



**Second United Nations
International Conference
on the Peaceful Uses
of Atomic Energy**

A/CONF.15/P/1259
Abstract (FRANCE)
20 March 1958
ENGLISH *
ORIGINAL: FRENCH

Confidential until official release during Conference

PREPARATION OF TETRAFLUORIDE OF URANIUM FROM UO₃ OR URANYL SALTS

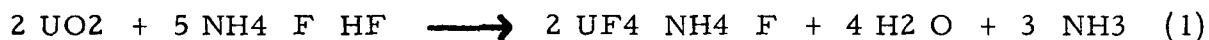
by

J. SANLAVILLE
Ugine

The fluorination of mineral oxides by some fluorides or metallic bifluorides offers a certain number of advantages over the use of gaseous hydrofluoric acid: in particular, a lower temperature of reaction, a simpler technology, etc ...

The action of ammonium bifluoride has been particularly studied for, on the one hand, its preparation is easy and, on the other hand, the ammonium cation introduced by it is easily eliminated. It has been successfully used to obtain uranium tetrafluoride, UF₄, from the oxide UO₂.

The rather complex reactions leading to the formation of a mixed fluoride UF₄ NH₄ F, may be summed up in the following chemical equation :



The mixed compound is decomposable by heat and the tetrafluoride remains as a residue:



The study of this reaction has revealed that when the initial oxide contained either a more oxidized phase than UO₂ (UO₃ or U₃O₈) or an excess of oxygen, the tetrafluoride, obtained contained the corresponding quantity of uranyl fluoride, UO₂F₂. This impurity is soluble in water and can of course be eliminated by washing, but the ensuing filtering and drying are difficult. Now on the one hand it is necessary to prepare pure UF₄, and on the other hand it is difficult to obtain a reactive, stoichiometric oxide UO₂ by hydrogen reduction of higher oxides. This is why we have tried to obtain a reductive substance to be introduced into the reaction, so as to prevent the formation of UO₂F₂. This reaction is not actually a reaction between solids, but occurs in the molten ammonium bifluoride. The desired reducing agent must therefore be soluble in this medium and must react at a temperature below 150°C, above which the decomposition of NH₄ F HF becomes very rapid. Hydrazine bifluoride N₂H₅F HF, fulfills these conditions. Its

* Translated through the courtesy of the French Government

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

considerable power of reduction has led us to the study of its reactions with oxides and oxygenated uranyl salts. The experimental technique, chosen is simple.

The oxide or uranyl salt, in a fine powder is mixed with hydrazine bifluoride and ammonium bifluoride, the latter being suitably ground. The mixture is treated as it is, or as pellets, in a kiln swept by a current of nitrogen rigorously freed of every trace of oxygen, at temperature ranging from 100 to 200°C, for times varying from one to twelve hours. The reaction products are collected and decomposed either under vacuum or in a pure, dry nitrogen atmosphere at 400°C. Then they are analysed.

These experiments have not enabled us to establish with any certainty the mode of oxidation of hydrazine by uranium VI. We have just noted that the minimum quantity of hydrazine required to obtain a total reduction was 0,7 mole per atom of uranium. Under these conditions hydrazine bifluoride does not provide a sufficient quantity of F ions and this is why an addition of ammonium bifluoride is necessary. The most satisfactory region of temperature is 130 - 150 °C. The length of treatment is from one hour and a half to two hours, according to the initial product. This mode of preparation of uranium tetrafluoride has been successfully applied to the oxides UO_3 and U_3O_8 , to ammonium diuranate, $U_2O_7(NH_4)_2$, to uranyl fluoride, UO_2F_2 , and with greater difficulty to uranyl oxalate.

The UF_4 obtained is very pure, a minimum of 99,5 %, and has a very great reactivity.

- - - - -



Deuxième Conférence internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques

A/CONF.15/P/1259
FRANCE
16 mai 1958
ORIGINAL: FRANCAIS

Confidentiel jusqu'à la diffusion officielle pendant la Conférence

PREPARATION DE TETRAFLUORURE d'URANIUM A PARTIR d'UO₃ OU DE SEL d'URANYLE

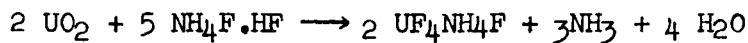
J. SANLAVILLE

Ingénieur-Docteur

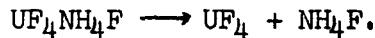
S^{té} d'ELECTROCHIMIE, d'ELECTROMETALLURGIE
& DES ACIERIES ELECTRIQUES d'UGINE

La préparation du tétrafluorure d'uranium fait appel à des techniques variées suivant les procédés choisis. Les procédés de voie humide, où l'agent fluorant est une solution d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium conduisent à des précipités en général très fins, difficiles à filtrer et à laver. Les procédés utilisant l'acide fluorhydrique gazeux, les plus répandus doivent résoudre le délicat problème de la mise en contact correct d'une poudre souvent très fine avec un courant gazeux. Ils exigent des températures élevées dont l'obtention est compliquée par la corrosion sévère, due à la présence simultanée d'acide fluorhydrique et de vapeur d'eau. Enfin, les procédés de voie sèche, où l'oxyde est soumis à l'action du fluorure ou du bifluorure d'ammonium solide, offrent l'avantage d'une technologie plus simple et de températures de réaction plus basses. L'agent fluorant est facile à préparer et existe commercialement à l'état très pur. Le cation ammonium qu'il introduit s'élimine facilement. D'autre part, le tétrafluorure d'uranium formé, présente une réactivité chimique nettement supérieure à ce que l'on obtient par les autres procédés.

L'action du bifluorure d'ammonium sur l'oxyde d'uranium UO₂, déjà a priori connue (1) est basée sur la réaction complexe :



qui conduit à un fluorure double. La décomposition est d'ailleurs facile et s'effectue par un simple chauffage :



Malheureusement le bifluorure d'ammonium ne présente aucune action réductrice, au moins aux faibles températures qui font l'intérêt de son emploi. Et si l'on cherche à préparer un tétrafluorure d'uranium très pur, en particulier exempt d'oxyde ou d'oxyfluorure, (comme c'est le cas pour la préparation de UF₆), il faudra utiliser

FRANCE

un oxyde UO_2 ne présentant aucun excès d'oxygène. L'oxyde UO_2 est obtenu par réduction de UO_3 et l'on sait que la réduction complète diminue beaucoup la réactivité du produit.

C'est pourquoi nous avons recherché un agent de fluoruration qui, tout en présentant les mêmes avantages que le bifluorure d'ammonium, possède des propriétés réductrices permettant de partir directement d'un composé d'uranium à la valence 6. Notre choix s'est fixé sur le fluorure d'hydrazine, $N_2H_5F \cdot HF$, dont les propriétés physiques sont voisines de celles du sel d'ammonium (température de fusion 105°) auquel il est totalement miscible.

La réduction de l'uranium 6 en uranium 4 n'exigeant au plus qu'une molécule d'hydrazine, la quantité d'acide fluorhydrique correspondante est insuffisante pour assurer la transformation complète en UF_4 . Aussi l'agent de fluoruration utilisé est finalement un mélange de fluorure d'hydrazine et de bifluorure d'ammonium, qui conduit à la formation du fluorure double : UF_4NH_4F .

Ce procédé de réduction et fluoruration simultanées a été appliqué avec succès à la préparation de UF_4 à partir de différents composés d'uranium VI : UO_3 , U_3O_8 , fluorure d'uranyle, diuranate d'ammonium, oxalate d'uranyle etc... Ce sont les résultats obtenus que nous allons décrire maintenant.

I - PARTIE EXPERIMENTALE -Matières premières1°/ Sels d'uranium :

a) Oxyde UO_3 : Il est obtenu par décomposition à température modérée de peroxyde, $UO_4 \cdot 2H_2O$, lui-même précipité à partir d'une solution de nitrate d'uranyle. Il se présente sous forme de poudre fine, tamisée avant emploi. C'est la fraction comprise entre 75 et 100 μ qui est retenue pour nos essais.

b) Oxyde U_3O_8 : Il est préparé par calcination de l'oxyde UO_3 précédent dans les conditions décrites dans la littérature (2). En réalité, l'analyse du produit ne correspond pas rigoureusement à la formule U_3O_8 .

c) Fluorure d'uranyle UO_2F_2 : deux modes de préparation sont utilisés. Le premier est un procédé de voie humide qui consiste en une dissolution de UO_3 dans un grand excès d'acide fluorhydrique, suivie de la précipitation de l'hydrate $UO_2F_2 \cdot H_2O$. Ce dernier est séché sous vide entre 100 et 120°C. Le second est un procédé de voie sèche, analogue à celui que nous décrivons ici : l'oxyde UO_3 est traité par du bifluorure d'ammonium entre 100 et 150°C. Le sel complexe formé, $UO_2F_2 \cdot xNH_4F$, est décomposé thermiquement sous vide en UO_2F_2 pur, anhydre, et en fluorure d'ammonium. Dans les deux cas, les sels sont broyés et tamisés avant emploi.

d) Diuranate d'ammonium : Il résulte du traitement classique d'une solution de nitrate d'uranyle par l'ammoniaque. Ce précipité est très fin et son séchage est particulièrement délicat si l'on veut éviter une décomposition partielle.

e) Oxalate d'uranyle : Ce sel est précipité par l'acide oxalique à partir d'une solution de nitrate d'uranyle.

Fluorure d'hydrazine

La neutralisation d'une solution d'hydrazine par une solution d'acide fluorhydrique, conduit après cristallisation au composé, $N_2H_5F \cdot HF$.

Lorsqu'on utilise des solutions concentrées : hydrate d'hydrazine pur ($N_2H_4 \cdot H_2O$) et solution de HF à 80%, la quantité d'eau introduite n'est pas suffisante pour dissoudre la totalité du sel formé; et le fluorure est obtenu directement en beaux cristaux. Mais la réaction étant fortement exothermique, il n'est pas possible, même avec une addition lente de l'acide fluorhydrique, d'éviter une élévation importante de la température. Une décomposition partielle de l'hydrazine risque de se produire.

C'est pourquoi nous préférons utiliser des solutions diluées. La précipitation est alors provoquée par addition d'alcool éthylique. Les cristaux sont filtrés, lavés à l'alcool éthylique, puis sèchés à l'air et à l'exsiccateur. A condition d'opérer dans un appareil exempt de verre, en polyéthylène par exemple, le fluorure d'hydrazine ainsi préparé est très pur. Il est peu hygroscopique et, à l'état sec, il se montre peu corrosif et se conserve facilement.

Bifluorure d'ammonium :

Nous utilisons un produit commercial qui contient quelques petites quantités de fluosilicate d'ammonium. Elles s'éliminent facilement par une recristallisation dans l'eau, dans des récipients en polyéthylène.

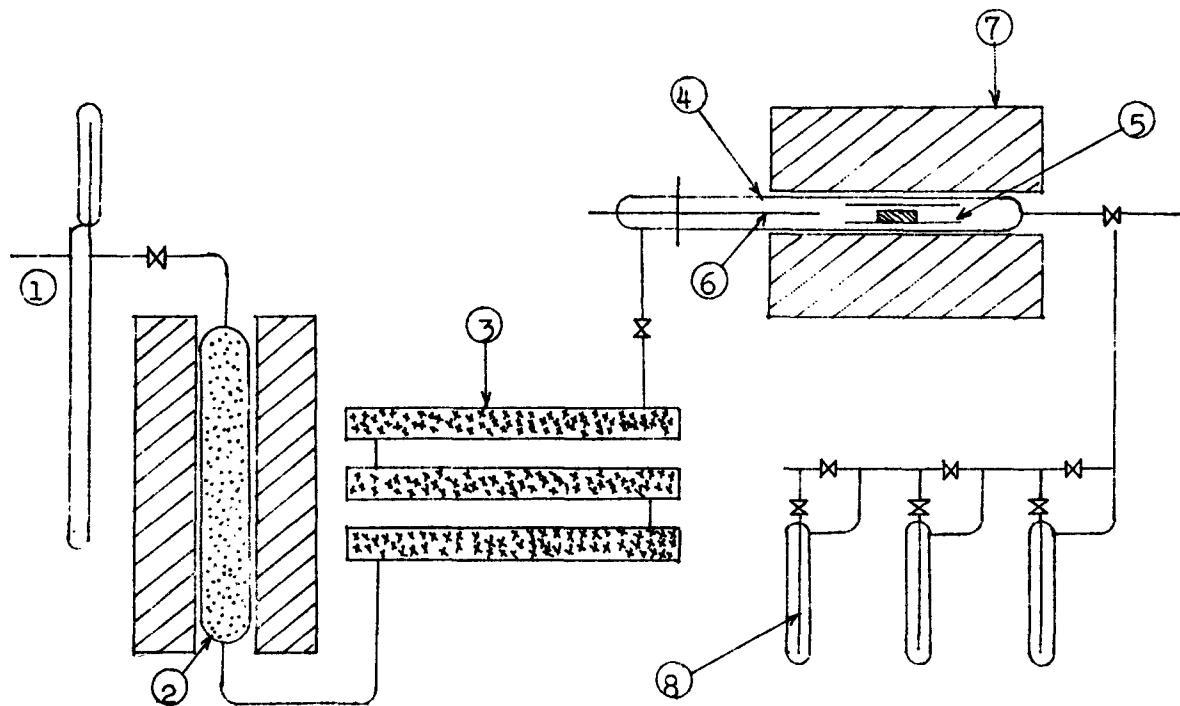
Dispositif expérimental

Avant emploi, les fluorures d'ammonium et d'hydrazine sont finement broyés à l'abri de l'air. Les sels d'uranium sont préparés en poudre fine et utilisés après tamisage.

Les réactifs pesés, sont soigneusement mélangés à l'abri de l'humidité. Les fluorures d'ammonium et d'hydrazine sont d'abord mélangés, puis on leur additionne le sel d'uranium. La poudre résultante est légèrement comprimée sous la forme d'un petit bâtonnet de 5 mm de diamètre et 2 à 3 cm de longueur.

Dans le cas du traitement de l'oxyde UO_3 , la réaction est relativement rapide dès la température ambiante. Aussi le mélange et la compression sont-ils effectués aussi rapidement que possible. Dans le cas du traitement des autres sels d'uranium étudiés, et ayant en vue une utilisation industrielle éventuelle, nous avons pastillé le mélange des réactifs. Cette opération est très facile, mais les pastilles devenant très friables après réaction, ce mode opératoire a été abandonné.

Le bâtonnet est introduit à l'intérieur d'un petit tube de Teflon ou de nickel, suivant les températures de traitements envisagées, de 10cm de longueur. Ce tube est lui-même placé à l'intérieur d'un tube laboratoire en nickel dans lequel il entre à frottement doux.



- FIGURE 1 -

Préparation de $\text{UF}_4\text{NH}_4\text{F}$. - Installation de laboratoire

- 1 - Débitmètre
- 2 - Tube à cuivre réduit
- 3 - Tube à ClO_4Mg
- 4 - Tube laboratoire en nickel
- 5 - Tube eb teflon ou nickel contenant l'échantillon
- 6 - Gaine de thermocouple
- 7 - Four électrique
- 8 - Dispositif de piégeage

Un four amovible électrique permet le chauffage du produit. Il est commandé par un régulateur de température à programme. Un thermocouple, introduit à l'intérieur du tube à la hauteur de l'échantillon, permet de mesurer avec une exactitude suffisante sa température. La figure 1 représente cette installation.

Le tube laboratoire peut être balayé par un courant d'azote purifié par passage sur du cuivre réduit, pour élimination des traces d'oxygène, et sur du perchlorate de magnésium anhydre, pour sèchage éventuel. Ce bâlage assure l'élimination des produits volatils de la réaction qui sont recueillis par condensation dans des pièges et analysés.

Dispositifs analytiques :

1°/ Analyse des produits gazeux de la réaction

Les gaz condensés sont constitués par de la vapeur d'eau, de l'acide fluorhydrique et de l'ammoniac. L'hydrazine n'y a jamais été identifiée. Après pesée du condensat, les ions NH_4^+ et F^- sont dosés par les méthodes habituelles.

En réalité, dans le cas des traitements par le fluorure d'hydrazine, l'analyse de ces gaz n'a pas d'autre intérêt que d'effectuer un bilan de l'opération. Elle ne permet pas de suivre les réactions complexes effectuées parce que la vapeur d'eau provient à la fois des réactions de réduction et de fluoruration, et l'ammoniac à la fois de $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ et des produits d'oxydation de l'hydrazine.

2°/ Analyse des produits solides de la réaction :

Le mélange obtenu est très complexe puisqu'il peut contenir en dehors des réactifs de départ (UO_3 , NH_3 , N_2H_4 , HF) et du produit recherché ($\text{UF}_4\text{NH}_4\text{F}$) des produits intermédiaires $\text{UO}_2\text{F}_2\cdot_x\text{NH}_4\text{F}$ et peut être UOF_2

C'est pourquoi, aucune analyse n'est effectuée directement.

Les sels complexes sont détruits par chauffage sous vide à 400°C pendant 10 minutes. L'opération est conduite à l'aide d'une balance enregistreuse du type Eyraud-Aram, qui permet l'enregistrement de la variation de poids de l'échantillon tandis qu'il est maintenu sous un vide de 10^{-4} mm de Hg à la température de 400°C.

Ce mode opératoire n'est pas absolument correct, car les réactions entre les produits présents dans l'échantillon peuvent se poursuivre durant la décomposition. D'autre part, l'oxyfluorure d'uranium éventuellement présent est réputé instable au dessus de 300°C, et peut donc se décomposer. Néanmoins, nous ne pensons pas qu'une durée de 10 minutes fausse notablement les résultats. Un inconvénient plus important est l'impossibilité de doser ainsi l'hydrazine restante. Sur le résidu solide obtenu, on dose alors par les méthodes habituelles l'uranium total, l'uranium à la valence IV, le fluor et l'oxyfluorure d'uranium.

Marche des essais :

1°/ Préparation de UF_4NH_4F

Le bâtonnet représentant le mélange pèse dès réactifs, placé à l'intérieur de son tube en teflon, est introduit dans le tube laboratoire froid. Le balayage du dispositif par l'azote pur est poursuivi pendant 30 minutes avant de mettre en place le four électrique préalablement réglé à sa température de marche ou à sa température de démarrage suivant les cas. Après achèvement de la réaction, le four électrique est enlevé, et le balayage par l'azote maintenu jusqu'à complet refroidissement. Le tube de Teflon est retiré et le bâtonnet dont la couleur est devenue verdâtre, et qui a considérablement gonflé est immédiatement introduit dans un petit tube de verre bien sec avant d'être analysé.

2°/ Décomposition de UF_4NH_4F

Le même mode opératoire est valable pour la décomposition du fluorure complexe. Un soin particulier est apporté à l'élimination de toutes traces d'oxygène ou de vapeur d'eau. Après décomposition, le bâtonnet initial qui était devenu très fragile prend la couleur bleue caractéristique de UF_4 et tombe en poussière.

II- RESULTATS ET CONCLUSIONS-

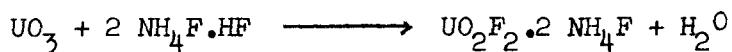
Fluoruration de l'oxyde UO_3

Des différents composés d'uranium étudiés, l'oxyde UO_3 , tel que nous l'avons préparé, est un des plus réactifs. Du point de vue pratique, c'est également l'un des plus importants, aussi sa transformation en UF_4 a-t-elle été étudiée plus en détail.

1°/ Mécanisme de la réaction

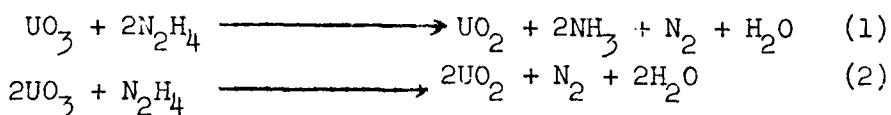
Nous ne sommes pas capables de préciser de manière satisfaisante les différentes réactions accompagnant la transformation. Signalons simplement les observations suivantes :

a) dès mélange des réactifs, l'oxyde UO_3 réagit et donne le fluorure d'uranyle : UO_2F_2 .



Nous avons utilisé cette réaction pour la préparation de UO_2F_2 . Le fluorure d'hydrazine y participe comme agent fluorant, mais à température ordinaire, la réduction ne se fait pratiquement pas.

b) La réduction par l'hydrazine obéit à un mécanisme complexe. On peut imaginer les deux réactions extrêmes ci-après :



Du point de vue stoechiométrique, pour une molécule de UO_3 , la réaction (1) exige 2 molécules d'hydrazine et la réaction (2) 0,5.

Expérimentalement, nous avons trouvé que la quantité minimum d'hydrazine nécessaire pour avoir une réduction complète correspondait à 0,7 molécules. Nous ignorons s'il s'agit d'une perte inévitable par décomposition ou de l'intervention de deux modes de réduction différents.

c) L'analyse des produits de réaction non entièrement transformés ou préparés avec un déficit d'ions fluorures, semble indiquer la présence d'un produit intermédiaire entre UO_2F_2 et UF_4 qui pourrait être l'oxyfluorure uraneux UOF_2 dont l'existence est contestée.

2°/ Conditions optimum de réaction :

Nous avons recherché des conditions de réaction d'une part conduisant à des rendements en réactifs aussi élevés que possible, d'autre part permettant d'être transposées à l'échelle industrielle.

a) Influence de la température

Pour un mélange de composition constante correspondant à 0,75 moles d'hydrazine par mole de UO_3 , et à une quantité totale d'ions fluorures en excès de 20% par rapport à la théorie, on observe, pour des traitements isothermes à des températures comprises entre 110° et 200°C.

- Une diminution de la vitesse de réaction avec le temps.
- Une augmentation de la vitesse initiale et une diminution du temps de réaction quand la température augmente.
- Une température optimum de 130°C, correspondant au taux de réduction le plus élevé (97%) et à une durée de réaction de 2 heures.

Ces résultats peuvent être améliorés en faisant précédé le traitement isotherme d'une montée lente de la température. La durée totale s'en trouve allongée, mais le rendement s'améliore nettement. Par exemple, des taux de réduction supérieurs à 99% sont régulièrement obtenus avec une montée linéaire de la température à 140° en 45 minutes suivie d'un maintien de 1 h 30 à 140°C.

b) Influence de la concentration en fluorure d'hydrazine ;

Pour un traitement thermique identique, à celui décrit ci-dessus et pour une quantité totale d'ions fluorures en excès de 20% par rapport à la théorie, l'augmentation du rapport moléculaire $\text{N}_2\text{H}_4\text{HF}/\text{UO}_3$ depuis 0,7 jusqu'à 1 n'en entraîne qu'une augmentation limitée de la vitesse initiale, et une diminution très faible de la durée de réaction. Le taux de réduction demeure supérieur à 99%. Dès que le rapport $\text{N}_2\text{H}_4\text{HF}/\text{UO}_3$ tombe au dessous de 0,7 les taux de réduction diminuent et l'on retrouve UO_2F_2 dans l' UF_4 obtenu.

c) Influence de la concentration totale en ions fluorures: Pour un traitement thermique toujours identique, et un rapport moléculaire $NH_4F \cdot HF/UO_3$ de 0,75, l'augmentation de la concentration totale en ions fluorures, c'est à dire de la quantité de bifluorure d'ammonium introduite provoque une augmentation de la vitesse et une diminution de la durée de réaction. Lorsque l'excès d'ions fluorures devient nul ou que le mélange en présente un léger défaut, d'une part la réaction devient plus lente, d'autre part on retrouve dans le produit final un composé inconnu que nous supposons être UOF_2 . L'excès d'ions fluorures nécessaires dépend en particulier de la vitesse du courant de gaz balayant le four. Il peut être ramené à moins de 5% si l'on arrête la circulation d'azote au début du chauffage et qu'on la rétablisse 30 minutes avant la fin de la réaction.

Les résultats précédents s'expliquent aisément si l'on considère la volatilité des fluorures d'ammonium et d'hydrazine employés. Une partie réagit avec l'oxyde UO_3 , l'autre est perdue par volatilisation. Cependant, comme nous l'avons dit, cette perte peut être réduite et les rendements en ions fluorures sont alors voisins de 100%. Bien qu'une étude cinétique détaillée n'ait pas été faite, il faut remarquer que le domaine des températures étudiées se situe au-dessus de la température de fusion du mélange des fluorures. C'est à l'intérieur de cette phase fondue qu'à lieu la réaction, et grossièrement les vitesses varient directement avec le volume de cette phase.

Fluoruration des autres sels d'uranium

Nous avons étudié la fluoruration d'autres composés de l'uranium par le système fluorure d'hydrazine, fluorure d'ammonium, en particulier l'oxyde U_3O_8 , le fluorure d'uranyle UO_2F_2 , le diuranate d'ammonium $U_2O_7(NH_4)_2$, et l'oxalate d'uranyle. Les phénomènes sont identiques à ceux décrits pour UO_3 , sont très analogues. Le facteur prépondérant est la réactivité du produit choisi, c'est à dire la température et la vitesse de sa fluoruration. Moins le produit est réactif, plus il exige des températures élevées et des durées importantes. Les pertes par volatilisation et décomposition sont d'autant plus fortes.

On pouvait penser au départ, que la présence dans le composé d'uranium, d'éléments tels que ions fluorures, ions ammonium, radicaux oxydables, serait mise à profit pendant la réaction, et diminuerait d'autant les quantités de réactifs à introduire. En réalité, ces éléments sont très mal utilisés, et n'entraînent que des modifications secondaires.

1°) Traitements de U_3O_8

Vis-à-vis des réactions impliquées dans le procédé, l'oxyde U_3O_8 se comporte comme un mélange de 1 mole UO_2 et 2 moles UO_3 . Mais sa réactivité est un peu plus faible et pour obtenir des résultats satisfaisants, il est nécessaire d'utiliser un pourcentage de fluorure d'hydrazine plus élevé : 1,5 mole par mole de U_3O_8 .

2°) Traitements de UO_2F_2

Que le produit soit préparé par voie sèche ou par voie humide, sa réactivité est excellente. Cependant il n'est pas possible d'utiliser tous les ions fluorures apportés par le produit. La composition moléculaire la plus favorable du mélange initial est pour 1 mole de UO_2F_2 , 0,7 moles de

$\text{N}_2\text{H}_5\text{F} \cdot \text{HF}$ et 1,2 mole de $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. Le rendement fluor n'est que de 86 %.

3°) Traitement du diuranate d'ammonium

Avant de réagir le diuranate se décompose et l'on retombe dans le cas du traitement de UO_3 . Le séchage de ce sel sans décomposition étant difficile, il est préférable d'utiliser l'oxyde, puisque dans tous les cas l'ammoniac n'est pas récupéré.

4°) Traitement de l'oxalate d'uranyle

Bien que la décomposition de l'oxalate permette d'obtenir l'oxyde UO_2 , notre procédé ne profite pas de cet avantage. Au contraire l'oxalate réagit beaucoup plus lentement, ce qui ne permet plus de maintenir le rendement fluor au voisinage de 100 %.

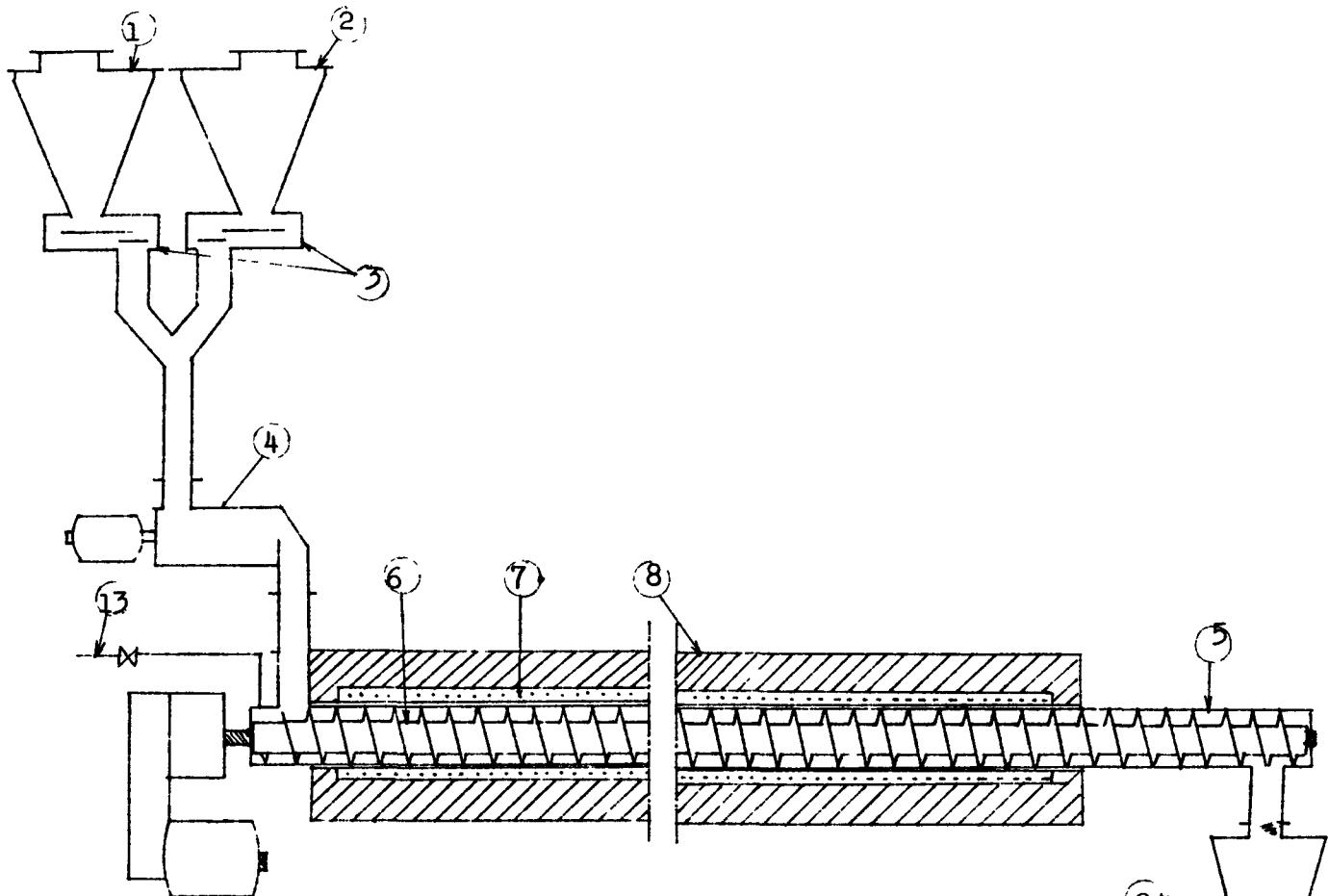
Fluoruration et décomposition immédiate - Obtention directe de UF_4

Les considérations précédentes ont trait à la préparation du fluorure complexe $\text{UF}_4\text{NH}_4\text{F}$. Nous ne parlerons pas de sa décomposition qui est aujourd'hui parfaitement connue. Rappelons seulement que les conditions les meilleures sont une montée lente de la température jusqu'à 400 ou 500°C. Le vide n'est pas nécessaire à l'obtention d'un produit pur et un balayage par un gaz inerte tel que l'azote est convenable à condition que toutes traces d'oxygène ou de vapeur d'eau soient éliminées.

La décomposition de $\text{UF}_4\text{NH}_4\text{F}$ semble ainsi pouvoir suivre directement sa préparation (sauf si UF_4 doit être stocké sous la forme $\text{UF}_4\text{NH}_4\text{F}$, moins réactive). Ceci conduit tout d'abord à une économie de calories puisque le refroidissement et le réchauffage du produit sont évités. De plus, si la réaction de réduction ou de fluoruration n'est pas absolument terminée dans le premier stade, elle s'achèvera au début du second. Enfin la récupération directe du fluorure d'ammonium ou de ses produits de décomposition apparaît plus facile : une circulation d'azote à contre-courant de celle du solide éliminera NH_4F de la zone de décomposition et, l'aménera, après avoir traversé la zone de réaction, dans les parties froides de l'installation où il pourra se condenser. La zone de réaction ne sera plus balayée par un gaz pur, comme dans l'installation de laboratoire que nous avons décrite, mais par un gaz chargé de vapeurs de fluorure d'ammonium. Leur présence diminuera beaucoup la vitesse d'évaporation des fluorures; aucun excès ne sera nécessaire dans le mélange initial, et le rendement en ions fluorures sera pratiquement de 100 %.

Les essais de préparation directe de UF_4 , conduits dans notre installation de laboratoire, montrent qu'il est possible alors de diminuer encore la durée de la réaction. Avec un mélange initial contenant un rapport moléculaire $\text{N}_2\text{H}_5\text{F} \cdot \text{HF} / \text{UO}_3$ de 0,7 et un excès d'ions fluorures de 5 % par rapport à la théorie, un tétrafluorure d'uranium, titrant au moins 99,5 % de UF_4 est obtenu après le traitement thermique suivant :

- Montée linéaire à 130°C en 30 minutes
- Montée lente de 130 à 150° pendant une heure
- Montée à vitesse décroissante à 400°C en 1 heure 15 mn
- Maintien à 400°C pendant 15 à 30 minutes.



- 1 - Trémie pour UO_3
- 2 - Trémie pour le mélange des fluorures
- 3 - Balances doseuses
- 4 - Mélangeur continu
- 5 - Réacteur
- 6 - Vis hélicoïdale
- 7 - Eléments chauffants
- 8 - Calorifuge
- 9 - Trémie de réception de UF_4
- 10 - Evacuation UF_4
- 11 - Arrivée d'azote
- 12 - Rotamètre
- 13 - Départ des gaz vers colonne de lavage

Des résultats du même ordre sont obtenus sans excès d'ions fluorures, si l'on place dans le tube laboratoire, avant le tube contenant le bâtonnet quelques pastilles de bifluorure d'ammonium; en se sublimant, elles chargent l'azote de balayage en vapeurs diminuant la vitesse d'évaporation des fluorures contenus dans le bâtonnet.

Réalisation pratique

L'installation pilote projetée, avant la réalisation industrielle du procédé, se propose de réaliser les opérations précédentes dans un four à vis en nickel, chauffé extérieurement par des résistances électriques. La figure 2 en donne un schéma de principe. Ce dispositif présente l'avantage d'une circulation très régulière du mélange des produits en poudre, de son maintien dans un état relativement compact, et d'un volume mort très faible assurant une évacuation correcte des produits de la réaction à l'aide d'un faible courant gazeux. Le fluorure d'ammonium dégagé à une extrémité du four, est entraîné à travers celui-ci vers l'autre extrémité froide où le mélange initial est introduit. Il s'y condense et est ainsi automatiquement recyclé.

Pour une production quelque peu importante, deux fours à vis placés l'un après l'autre seront nécessaires.

Le procédé de réduction et fluoruration simultanées par un mélange de fluorure d'hydrazine et d'ammonium, conserve les avantages bien connus du procédé de fluoruration au bifluorure d'ammonium : manipulations simples, températures moyennes, difficultés techniques peu importantes. Il permet de plus l'obtention d'un fluorure à un degré de valence inférieur à celui de l'oxyde de départ. Il s'applique convenablement à la préparation du tétrafluorure d'uranium et fournit un produit très pur de grande réactivité. Il n'y a aucune perte d'uranium et le rendement en fluor est très voisin de 100 %. Les quantités d'hydrazine nécessaires sont faibles, mais le prix relativement élevé de ce produit fait qu'elles représentent une part importante du prix du traitement. Cet inconvénient n'annule cependant pas les avantages décrits plus haut.

◦◦◦

- (1) - Brevet Belge n° 496 487 - Procédé de fabrication d'un fluorure -
Université Libre de BRUXELLES - 16/10/1950.
J. VAN IMPE
Chem. Eng. Prog. 1954 50 230-4
- (2) - J.J. KATZ & E. RABINOWITCH - The Chemistry of Uranium Part I
page 252 et suivantes

- - - - -