième type, cette étape de mélange étant mise en
30 œuvre avant l'étape de compactage.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de réduction b) est réalisée par passage d'un courant comprenant un gaz réducteur à une température allant de 5 600 à 1000°C pendant une durée allant de 1 à 12 heures.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, après l'étape b), une étape de frittage.

10

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'étape de frittage est réalisée par chauffage à une température allant de 1000 à 1900°C pendant une durée allant de 1 à 12 heures.

15

1/2

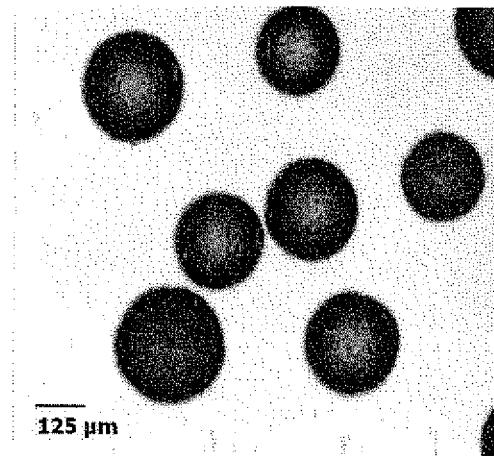


FIG.1

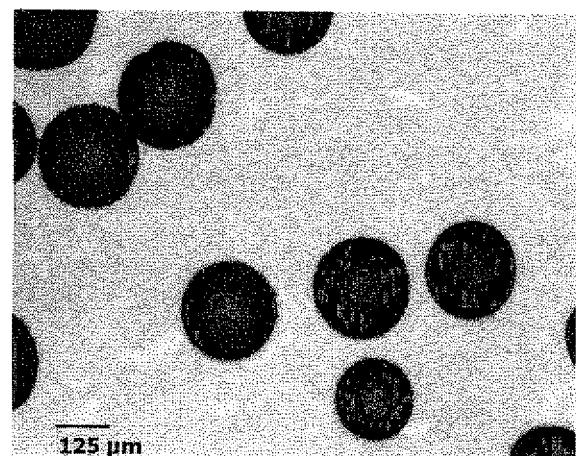


FIG.2

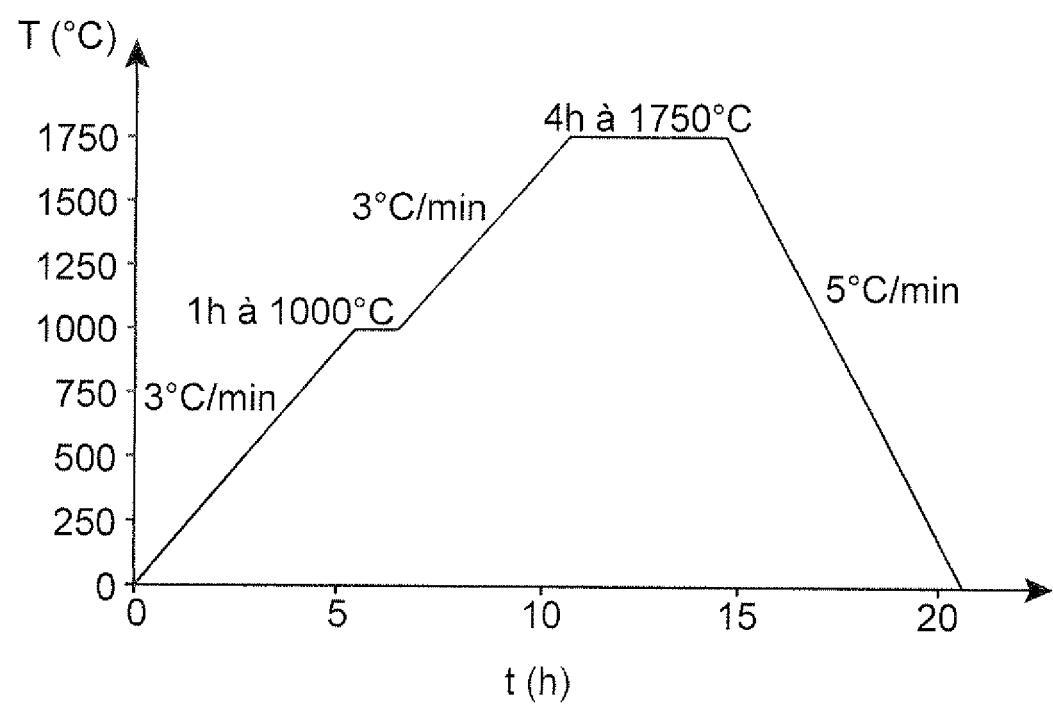


FIG.3

2/2

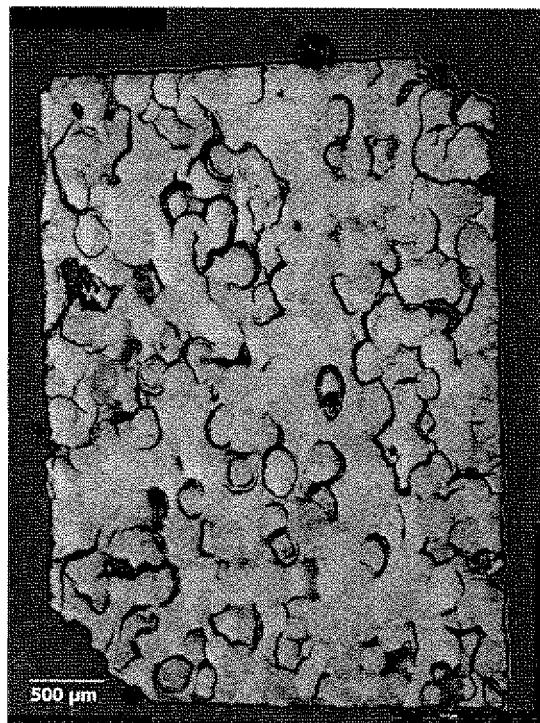


FIG.4

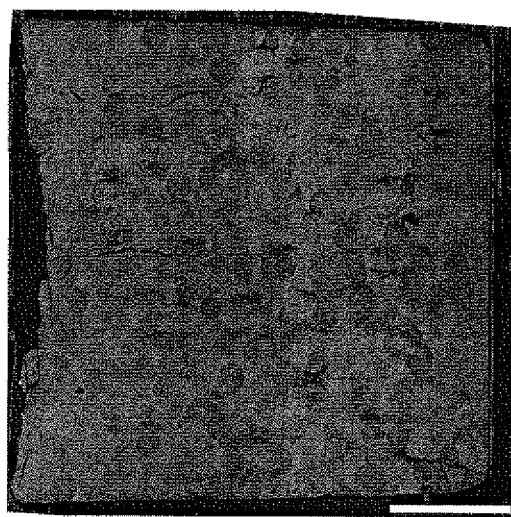


FIG.5

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement
nationalFA 756213
FR 1157443

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				
X	FR 2 909 479 A1 (KOREA ATOMIC ENERGY RES [KR]; KOREA HYDRO & NUCLEAR POWER CO [KR]) 6 juin 2008 (2008-06-06)	1-4,9-12	G21C3/62		
A	* page 1, ligne 20 - page 24, ligne 7; revendications 1-8; figures 3,5 *	5-8			

X	US 6 251 309 B1 (SONG KUN-WOO [KR] ET AL) 26 juin 2001 (2001-06-26)	1-4,9-12			
A	* colonne 3, ligne 33 - colonne 3, ligne 42; revendications 1-10 *	5-8			

X	EP 0 789 365 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 13 août 1997 (1997-08-13)	1-4,6, 8-12			
A	* colonne 3, ligne 15 - colonne 6, ligne 50; revendications 1-19 *	5,7			

X	DE 101 38 874 A1 (FRAMATOME ANP GMBH [DE]) 6 mars 2003 (2003-03-06)	1-4,8-12			
A	* alinéa [0020] - alinéa [0088]; revendications 2-23 *	5-7			

		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)			
		G21C			
1					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
23 mai 2012		Lohberger, Severin			
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					

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1157443 FA 756213

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 du **23-05-2012**

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 2909479	A1	06-06-2008	CN 101197199 A FR 2909479 A1 JP 4796041 B2 JP 2008145435 A KR 100794071 B1 US 2008185743 A1	11-06-2008 06-06-2008 19-10-2011 26-06-2008 10-01-2008 07-08-2008
US 6251309	B1	26-06-2001	JP 3188685 B2 JP 2000258576 A KR 20000059597 A US 6251309 B1	16-07-2001 22-09-2000 05-10-2000 26-06-2001
EP 0789365	A1	13-08-1997	CN 1164743 A DE 69702674 D1 DE 69702674 T2 EP 0789365 A1 ES 2150741 T3 FR 2744557 A1 JP 3854356 B2 JP 9236680 A RU 2175791 C2 US 5762831 A	12-11-1997 07-09-2000 29-03-2001 13-08-1997 01-12-2000 08-08-1997 06-12-2006 09-09-1997 10-11-2001 09-06-1998
DE 10138874	A1	06-03-2003	AU 2002355467 A1 CN 1539149 A DE 10138874 A1 EP 1415306 A2 JP 4019045 B2 JP 2004538475 A WO 03015105 A2 ZA 200400513 A	24-02-2003 20-10-2004 06-03-2003 06-05-2004 05-12-2007 24-12-2004 20-02-2003 19-07-2004