(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 408 468 A1**

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **90420314.8**

(51) Int. Cl.5: **C22B 60/02**, C25C 3/34

(22) Date de dépôt: **04.07.90**

(30) Priorité: **06.07.89 FR 8909454**

(43) Date de publication de la demande:
16.01.91 Bulletin 91/03

(84) Etats contractants désignés:
DE GB SE

(71) Demandeur: **CEZUS Compagnie Européenne du Zirconium**
Tour Manhattan - La Défense 2 6, Place de l'Iris
F-92400 Courbevoie(FR)

Demandeur: **S.N.C. URANIUM PECHINEY ET FRAMATOME, DITE ZIRCOTUBE**
Tour Manhattan La Défense, 6, Place de l'Iris
F-92400 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: **Bertaud, Yves**
8, rue du Docteur Perret
F-38500 Voiron(FR)
Inventeur: **Boutin, Jean**
12, rue de la Folie
F-95100 Argenteuil(FR)
Inventeur: **Brun, Pierre**
8, boulevard de Maréchal Leclerc
F-38000 Grenoble(FR)
Inventeur: **Durand, Roger**
50, boulevard de Belgique
F-78110 Le Vesinet(FR)
Inventeur: **Floreancig Antoine**
4, Les Mas de la Murette
F-38140 La Murette(FR)
Inventeur: **Lamaze, Airy-Pierre**
40, rue Thiers
F-38000 Grenoble(FR)
Inventeur: **Tricot, Roland**
4, Allée des Cottages, Aigremont
F-78240 Chambourcy(FR)

(74) Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3(FR)

(54) Procédé d'obtention d'uranium à partir d'oxyde et utilisant une voie chlorure.

(57) Procédé d'obtention d'uranium métallique à partir d'un composé oxydé de l'uranium caractérisé en ce que, dans une première étape, on traite ce composé oxydé par du chlore et du carbone pour obtenir un chlorure que l'on réduit, dans une deuxième étape, par électrolyse ou par métallothermie à l'aide d'un métal réducteur.

EP 0 408 468 A1

PROCEDE D'OBTENTION D'URANIUM A PARTIR D'OXYDE ET UTILISANT UNE VOIE CHLORURE

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé d'obtention d'uranium métal par étapes, à partir d'un composé oxydé, par exemple UO_3, U_3O_8, en utilisant une voie chlorure.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Pour produire l'uranium métal à partir d'un oxyde, en général UO_3, on utilise habituellement un procédé comportant successivement une réduction à l'état d'UO_2 à haute température à l'aide d'hydrogène ou d'un gaz vecteur d'hydrogène, comme par exemple NH_3, puis une fluoruration à l'aide d'acide fluorhydrique à haute température ou en phase aqueuse, pour obtenir UF_4, et une réduction métallothermique, par exemple par Mg ou Ca, pour obtenir d'une part l'uranium sous forme de lingots, d'autre part un sous produit qui est un fluorure (par exemple de Mg ou Ca) qu'il est nécessaire de décontaminer avant rejet.

Bien que couramment utilisé ce procédé présente quelques inconvénients. En particulier il nécessite l'emploi d'acide fluorhydrique qui est à la fois un produit dangereux, donc très difficile à manipuler, et cher, d'un réducteur comme Mg ou Ca qui sont également coûteux. Par ailleurs ces deux produits coûteux (fluor et réducteur) se retrouvent "in fine" sous forme d'un fluorure alcalino-terreux sous-produit nécessitant un procédé de décontamination par voie humide onéreux et générateur lui-même d'effluents liquides. Par ailleurs, cette décontamination, nécessaire pour éliminer et récupérer l'uranium contenu, en laisse subsister quelques traces qui limitent les possibilités d'une éventuelle valorisation dudit fluorure.

Ainsi la demanderesse a cherché à mettre au point un procédé permettant d'éviter l'emploi de produits chers et particulièrement dangereux, comme l'acide fluorhydrique, la production d'un sous produit également coûteux à traiter et à éliminer. Elle a également recherché un procédé qui, de préférence, soit continu et insensible à la présence d'impure tés dans l'oxyde de départ ou mieux en opère une purification.

Description de l'invention

L'invention est un procédé de production d'uranium, à partir d'un de ses composés oxydés, ne générant pas d'effluent liquide en solide, caractérisé par l'enchaînement des étapes suivantes :

(1) on fait réagir un mélange, tel quel ou aggloméré, d'une poudre dudit composé oxydé et d'un excès de poudre de carbone avec du chlore gazeux à une température supérieure à 600° C pour obtenir UCl_4 gazeux qui est filtré et condensé après épuration éventuelle par distillation,

(2) on réduit UCl_4 à température élevée inférieure à la température de fusion de l'uranium de façon à générer de l'uranium sous forme solide et un ou des sous- produits, et

(3) on recycle ledit sous-produit dans le procédé, éventuellement après transformation pour le mettre sous forme élémentaire recyclable.

Cette réduction est en général :

- soit une électrolyse ignée, de préférence en milieu de chlorures alcalins ou alcalinoterreux fondus, pour obtenir d'une part l'uranium solide, d'autre part du chlore sous forme élémentaire qui est directement recyclé à la première étape.
- soit une réduction métallothermique à l'aide d'au moins un agent réducteur métallique, tel que Mg, Ca, Na, K, donnant d'une part l'uranium à l'état solide, d'autre part le chlore sous forme de chlorure métallique, ce sous-produit étant transformé sous forme élémentaire pour être recyclé, c'est-à-dire en ses éléments constitutifs qui sont également recyclés : le chlore à la première étape et le métal en réduction. Cesdits élements constitutifs sont en général obtenus, ou séparés, par électrolyse.

On voit que ce procédé ne met en oeuvre que des produits bon marché (C), les autres réactifs étant recyclés, et qu'il ne produit pas d'effluent solide ou liquide. Le seul effluent gazeux produit est du CO/CO_2 qu'il est aisé de filtrer avant rejet.

Un tel procédé permet ainsi des gains importants en coût de fabrication : ni traitement, ni rejet d'effluent solides, et installations simplifiées dues à l'absence de F_2 et/ou d'HF.

Selon l'invention, le produit de départ est un composé oxydé quelconque d'uranium, pur ou impur, par exemple un oxyde comme UO_2, U_3O_8, UO_3, UO_4 ou un de leurs mélanges, habituellement on utilise U_3O_8 et plutôt UO_3, ou un uranate, de préférence le diuranate d'ammonium car la présence d'alcalins ou d'alcalinoterreux n'est pas toujours souhaitable. On mélange le composé uranifère de départ de préférence sous forme sèche et divisée (poudre, écailles, granulés...) à du carbone (coke, charbon, graphite...) également sous forme divisée. Ce mélange est introduit tel quel, ou éventuellement après granulation ou agglomération, dans un réacteur à haute température où il réagit avec du chlore gazeux, dilué ou non dans un gaz inerte

comme l'argon, l'hélium, l'azote, introduit de préférence à contre courant lorsqu'on opère en continu et/ou de façon à ce qu'il percole à travers la charge.

Avec UO_3, la réaction produit en général de l'UCl_4 et s'écrit :

$UO_3 + 3C + 2\ Cl_2 \rightarrow UCl_4 + 3\ CO$ (et/ou CO_2)

mais il peut se former également UCl_5 et UCl_6.

On opère à une température supérieure à environ 600° C et de préférence entre 900 et 1100° C, pour obtenir de préférence UCl_4 et limiter la formation d'UCl_5 ou UCl_6, et à pression quelconque; cependant pour des raisons pratiques, il est plus aisé d'utiliser une pression voisine de la pression atmosphérique. De la température de réaction dépend la proportion de Co et/ou CO_2 obtenue. La réaction est complète. On préfère opérer en présence d'un excès de carbone d'au moins 5% en poids pour éviter la formation d'oxychlorures, et obtenir UCl_4 sous forme gazeuse. La quantité de Cl_2 utilisée est au moins suffisante pour consommer la totalité de l'uranium, un léger excès est favorable mais doit être limité pour éviter la formation des chlorures supérieurs UCl_5 et UCl_6.

On peut conduire la réaction selon une grande variété de modes. On peut par exemple opérer en milieu de sel fondu, tels que les chlorures alcalins, ne réagissant pas avec les réactifs utilisés. On alimente alors régulièrement le bain de sel fondu avec le mélange dudit composé oxydé uranifère et de carbone, tout en faisant barboter le chlore. Un tel procédé est particulièrement intéressant quand le composé uranifère de départ est un concentré impur, contenant notamment des éléments gênants comme les alcalins ou alcalino-terreux, les terres rares ou autres. Ce bain contenant UCl_4 peut éventuellement servir à l'électrolyse, mais on préfère récupérer UCl_4 sous forme gazeuse.

On peut aussi opérer en phase solide.

Le composé uranifère, seul ou de préférence en mélange avec le carbone, peut alors être introduit directement dans un réacteur contenant un lit de carbone qui assure l'excès de carbone. Toutes sortes de réacteur ou four peuvent convenir, par exemple four à bande, tournant, à lit coulant..., mais le plus intéressant est le réacteur à lit fluide, comportant un lit de carbone fluidisé par le chlore et les gaz de réaction, que l'on alimente avec ledit mélange de composé uranifère et de carbone préférentiellement sous forme de poudre. Mais de façon plus générale, l'alimentation des différents types de réacteurs peut se faire également sous forme de granulés, comprimés, boulets etc.... Ce type de procédé est surtout intéressant quand le composé uranifère contient peu d'éléments alcalins et de préférence un taux d'impuretés peu élevé.

UCl_4 sublimé obtenu lors de la réaction est filtré à la sortie du réacteur, par exemple sur toile de quartz ou silice.

Dans le cas où UCl_4 contiendrait des impuretés volatiles, on peut alors procéder à une épuration par distillation et condensation. Si cette épuration n'est pas nécessaire, on condense directement UCl_4, sous forme solide (neige) ou liquide, ce qui permet de le séparer du Cl_2 éventuellement présent et/ou des gaz de dilutions et incondensables comme Ar, He, N_2, CO, CO_2.....

Quand UCl_4 contient des chlorures supérieurs comme UCl_5, UCl_6, on peut procéder à une opération de dismutation consistant à rétrograder lesdits chlorures supérieurs en UCl_4. Cette opération consiste simplement à chauffer le mélange des chlorures soit en phase solide à une température de 150 à 500° C sous pression réduite, généralement d'environ 6 mm de mercure, soit en phase gaz à une température au moins égale à 800° C. La rétrogradation peut également être faite par électrolyse comme cela sera vu plus loin.

On procède ensuite, lors de la deuxième étape, à la réduction pour obtenir l'uranium métal selon l'une quelconque des variantes déjà citées.

1ère variante : Electrolyse d'UCl_4

On effectue une électrolyse ignée en milieu de sel fondu de préférence dans un bain à base de chlorures, par exemple alcalin et/ou alcalino-terreux, permettant de récupérer l'uranium solide à la cathode et un dégagement de chlore à l'anode. On utilise en général NaCl ou un mélange de Na Cl + KCl. Un bain contenant exclusivement des fluorures, bien que possible, n'est pas recommandé, car il a tendance à stabiliser la présence d'oxyfluorures difficiles à réduire sans augmenter notablement la teneur en oxygène du métal déposé.

La composition du bain peut varier dans de larges proportions. En général, on la règle de façon à ce que le bain fondu ait une faible tension de vapeur en UCl_4, et de façon à ce que la température corresponde à la structure morphologique souhaitée du dépot d'uranium à la cathode. En effet la morphologie cristalline et la qualité du dépôt cathodique dépend dans une large mesure de la température à laquelle il est effectué, de la constitution chimique du bain et de sa concentration en UCl_4 et/ou UCl_3.

La teneur moyenne du bain en uranium est très variable. En général elle est supérieure à environ 2% poids (exprimé en U) pour avoir une vitesse de diffusion suffisante, et inférieure à environ 25% poids pour éviter de trop importants départs d'UCl_4 en phase vapeur; une teneur comprise entre 5 et 12% poids est satisfaisante. UCl_4 est introduit sous forme solide, liquide ou gaz.

Néanmoins, de façon à stabiliser la valence IV

du chlorure d'uranium, il est intéressant d'ajouter au bain une quantité limitée d'un fluorure, en général alcalin comme NaF ou KF. En l'absence d'un tel ajout on note la formation d'UCl_3, dont la présence a une influence sur le dépôt cathodique.
Le rapport molaire $\frac{F}{U}$ adéquat est en général inférieur à 6, la quantité pondérale.

du fluorure alcalin introduit dans le bain étant en général comprise entre 2,5 et 5%.
La température d'électrolyse est environ de 25°C à 100°C au-dessus du point de fusion du bain choisi. En général on opère entre 650 et 850°C et de préférence entre 650 et 750°C.
La densité de courant est adaptée à la composition du bain et est en général inférieure à 0,8 A/cm² et de préférence à 0,2 A/cm², sinon il se forme de fines particules d'U qui peuvent tomber en fond de cuve avec les boues et présenter un danger dû à leur grande oxydabilité. Habituellement:
- la cuve d'électrolyse est métallique et équipée d'un dispositif de chauffage, pour en faciliter l'exploitation, et d'une protection cathodique.
- l'ensemble anodique comprend au moins une anode en matière carbonée, comme le graphite, ou en métal non corrodable par le bain ou le chlore et est équipé d'un dispositif de captation de Cl_2 dégagé
- l'ensemble cathodique comprend au moins une cathode métallique, par exemple uranium ou acier, ou autre métal de façon que l'uranium déposé soit aisément détachable.

Il est souhaitable de disposer un diaphragme entre l'anode et la cathode pour empêcher la recombinaison des éléments et faciliter la collecte du chlore. Il doit être suffisamment poreux (10 à 60% de vide préférentiellement 20 à 40%) et est constitué d'un matériau résistant à la température et à la corrosion du bain. On préfère utiliser un matériau conducteur, par exemple un métal, ou mieux un matériau graphité que l'on peut polariser cathodiquement pour éviter toute migration de U vers l'anode et re-formation de chlorure. Un dépôt de métal peut s'y effectuer tendant à le boucher; on redissout alors le métal déposé par une dépolarisation. La polarisation du diaphragme entraîne des concentrations différentes dans les compartiments anodiques (anolyte) et cathodique (catholyte).

Le métal déposé sur la cathode doit être suffisamment adhérent pour ne pas tomber en fond de cuve et être irrécupérable, mais pas trop non plus pour être facilement récupérable.
La forme cristalline du dépôt et ses caractéristiques sont fonction, comme cela a déjà été dit, d'un certain nombre de facteurs comme la nature de bain, sa composition, sa concentration, sa température, la densité de courant etc...

La distance interpolaire entre électrodes est variable et dépend en grande partie de la forme sous laquelle est déposé le métal; on a intérêt à fixer les conditions d'électrolyse de façon à éviter les fortes excroissances dudit métal, donc à le déposer sous forme assez ramassée, tout en évitant qu'il soit trop compact pour en faciliter ensuite la récolte. Habituellement la distance interpolaire se situe entre 50 et 200 mm.

Une fois la cathode suffisamment chargée d'un dépôt d'uranium souillé par des inclusions de bain, on le lave et on procède à sa récolte soit par des moyens mécaniques, comme le grattage, l'usinage..., conduisant à un métal sous forme divisée qui est lavé à l'eau acidulé et/ou fondu pour en éliminer lesdites inclusions, soit par des moyens physiques comme la fusion..., conduisant à un lingot épuré surmonté d'une couche de scories venant des inclusions de bains.
Le chlore obtenu à l'anode est recyclé à l'étape précédente, après un éventuel appoint de Cl_2 frais destiné à compenser les pertes.

Un perfectionnement de cette électrolyse est particulièrement intéressant; il permet à la fois de déposer l'uranium métal, de procéder à son électroraffinage, de rétrograder les chlorures supérieurs en UCl_4 et de se passer de diaphragme entre anode et cathode.
Il consiste :
. à entourer à distance l'anode, plongeant dans le bain, d'un panier ajouré, également immergé, formant cathode, par exemple en treillis métallique; il peut être constitué de deux cylindres coaxiaux verticaux, délimitant un espace annulaire vertical, solidaires d'un fond
. a disposer à l'extérieur dudit panier au moins une cathode complémentaire immergée
. à appliquer à ladite cathode complémentaire une tension qui la rend polarisée cathodiquement par rapport au panier
. à alimenter le bain électrolytique en introduisant lesdits chlorures ou chlorures d'uranium dans le panier, de préférence dans l'espace annulaire.
On observe alors dans le panier, formant cathode, le dépôt d'uranium brut, la réduction des chlorures supérieurs en UCl_4, tandis que se dépose sur la ou les cathodes complémentaires l'uranium raffiné.

2ème variante : réduction métallothermique d'UCl_4.

Des méthodes de réduction métallothermique permettant d'obtenir l'uranium métal sont bien connues, en particulier la réduction d'UF_4 par Mg ou Ca où les produits de la réaction passent par un état fondu. Compte tenu des bilans thermiques, un tel procédé n'est pas possible dans le cadre de la réduction de UCl_4.
Il est ainsi préférable d'opérer de la façon suivante en utilisant la réaction :

$UCl_4 + 4M \rightarrow U + 4M\,Cl$

M représente un métal fusible et capable de réduire UCl_4 à des températures inférieures à environ 1100° C, au besoin avec apport d'énergie extérieur. On utilise de préférence Mg, Ca, mais aussi Na, K ou un de leur mélange.

Cette étape du procédé selon l'invention, consiste à faire réagir le métal réducteur liquide contenu dans un réacteur ou creuset fermé généralement en acier ordinaire ou inox, avec UCl_4 introduit régulière ment, généralement sous forme liquide ou gazeuse, à une température et dans des conditions telles que UCl_4 réagisse à l'état gazeux avec le réducteur, que le chlorure résultant soit liquide et que l'uranium produit reste solide.

On opère ainsi habituellement entre environ 600° C et 1100° C et de préférence entre environ 800° et 1000° C, sous atmosphère réductrice ou inerte (H_2, He, Ar...), dans un réacteur en général en acier pouvant être chauffé de l'extérieur, éventuellement selon plusieurs zones régulées à des températures différentes.

On introduit tout d'abord dans le creuset une charge de métal réducteur sous forme solide ou liquide, on ferme par un couvercle, purge l'air par mise sous vide et/ou balayage par un gaz réducteur ou neutre, on chauffe de façon à porter l'enceinte à la température de réaction choisie, et à amener ou maintenir le métal réducteur sous forme liquide. On introduit alors UCl_4, par exemple sous forme gazeuse, qui réagit avec le réducteur fondu, U se rassemble au fond du creuset et/ou le long des parois sous forme solide plus ou moins agglomérée; le chlorure liquide du métal réducteur et le métal réducteur liquide non encore réagi surnagent au-dessus de l'uranium en deux couches successives classées dans l'ordre de leur densité; habituellement la couche de réducteur se trouve en dessus et le sel liquide au contact de l'uranium.

Il est avantageux de soutirer régulièrement ledit chlorure liquide, pour augmenter la capacité de traitement du creuset.

En fin de réaction on obtient donc une masse d'uranium plus ou moins compacte souillée par des inclusions de métal réducteur et de sel (chlorure) formé. Le métal réducteur non consommé, donc l'excès à prévoir, peut atteindre 20% à 30% par rapport à la stoechiométrie de l'UCl_4 mis en oeuvre.

Pour purifier l'U obtenu de ces inclusions on peut soit chauffer sous vide le creuset pour distiller le métal réducteur, soit laver à l'eau acidulée la masse uranifère, après l'avoir extraite du réacteur et éventuellement concassée, pour éliminer les inclusions du sel formé. On peut également opérer une fusion, une décantation et une coulée de l'uranium, préalablement extrait du creuset, soit avant, soit de préférence, après distillation du réducteur en excès.

Cette fusion se fait selon des techniques connues de l'homme de l'art: par exemple four à induction à bombardement électronique, creuset graphite revêtu d'un réfractaire inerte vis-à-vis de l'uranium, creuset froid..., et la coulée peut être faite sous forme de lingotin, fil, ruban etc...à l'aide de tous procédés connus de l'homme de l'art.

Le chlorure de métal réducteur sous-produit est de préférence soumis à électrolyse pour récupérer le chlore et le métal réducteur, respectivement recyclés à la première et à la deuxième étape, selon des procédés bien connus de l'homme de l'art.

Le procédé selon l'invention évite donc la production de sous-produits ou effluents gênants à traiter et à éliminer, est économique et permet d'obtenir un métal d'une pureté au moins suffisante pour être utilisé en particulier dans un procédé d'enrichissement isotopique par laser; Si on part d'un composé oxydé d'uranium nucléairement pur, tel que celui obtenu dans les procédés classiques de conversion, la qualité obtenue selon l'invention est la suivante:

C < 50 ppm
O < 200 ppm
Σ Fe et métaux de transition < 250 ppm
Cl < 20 ppm
exprimé en poids par rapport à U

les teneurs des autres impuretés étant inférieures à celles présentes dans le produit de départ.

Si on part d'un composé impur, on obtient une qualité identique à la précédente en ce qui concerne C, O, Cl, Fe et également en ce qui concerne les autres impuretés à condition d'opérer la première étape en milieu fondu, une distillation d'UCl_4 comme cela a été décrit, et éventuellement un électroraff inage, par exemple au moyen du dispositif à panier.

On peut évidemment améliorer la qualité de l'U métal obtenu en opérant des purifications par tous procédés connus de l'homme de l'art. On peut par exemple pratiquer un électroraff inage par anode soluble avec un bain du type de ceux décrits dans la première variante. Si on effectue la réduction par électrolyse (première variante) on peut y adjoindre un électroraff inage simultané en introduisant dans le bain au moins une électrode complémentaire, polarisée cathodiquement par rapport à la cathode principale où se dépose l'uranium brut.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la mise en oeuvre de l'invention selon la première variante, c'est-à-dire qu'après avoir transformé UO_3 en UCl_4, le métal est ensuite obtenu par électrolyse.

- première étape: obtention d'UCl_4

On opère dans un réacteur pilote vertical en verre de silice de diamètre 50 mm, de hauteur 800 mm, sa sortie est équipée d'un filtre en toile de silice, suivi d'un condenseur par trempe sur paroi refroidie à l'eau.

On dispose en fond de réacteur un pied de poudre de carbone de 200 cm3; le tri oxyde d'uranium nucléairement pur est introduit, à raison de 600 g/h, avec le carbone en quantité approximativement stoechiométrique, sous forme d'un mélange de poudres. Le débit de chlore gazeux est de 335 g/h.

La température dans la zone réactionnelle est de 980-1000 ° C, et la pression légèrement supérieure de quelques millimètres de mercure à la pression atmosphérique, la filtration est effectuée à 800 ° C.

On obtient UCl_4 à raison de 789 g/h contenant moins de 2,5%poids d'UCl_4 et UCl_6.

Les gaz résiduaires, CO_2, CO, Cl en excès sont évacués.

- deuxième étape obtention d'U métal par électrolyse ignée.

. On opère dans une cellule en acier inox de diamètre 800 mm, avec une anode en graphite de diamètre 50 mm, un diaphragme en toile composite nickel matériau carboné de porosité 30%, une cathode en acier, un espace interpolaire de 150 mm.

Le bain est un mélange équimoléculaire NaCl-KCl; il a une hauteur de 600 mm pour un volume approximativement de 300 l et une concentration en élément U de 10 + 2% poids. On y ajoute NaF en quantité telle que le rapport molaire $\frac{F}{U} = 5 \pm 1$

La température du bain est 725-750 ° C et la densité de courant cathodique de 0,18 A/cm^2.

Après avoir vérifier la teneur en U, l'électrolyse est effectuée sous 200 A et on ajoute UCl_4 en continu à raison de 400 gU/h.

Au bout de 20 h, après avoir arrêté l'électrolyse, on a extrait la cathode et récupéré mécaniquement le dépôt d'U souillé par des inclusions de bain.

Le dépôt est lavé à l'eau acidulée puis à l'eau pure, et on récupère ainsi 8 kg d'une poudre d'uranium métallique dont:

7,2 kg de granulométrie > 0,85 mm

0,8 kg de granulométrie < 0,85 mm

Cette dernière fraction a été récupérée puis compactée pour servir d'anode soluble dans une opération d'électroraffinage.

Le rendement FARADAY cathodique est d'environ 90%.

La qualité de la fraction granulométrique > 0,85 mm est la suivante:

C < 10 ppm

O_2 120 à 170 ppm

Fe < 20 ppm

Cr < 10 ppm

Ni < 10 ppm

autres métaux < 150 ppm

Cl < 20 ppm

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la mise en oeuvre de l'invention selon la deuxième variante c'est-à-dire qu'après la transformation de UO_3 en UCl_4 ce dernier est réduit par métallothermie.

- première étape: obtention d'UCl_4

Elle est conduite de façon identique à celle de l'exemple 1.

- deuxième étape:

on opère dans un réacteur pilote constitué d'un tube en acier AISI 304 de diamètre 150 mm et hauteur utile 250 mm, alimenté par un distributeur d'UCl_4 en poudre.

Ce réacteur peut être mis sous vide en vue de l'opération de purification, il est placé dans une enceinte thermostatée.

On y introduit 2,265 kg de Mg en lingot et on porte l'enceinte à 840-860 ° C.

Après fusion de Mg on introduit régulièrement pendant 1h30 environ 16 kg d'UCl_4 en poudre. On siphone à intervalles réguliers le Mg Cl_2 formé.

Après consommation de tout UCl_4, le réacteur est relié à un condenseur à paroi refroidie par l'eau, est mis sous vide (10^{-2} à 10^{-3} mm de mercure) puis chauffé à 930-950 ° C pour distiller et condenser, par cryopompage, le Mg exoédentaire et le $MgCl_2$ restant contenus dans le pain poreux d'U solide formé au cours de la réduction. Après 5 h on a pratiquement récupéré la totalité de Mg (soit 225 g) et de $MgCl_2$ (soit 400 g).

Après refroidissement du réacteur, on en extrait un pain d'U métal sain pesant 9,1 kg après écroutage.

Son analyse effectuée sur plusieurs échantillons a donné les résultats suivants:

C 20 ppm

O 150 à 200 ppm

Fe 20 à 30 ppm

Cr 20 ppm

Ni 10 à 20 ppm

autres métaux : < 150 ppm

Cl < 20 ppm

Mg < 10 ppm

Revendications

1. Procédé de production d'uranium, à partir d'un de ses composés oxydés, ne générant pas d'effluent liquide ou solide, caractérisé par l'enchainement des étapes suivantes :

(1) on fait réagir un mélange tel quel ou aggloméré d'une poudre dudit composé oxydé et d'un excès de poudre de carbone avec du chlore gazeux à une température supérieure à 600° C pour obtenir UCl_4 gazeux qui est filtré et condensé après épuration éventuelle par distillation,

(2) on réduit UCl_4 à température élevée inférieure à la température de fusion de l'uranium de façon à générer de l'uranium sous forme solide et un ou des sous- produits, et

(3) on recycle ledit sous-produit dans le procédé, éventuellement après transformation pour le mettre sous forme élementaire recyclable.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le composé oxydé est choisi parmi les oxydes ou les uranates.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le composé oxydé est UO_3.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le carbone est en excès d'au moins 5% poids.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que UCl_4 contient également des chlorures supérieurs comme UCl_5 et UCl_6.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que dans la première étape, la température est comprise entre 900 et 1100° C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la réaction de la première étape a lieu dans un milieu de chlorures fondus.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la réaction de la première étape a lieu en phase solide, dans un lit de carbone fluidisé alimenté avec ledit mélange de poudres et traversé par le chlore.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la réduction de la deuxième étape est effectuée par électrolyse ignée pour obtenir l'uranium solide à la cathode et un dégagement de chlore à l'anode.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'électrolyse est effectuée dans un bain de chlorure fondu d'un mélange KCl-NaCl.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10 caractérisé en ce que la teneur en U du bain est comprise entre 2 et 25% poids et de préférence entre 5 et 12% poids.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 caractérisé en ce que le bain fondu contient un fluorure, en quantité telle que le rapport molaire $\frac{F}{U}$ est inférieur à 6.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que la température d'électrolyse est environ de 25° C à 100° C supérieure à la température de fusion du bain, et en général comprise entre 650° C et 850° C.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 caractérisé en ce que l'électrolyse se fait en présence d'un diaphragme, disposé entre l'anode et la cathode, de préférence conducteur.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que le diaphragme est en matière graphitée, et polarisée.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 15 caractérisé en ce qu'on effectue une réduction des chlorures supérieurs et un électroraffinage de l'uranium déposé à la cathode, grâce à une dite cathode constituée dans ce cas d'un panier ajouré entourant l'anode, et à l'aide d'au moins une cathode complémentaire polarisée cathodiquement par rapport à ladite cathode.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 16 caractérisé en ce que l'uranium déposé est récupéré par des moyens mécaniques tels que grattage, usinage, ou physiques tels que la fusion.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 17 caractérisé en ce que le chlore récupéré à l'anode est recyclé à la première étape.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la réduction de la deuxième étape est effectuée par métallothermie à l'aide d'un agent réducteur métallique, pour donner l'uranium solide et un chlorure dudit agent.

20. Procédé selon la revendication 19 caractérisé en ce que l'agent réducteur est Mg, Ca, Na ou K ou un de leur mélange.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 et 20 caractérisé en ce que la réaction se fait entre l'agent réducteur liquide et UCl_4 gazeux, dans un réacteur fermé en acier ordinaire ou inox, la température étant généralement comprise entre 600 et 1100° C.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21 caractérisé en ce que l'agent réducteur est en excès.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 22 caractérisé en ce que l'uranium solide obtenu est purifié par distillation sous vide pour éliminer les inclusions de métal réducteur et ensuite par lavage pour éliminer les inclusions du chlorure formé.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 23 caractérisé en ce que le chlorure formé est électrolysé pour regénérer le chlore et l'agent réducteur.

25. Procédé selon la revendication 24 caractérisé en ce que le chlore est recyclé à la première étape et l'agent réducteur à la deuxième étape.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 25 caractérisé en ce que l'uranium obtenu est soumis à fusion, décantation et coulée.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 42 0314

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.5)
A	GMELIN, URAN UND ISOTOPE 8. édition, no. 55, 1936, Verlag Chemie, Weinheim, NRF, DE * pages 41,42,125,126 *	1	C 22 B 60/02 C 25 C 3/34
A	US-A-2 887 356 (M.J. ARNOFF) * revendication 1 *		
A	US-A-2 773 825 (F.A. NEWCOMBE) * colonne 3, lignes 18-38 *		
A	US-A-2 777 809 (M. KOLODNEY) * revendication 1 *		
A	US-A-3 847 596 (G.W. HOLLAND et al.) * revendication 1 *		
A	US-A-2 756 138 (G. MEISTER) * colonne 1 *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 22 B 60/02 C 25 C 3/34

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
Berlin	12 octobre 90	SUTOR W

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