



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
08.12.93 Bulletin 93/49

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

②① Numéro de dépôt : **90420314.8**

②② Date de dépôt : **04.07.90**

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

③⑩ Priorité : **06.07.89 FR 8909454**

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

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
08.12.93 Bulletin 93/49

⑧④ Etats contractants désignés :
DE GB SE

⑤⑥ Documents cités :
US-A- 2 756 138
US-A- 2 773 825
US-A- 2 777 809
US-A- 2 887 356
US-A- 3 847 596
GMELIN, URAN UND ISOTOPE, 8. édition, no
55, 1936, Verlag Chemie, Weinheim, NRF,DE

⑦③ Titulaire : **CEZUS Compagnie Européenne du**
Zirconium
Tour Manhattan - La Défense 2 6, Place de
l'Iris
F-92400 Courbevoie (FR)
Titulaire : **URANIUM PECHINEY**
Tour Manhattan, La Défense 2, 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)

EP 0 408 468 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

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'impuretés 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 ou 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 éléments 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 :



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 ob-

tenir 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 chlo-

rules 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 NaCl + 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 dépôt 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 Cl₂ 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 inclu-

sions, 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 Cl₂ 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 UCl₄ 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
- . à 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.

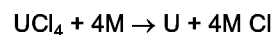
On observe alors dans le panier, formant cathode, le dépôt d'uranium brut, la réduction des chlorures supérieurs en UCl₄, tandis que se dépose sur la ou les cathodes complémentaires l'uranium raffiné.

2ème variante : réduction métallothermique d'UCl₄.

Des méthodes de réduction métallothermique permettant d'obtenir l'uranium métal sont bien connues, en particulier la réduction d'UF₄ 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 UCl₄.

Il est ainsi préférable d'opérer de la façon suivante en utilisant la réaction :



M représente un métal fusible et capable de réduire UCl₄ 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 UCl₄ introduit régulièrement, généralement sous forme liquide ou gazeuse, à une température et dans des conditions telles que UCl₄ réagisse à l'état gazeux avec le réducteur, que le chlo-

rure 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 (H₂, 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 UCl₄, 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'UCl₄ 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

10 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.

15 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'UCl₄ comme cela a été décrit, et éventuellement un électroaffinage, 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.

25 On peut par exemple pratiquer un électroaffinage 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 électroaffinage 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

35 Cet exemple illustre la mise en oeuvre de l'invention selon la première variante, c'est-à-dire qu'après avoir transformé UO₃ en UCl₄, le métal est ensuite obtenu par électrolyse.

- première étape: obtention d'UCl₄

40 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.

45 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.

50 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.

55 On obtient UCl₄ à raison de 789 g/h contenant moins de 2,5%poids d'UCl₄ et UCl₆.

Les gaz résiduels, CO₂, CO, Cl en excès sont évacués.

- deuxième étape obtention d'U métal par élec-

trolyse 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/cm². Après avoir vérifié la teneur en U, l'électrolyse est effectuée sous 200 A et on ajoute UCl₄ 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

O₂ 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 UO₃ en UCl₄ ce dernier est réduit par métallothermie.

- première étape: obtention d'UCl₄

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'UCl₄ 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'UCl₄ en poudre. On siphonne à intervalles réguliers le Mg Cl₂ formé.

Après consommation de tout UCl₄, 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 excédentaire et le MgCl₂ 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 MgCl₂ (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'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 UCl₄ gazeux qui est filtré et condensé après épuration éventuelle par distillation,

(2) on réduit UCl₄ 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.

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 UO₃.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que, dans la première étape, 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 formé dans la première étape est accompagné de chlorures supérieurs comme UCl_5 et UCl_6 . 5
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. 10
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. 15
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. 20
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. 25
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. 30
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. 35
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 $\frac{\text{F}}{\text{U}}$ est inférieur à 6. 40
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. 45
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. 50
15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que le diaphragme est en matière graphitée, et polarisée. 55

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 15 caractérisé en ce qu'on effectue une réduction des chlorures supérieurs et un électro-raffinage 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 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 régénérer 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 revendica-

tions 19 à 25 caractérisé en ce que l'uranium obtenu est soumis à fusion, décantation et coulée.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Uran aus einer seiner oxidischen Verbindungen ohne Erzeugen von flüssigem oder festem Abfall,
gekennzeichnet durch

die Verkettung der folgenden Schritte:

- (1) Man läßt eine unbehandelte oder agglomerierte Mischung eines Pulvers der oxidischen Verbindung und eines Überschusses an Kohlenstoffpulver mit gasförmigem Chlor bei einer Temperatur über 600 °C reagieren, um gasförmiges UCl_4 zu erhalten, das filtriert und nach eventueller Reinigung durch Destillation kondensiert wird,
- (2) man reduziert UCl_4 bei erhöhter Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Urans derart, um Uran in fester Form und wenigstens ein Beiprodukt zu erhalten, und
- (3) man führt das Beiprodukt, eventuell nach Umwandlung zum Bringen in rückführbare elementare Form, in das Verfahren zurück.

2. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidische Verbindung unter den Oxiden oder den Uranaten gewählt wird.

3. Verfahren nach dem Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidische Verbindung UO_3 ist.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoff im ersten Schritt wenigstens um 5 Gew.% im Überschuß ist.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Schritt gebildetes UCl_4 von höheren Chloriden wie UCl_5 und UCl_6 begleitet wird.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im ersten Schritt im Bereich von 900 bis 1100 °C ist.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des ersten Schritts in einem Me-

dium geschmolzener Chloride stattfindet.

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des ersten Schritts in fester Phase in einem mit der Mischung von Pulvern gespeisten und von Chlor durchströmten fluidisierten Kohlenstoffbett stattfindet.

9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion des zweiten Schritts durch Schmelzflußelektrolyse zum Erhalten des festen Urans an der Kathode und einer Abgabe von Chlor an der Anode vorgenommen wird.

10. Verfahren nach dem Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse in einem Chloridschmelzbad einer KCl-NaCl-Mischung erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der U-Gehalt des Bades im Bereich von 2 bis 25 Gew.% und vorzugsweise von 5 bis 12 Gew.% ist.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzbad ein Fluorid in solcher Menge enthält, daß das Molverhältnis $\frac{\text{F}}{\text{U}}$ unter 6 ist.

13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysetemperatur etwa 25 °C bis 100 °C über der Schmelztemperatur des Bades und allgemein im Bereich von 650 °C bis 850 °C ist.

14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse in Gegenwart eines zwischen der Anode und der Kathode angeordneten, vorzugsweise leitenden Diaphragmas erfolgt.

15. Verfahren nach dem Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma aus graphitiertem und polarisiertem Material ist.

16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet,

daß man eine Reduktion der höheren Chloride und eine Elektroraffination des an der Kathode abgeschiedenen Urans dank einer sog. Kathode, die in diesem Fall aus einem durchbrochenen, die Anode umgebenden Korb besteht, und mittels wenigstens einer Komplementären, bezüglich dieser Kathode kathodisch polarisierten Kathode bewirkt.

17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das abgeschiedene Uran durch mechanische Mittel, wie z. B. Abkratzen, Bearbeiten, oder physikalische Mittel, wie z. B. das Schmelzen, erfaßt wird.

18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das an der Anode abgegebene Chlor zum ersten Schritt zurückgeführt wird.

19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion des zweiten Schritts durch Metallothermie mit Hilfe eines metallischen Reduktionsmittels vorgenommen wird, um das feste Uran und ein Chlorid dieses Mittels zu ergeben.

20. Verfahren nach dem Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel Mg, Ca, Na oder K oder eine Mischung davon ist.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion zwischen dem flüssigen Reduktionsmittel und gasförmigem UCl_4 in einem geschlossenen Reaktor aus Stahl oder "inox" (rostfreier Stahl) erfolgt, wobei die Temperatur allgemein im Bereich von 600 bis 1100 °C ist.

22. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel im Überschuß ist.

23. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene feste Uran durch Destillation unter Vakuum zur Entfernung der Reduktionsmetalleinschlüsse und anschließend durch Waschen zur Entfernung der Einschlüsse des gebildeten Chlorids gereinigt wird.

24. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete Chlorid zur Regenerierung des Chlors und des Reduktionsmittels elektrolysiert wird.

25. Verfahren nach dem Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Chlor zum ersten Schritt und das Reduktionsmittel zum zweiten Schritt zurückgeführt werden.

26. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Uran einem Schmelzen, einem Dekantieren und einem Gießen unterworfen wird.

Claims

1. A method of producing uranium from one of its oxide compounds without creating any liquid or solid effluent, characterised by the sequence of the following stages:

(1) reacting a mixture, as such or agglomerated, of a powder of said oxide compound and an excess of carbon powder with chlorine gas at a temperature of above 600°C, to obtain UCl_4 gas which is filtered and condensed after possibly being purified by distillation.

(2) reducing UCl_4 at a high temperature below the melting temperature of uranium, so as to produce uranium in solid form and one of its by products, and

(3) recycling the by-product in the process, possibly after converting it to an elementary form in which it can be recycled.

2. A method according to Claim 1, characterised in that the oxidised compound is selected from oxides or uranates.

3. A method according to Claim 2, characterised in that the oxidised compound is UO_3 .

4. A method according to any of Claims 1 to 3, characterised in that in the first stage there is at least 5% by weight of excess carbon.

5. A method according to any of Claims 1 to 4, characterised in that the UCl_4 formed in the first stage also contains high chlorides such as UCl_5 and UCl_6 .

6. A method according to any of Claims 1 to 5, char-

acterised in that the temperature is from 900 to 1100°C in the first stage.

7. A method according to any of Claims 1 to 6, characterised in that the first stage reaction takes place in a medium of molten chlorides. 5
8. A method according to any of Claims 1 to 6, characterised in that the first stage reaction takes place in solid phase, in a fluidised carbon bed fed with said mixture of powders and with chlorine passing through it. 10
9. A method according to any of Claims 1 to 8, characterised in that the second stage reduction is carried out through igneous electrolysis, to obtain solid uranium at the cathode and liberation of the chlorine at the anode. 15
10. A method according to Claim 9, characterised in that the electrolysis takes place in a bath of molten chloride from a KC1-NaCl mixture. 20
11. A method according to Claim 9 or 10, characterised in that the U content of the bath is from 2 to 25% and preferably from 5 to 12% by weight. 25
12. A method according to any of Claims 9 to 11, characterised in that the molten bath contains a fluoride, in a quantity such that the molar ratio F:U is less than 6. 30
13. A method according to any of Claims 9 to 12, characterised in that the electrolysis temperature is about 25°C to 100°C higher than the melting temperature of the fusion bath, and generally from 650°C to 850°C. 35
14. A method according to any of Claims 9 to 13, characterised in that electrolysis is carried out with a diaphragm which is arranged between the anode and cathode and is preferably conductive. 40
15. A method according to Claim 14, characterised in that the diaphragm is of graphite containing material and is polarised. 45
16. A method according to any of Claims 9 to 15, characterised in that the reduction of the high chlorides and electro-refining of the uranium deposited on the cathode are carried out, by means of a said cathode, which, in this case, comprises an openwork basket surrounding the anode, and by means of at least one complementary cathode which is polarised cathodically relative to said cathode. 50
55
17. A method according to any of Claims 9 to 16,

characterised in that the uranium deposited is recovered by mechanical means such as scraping or machining, or physical means such as fusion.

18. A method according to any of Claims 9 to 17, characterised in that the chlorine recovered at the anode is recycled to the first stage.
19. A method according to any of Claims 1 to 8, characterised in that the second stage reduction is carried out by metallothermy, using a metallic reducing agent to give solid uranium and a chloride of said agent.
20. A method according to Claim 19, characterised in that the reducing agent is Mg, Ca, Na or K or a mixture of one of them.
21. A method according to Claim 19 or 20, characterised in that the reaction takes place between the liquid reducing agent and UCl₄ gas, in a closed steel or stainless steel reactor, the temperature usually being from 600 to 1100°C.
22. A method according to any of Claims 19 to 21, characterised in that there is an excess of reducing agent.
23. A method according to any of Claims 19 to 22, characterised in that the solid uranium obtained is purified by distillation under vacuum to eliminate inclusions of reducing metal, then by washing to eliminate inclusions of the chloride formed.
24. A method according to any of Claims 19 to 21, characterised in that the chloride formed is electrolysed to regenerate the chlorine and reducing agent.
25. A method according to Claim 24, characterised in that the chlorine is recycled in the first stage and the reducing agent in the second.
26. A method according to any of Claims 19 to 25, characterised in that the uranium obtained is subjected to fusion, decantation and casting.