(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
2 mai 2008 (02.05.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/049847 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G21C 19/38 (2006.01) *G21C 19/48* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2007/061369

(22) Date de dépôt international :
23 octobre 2007 (23.10.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06 54464 24 octobre 2006 (24.10.2006) FR
60/887,700 1 février 2007 (01.02.2007) US

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Immeuble "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BOURG, Stéphane** [FR/FR]; La Grand Vigne, F-07220 Saint Thome (FR). **PERON, Frédéric** [FR/FR]; 17 rue Claude Granier, F-84000 Avignon (FR).

(74) Mandataire : **POULIN, Gérard**; Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

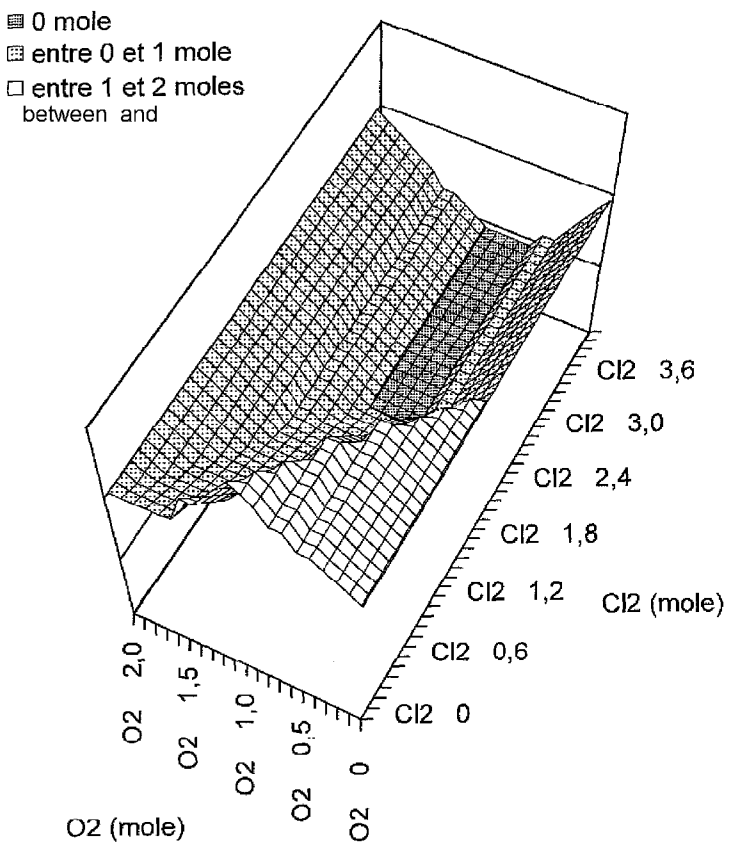
(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,

[Suite sur la page suivante]

WO 2008/049847 A1

(54) Title: METHOD FOR PROCESSING NUCLEAR FUELS CONTAINING SILICON CARBIDE AND FOR UNSHEATHING NUCLEAR FUEL PARTICLES

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE COMBUSTIBLES NUCLEAIRES COMPRENANT DU CARBURE DE SILICIUM ET DEGAINAGE DE PARTICULES DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE



(57) Abstract: The present invention relates to a method for processing nuclear fuel containing fissile material, SiC, and optionally carbon, wherein said method involves contacting said fuel with a chlorine and oxygen mixture at a temperature lower than 950°C, more particularly at a temperature between 400 and 900°C, in order to remove the SiC and the carbon, if any, from said fuel. The method of the invention can be used for unsheathing TRISO or BISO nuclear fuel particles, i.e. the particles for confining the nuclear fuel in a sheath or sleeve, or for removing the SiC matrix of a heterogeneous SiC-matrix fuel. The present invention has numerous applications, mainly in the treatment of irradiated nuclear fuels.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un procédé de traitement d'un combustible nucléaire comprenant un matériau fissible, du Sic et éventuellement du carbone, ledit procédé comprenant la mise en contact dudit combustible avec un mélange de chlore et d'oxygène à une température inférieure à 950°C et,

[Suite sur la page suivante]

RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* **:** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

plus particulièrement, à une température comprise entre 400 et 900°C, de manière à éliminer le SiC, et le carbone s'il y en a, dudit combustible. Le procédé de l'invention permet par exemple de dégainer des particules combustibles nucléaires TRISO ou BISO, c'est-à--dire des particules permettant de confiner le combustible nucléaire dans une gangue ou gaine, ou d'éliminer une matrice de SiC d'un combustible à matrice SiC hétérogène. La présente invention trouve donc de nombreuses applications, notamment dans le retraitement des combustibles nucléaires irradiés.

PROCEDE DE TRAITEMENT DE COMBUSTIBLES NUCLEAIRES COMPRENANT DU CARBURE DE SILICIUM ET DEGAINAGE DE PARTICULES DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE

DESCRIPTION

Domaine technique

La présente invention se rapporte à un procédé de traitement de combustibles nucléaires comprenant du carbure de silicium (SiC) et éventuellement du carbone, en tant que matrice hétérogène.

La présente invention se rapporte en particulier à un procédé de dégainage de particules combustibles nucléaires TRISO ou BISO.

Les particules TRISO se présentent le plus couramment sous forme de billes, généralement de tailles millimétriques, constituées d'un cœur de matériau fissible et d'une gangue ou gaine externe permettant de confiner le matériau fissible. Le matériau fissible du cœur est généralement constitué d'oxydes d'actinides ou plus rarement de carbures ou d'oxy-carbures d'actinides. La gaine peut être mono- ou multicouche. Dans les combustibles nucléaires TRISO les plus utilisés, la gaine comprend du cœur vers l'extérieur : une couche de carbone poreux permettant l'expansion des gaz de fission ; une couche de carbone pyrolytique dense ; une couche de carbure de silicium ; et, à nouveau, une couche de carbone pyrolytique. Les particules BISO sont des particules TRISO sans la couche externe de carbone pyrolytique.

Etat de la technique

Les combustibles TRISO ont été conçus dans les années 60. Le traitement de ce type de combustible par les techniques conventionnelles, par exemple par hydrométallurgie en milieu acide nitrique pour la dissolution du combustible, n'est pas pratique du point de vue industriel car il nécessite un broyage des particules conduisant à la formation de fines nucléairement contaminées et difficiles à gérer. De plus, des études menées dans les années 70 ont montré que le taux de récupération n'était pas quantitatif.

Dans un but analytique exclusivement, des techniques actuelles proposent d'utiliser des gaz pour tester l'intégrité de particules de type TRISO avant et/ou après irradiation. Suivant ces techniques, par exemple, pour tester l'intégrité d'une couche externe de carbone, on soumet les particules à tester à du chlore à 1500°C et on contrôle ensuite par radiographie l'état de la couche de SiC : la destruction de la couche de SiC indique que la couche de carbone est fissurée. Ces techniques permettent aussi d'analyser l'intégrité des couches internes de carbone. En effet, en cas de défaut, il y a formation de composés d'uranium chlorés volatils. Pour tester l'intégrité d'une couche de SiC, on peut contrôler l'état des couches internes de carbone par porosimétrie au mercure après passage à plus de 700°C sous oxygène. Ces techniques analytiques sont exposées par exemple dans les documents suivants : Hewette et al., «Detection of defective SiC layers in coated nuclear fuel particles», Nucl. Tech, vol. 21, p. 149, 1974 ; Lavalle D.E. et

al., «The determination of defective particle fraction in high temperature gas cooled reactor fuels», Nucl. Tech., vol. 33, p. 290, 1976 ; Costanzo, D.A.., «Energy programs gas cooled reactor programs», ORNL—5100, p. 33—41, 1976 ; et US 4,227,081, Caputo A.J. et al., «Method of evaluating the integrity of the outer carbon layer of triso-coated reactor fuel particles».

Aucun procédé de traitement adéquat aux combustibles TRISO irradiés et permettant de résoudre les inconvénients précités n'a été développé à ce jour, probablement du fait que les particules TRISO n'ont pas suscité beaucoup d'intérêt au cours des années 1975-2000.

Or, actuellement, les combustibles TRISO présentent un intérêt renouvelé, notamment pour des projets de réacteurs nucléaires à haute température, et de nombreux travaux de recherche sont effectués dans le monde.

Il existe donc un réel besoin de mettre au point des procédés qui permettent de retraiter ces combustibles actuels et futurs. Ces procédés doivent être efficaces quant au taux de récupération, ils doivent être propres, économiques, rapides et pratiques du point de vue industriel.

Description de l'invention

Les inventeurs de la présente invention fournissent précisément un tel procédé.

Le procédé de la présente invention est un procédé de traitement d'un combustible nucléaire comprenant un matériau fissible, contenu dans une gaine

ou un enrobage de SiC et éventuellement de carbone, ledit procédé comprenant la mise en contact dudit combustible avec un mélange de chlore et d'oxygène à une température inférieure à 950°C, en particulier strictement inférieure à 950°C et, plus particulièrement, à une température comprise entre 400 et 900°C, de manière à éliminer le SiC, et le carbone s'il y en a, dudit combustible.

Grâce au procédé de l'invention, il est possible de volatiliser les couches de SiC, et de carbone s'il y en a, d'un combustible nucléaire par réaction chimique avec le mélange de chlore et d'oxygène.

Par «matériau fissible», on entend, dans le cadre de la présente invention, tout matériau radioactif utilisable pour créer de l'énergie au service de l'homme.

Par «combustible nucléaire comprenant un matériau fissible, du SiC et éventuellement du carbone», on entend, dans le cadre de la présente invention, un combustible nucléaire comprenant un matériau fissible et du SiC, ou un tel combustible comprenant en outre du carbone.

Par « matrice hétérogène », on entend, dans le cadre de la présente invention, le fait que, dans le combustible nucléaire mis en œuvre, le SiC et éventuellement le carbone se présentent sous forme de couches distinctes du matériau fissible telles qu'une gangue, une gaine ou un enrobage.

Le procédé de la présente invention est particulièrement adapté au traitement des combustibles

nucléaires qui se présentent sous forme de particules, plus particulièrement sous forme de particules comprenant du SiC et éventuellement du carbone et, plus particulièrement encore, des combustibles nucléaires TRISO ou BISO. Il peut s'agir de particules comprenant un cœur de matériau fissible et une gaine (mono- ou multicouche) comprenant une alternance de couches de carbone et de SiC, par exemple comme décrit ci—dessus. Le traitement par le procédé de l'invention est alors, en fait, un traitement de dégainage desdites particules.

Dans le cadre de la présente invention, un combustible à matrice SiC hétérogène est un combustible nucléaire dans lequel le SiC et éventuellement le carbone se présentent sous forme de couches (la matrice) distinctes du matériau fissible. Lorsque le combustible nucléaire mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est un tel combustible à matrice SiC hétérogène, le traitement par le procédé de l'invention est un traitement d'élimination de ladite matrice i.e. un traitement d'élimination desdites couches.

Actuellement, le cœur des combustibles TRISO ou BISO est souvent constitué d'oxydes d'actinides et plus rarement de carbures d'actinides ou d'oxy-carbures d'actinides. La présente invention s'applique non seulement à ces combustibles, mais également à tous les combustibles, quelle que soit la nature de leur cœur ou de leur gangue, dès lors que leur gangue comprend du SiC et éventuellement du carbone.

En outre, le procédé de l'invention peut être utilisé non seulement dans les traitements précités,

mais aussi, par exemple, pour extraire un matériau fissible en le débarrassant de SiC et de carbone non désiré(s).

L'élimination du carbone se fait par combustion grâce à l'oxygène. Cette réaction chimique intervient dès 400°C, comme le montrent des analyses thermogravimétriques effectuées par les inventeurs de la présente. Pour cette élimination, l'oxygène pur est avantageusement utilisé.

L'élimination du SiC se fait en une étape par réaction chimique avec le mélange de chlore et d'oxygène. En effet, les inventeurs de la présente invention ont remarqué de manière surprenante qu'à une température supérieure à 700°C, de préférence supérieure à 800°C et de préférence encore supérieure à 900°C, un mélange de chlore et d'oxygène permet d'attaquer le SiC et de le transformer entièrement en $SiCl_4$ et CO_x sans résidus carbonés solides, ni silice.

Il est préférable de mettre en œuvre le procédé de l'invention avec un mélange riche en chlore (excès stœchiométrique), afin d'éviter la formation de silice. Dans ce cas, il peut s'agir par exemple d'un mélange comprenant de 1 à 30 %, avantageusement de 5 à 25 %, particulièrement de 10 à 25 %, et, plus particulièrement, de 15 à 20 % en volume d'oxygène et 70 à 99 %, avantageusement de 75 à 95 %, particulièrement de 75 à 90 %, et, plus particulièrement, de 80 à 85 % en volume de chlore.

De préférence, la température de traitement ne devrait pas dépasser 1000°C, avantageusement elle ne devrait pas dépasser 950°C et, de façon encore plus

avantageuse, elle devrait être inférieure à et, en particulier, strictement inférieure à 950°C, afin d'éviter la formation éventuelle de chlorures d'actinides volatils.

Il est clair pour l'homme du métier que, au sein de la gamme particulière de température fournie à savoir la gamme allant de 400°C à 900°C, les bornes de cette gamme sont incluses dans la présente invention tout comme toutes les valeurs de température dans cette gamme. Plus particulièrement, la température du procédé de l'invention peut être 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C ou 900°C.

Avantageusement, selon l'invention, la quantité relative de chlore et d'oxygène dans le mélange gazeux peut être modifiée en fonction de la teneur en SiC et en carbone du combustible à traiter. Cela permet d'optimiser le traitement et de l'adapter à différents types de combustibles à traiter et au cours du traitement lui-même.

Par exemple, selon l'invention, lorsque la quantité de SiC à éliminer varie au cours du traitement, le mélange de chlore et d'oxygène peut être modifié pour suivre cette variation.

Ainsi, selon l'invention, lorsque le combustible comprend du SiC et du carbone, et qu'à un moment M du traitement un des deux cas suivants se présente (a) il y a plus de SiC que de carbone à éliminer, ou (b) il y a plus de carbone que de SiC à éliminer ; alors, audit moment M, le mélange de chlore et d'oxygène peut être modifié de façon à ce qu'il y ait pour le cas (a) plus de chlore que d'oxygène ou

pour le cas (b) plus d'oxygène que de chlore, voire même de l'oxygène pur s'il ne reste que du carbone à éliminer.

De façon comparable, le traitement mis en œuvre et, notamment les quantités d'oxygène et de chlore utilisées et la température de la réaction dépendront de la nature des combustibles à traiter et, plus particulièrement, de la composition de la gaine (de la gangue ou de l'enrobage) desdits combustibles. Pour traiter un combustible nucléaire dont la gaine présente des couches externes riches en carbone, la proportion initiale d'oxygène pourra se situer dans les valeurs élevées des gammes proposées ci-dessus, voire même à des valeurs supérieures et la température de réaction pourra être choisie dans les valeurs basses des gammes proposées ci-dessus.

Ceci est particulièrement avantageux pour traiter des particules de combustible TRISO ou BISO comportant des couches de SiC et de carbone. Ainsi, pour les particules TRISO données en exemple ci—dessus, il est possible d'éliminer la couche externe de carbone par un traitement préalable sous oxygène pur à 400°C avant d'utiliser un mélange chlore-oxygène riche en chlore, à des températures supérieures telles que 700°C, 800°C et de préférence 900°C. A la fin du traitement, il est possible d'augmenter la teneur en oxygène.

Comme indiqué ci-dessus, l'élimination de SiC, et de carbone s'il y en a, génère une émission de gaz. On peut avantageusement analyser la composition chimique de ladite émission puis modifier la

composition du mélange de chlore et d'oxygène en fonction de cette analyse. Cette analyse peut être effectuée par exemple par dosage des teneurs en $SiCl_4$ et CO_x émises au cours du traitement. Cette analyse peut être effectuée par exemple au moyen de la spectrométrie infrarouge ou la spectrométrie de masse. La présence de $SiCl_4$ dans les gaz informe de l'élimination de SiC, ce qui impose le maintien d'une quantité relative de chlore élevée dans le mélange. Une teneur en CO_x supérieure à la teneur en $SiCl_4$ (en mole) informe d'un surplus de carbone, ce qui commande une augmentation avantageuse de la quantité relative d'oxygène dans le mélange.

L'analyse et la modification du mélange peuvent être automatisées au moyen de débitmètres massiques contrôlant les flux de chlore et d'oxygène, commandés par les teneurs en $SiCl_4$ et CO_x dans les gaz de combustion.

La mise en contact entre le mélange de chlore et d'oxygène et le SiC et éventuellement le carbone est bien entendu, de préférence, mise en oeuvre de manière à favoriser les réactions chimiques entre ce mélange et le SiC, et le carbone s'il est présent, du combustible à traiter.

Cette mise en contact peut être effectuée, par exemple, dans un réacteur comprenant des moyens de chauffage et des moyens d'introduction du mélange de chlore et d'oxygène. De préférence, ce réacteur comprend également des moyens de brassage du matériau combustible à traiter afin de faciliter et d'optimiser sa mise en contact avec le mélange de chlore et

d'oxygène, et donc son traitement. De préférence, ce réacteur comprend également des moyens de récupération, et éventuellement d'analyse, des gaz issus de l'élimination du SiC et du carbone s'il y en a. Ces moyens d'analyse et leur fonction sont exposés ci-dessus.

En résumé, le procédé de l'invention permet notamment un dégainage chimique de particules combustibles nucléaires de type BISO ou TRISO ou à matrice SiC. Il s'agit d'une attaque chimique en phase gaz permettant de volatiliser, par exemple entre 400 et 900°C, les couches de carbone (pyrolytiques et gaine intermédiaire (« buffer ») et de SiC enrobant le cœur de matériau fissible.

Le procédé de la présente invention est propre, car seules des émanations gazeuses sans fines nucléairement contaminées sont à gérer (« dégainage chimique »).

Le procédé de la présente invention ne fait intervenir que des réactions chimiques simples et aucun des réactifs n'est sensible aux rayonnements. Il peut donc s'appliquer à des combustibles à faible temps de refroidissement.

Pour toutes ces raisons, et comme le montrent les exemples ci—dessous, le procédé de la présente invention est rapide et pratique du point de vue industriel.

D'autres avantages pourront encore apparaître à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-dessous, illustrés par les figures annexées, donnés à titre illustratif.

Brève description des figures

— La figure 1 représente un graphique tridimensionnel réalisé à partir d'une approche thermodynamique de l'action d'un mélange de chlore et d'oxygène sur le SiC.

— Les figures 2a et 2b représentent deux graphiques montrant l'effet de la température (« T » exprimé en °C) sur la vitesse de volatilisation de SiC, exprimée en perte de masse (« E » exprimé en % en poids), sous l'action d'un mélange de chlore et d'oxygène.

— La figure 3 représente un graphique de comparaison des effets sur SiC, exprimés en perte de masse (« E » exprimé en % en poids) en fonction du temps (« t » en heures), du chlore et de l'oxygène.

— La figure 4 représente un graphique montrant l'effet, en perte de masse (« E » exprimé en % en poids) en fonction de la température (« T » exprimé en °C) sur la vitesse de volatilisation de SiC sous l'action d'un mélange de chlore et d'oxygène.

EXEMPLES

Exemple 1 : Approche thermodynamique de l'action de mélanges de chlore et d'oxygène sur du SiC

Des calculs thermodynamiques réalisés avec le logiciel HSC (Outokumpu) sur la composition à l'équilibre d'un système en réacteur clos, démontrent qu'il est possible de volatiliser le SiC en une seule

étape en utilisant un mélange chlore–oxygène riche en chlore.

La figure 1 annexée décrit la zone de composition du mélange gazeux pour laquelle il n'y a théoriquement aucun résidu solide (zone la plus foncée).

Exemple 2 : Combustion du carbone

La combustion du carbone est effective dès 400 °C. Cela a été vérifié expérimentalement par analyse thermogravimétrique. Pour cette expérience, l'oxygène pur a été utilisé.

La volatilisation du SiC a été vérifiée sur poudre, sur particules et sur échantillons massifs.

Exemple 3 : Comportement du SiC en poudre sous mélange chlore + oxygène

Une étude en fonction de la température a montré qu'une température de 900°C permettait d'attaquer quantitativement le SiC.

Les résultats de cette étude sont reportés sur la Figure 2 annexée.

Pour obtenir les résultats de la figure 2a, on a utilisé un mélange constitué de 80 % en volume de Cl_2 et de 20 % en volume d'oxygène.

Pour obtenir les résultats de la figure 2b, on a utilisé un mélange constitué de 80 % en volume de Cl_2 et de 20 % en volume d'oxygène. La réaction a été réalisée à 900°C.

Exemple 4 : Traitement des particules BISO selon l'invention

Les particules BISO traitées dans cet exemple sont des particules TRISO sans la couche externe de carbone. Le matériau du cœur est constitué de ZrO_2 simulant UO_2. La gaine comprend du cœur vers l'extérieur : une couche de carbone poreux, une couche de carbone pyrolytique dense et une couche de SiC.

Sur particules, les effets du chlore seul, du chlore en alternance avec l'oxygène et du mélange chlore—oxygène ont été comparés.

Les résultats représentés sur le graphique de la figure 3 annexée montrent qu'à 900°C, seul le mélange chlore + oxygène est efficace pour volatiliser le SiC.

Sur la figure 4, on représente les mesures de perte de masse (en % en poids) ramenées à la quantité de Si + C de l'échantillon de combustible BISO traité (courbe trait continu), et les mesures de perte de masse (en % en poids) ramenées à la totalité de l'échantillon de combustible BISO traité (trait discontinu). Ces mesures ont été effectuées à une température de 900°C avec un mélange constitué de 80% en volume de Cl_2 et de 20% en volume d'oxygène.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un combustible nucléaire comprenant un matériau fissible, du SiC et éventuellement du carbone, ledit procédé comprenant la mise en contact dudit combustible avec un mélange de chlore et d'oxygène à une température inférieure à 950°C et, plus particulièrement, à une température comprise entre 400 et 900°C, de manière à éliminer le SiC, et le carbone s'il y en a, dudit combustible.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le mélange de chlore et d'oxygène est un mélange comprenant, en volume, de 1 à 30 % d'oxygène et de 70 à 99 % de chlore.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la quantité de SiC à éliminer variant au cours du traitement, le mélange de chlore et d'oxygène est modifié pour suivre cette variation.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le combustible comprend du SiC et du carbone dans lequel à un moment M du traitement un des deux cas suivants se présente : (a) il y a plus de Sic que de carbone à éliminer, ou (b) il y a plus de carbone que de SiC à éliminer ; et dans lequel, audit moment M, le mélange de chlore et d'oxygène est exprès modifié de façon à ce qu'il y ait pour le cas (a) plus de chlore que d'oxygène ou pour le cas (b) plus d'oxygène que de chlore.

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'élimination de SiC, et du carbone s'il y en a,

générant une émission de gaz, on détermine la composition chimique de ladite émission puis on modifie la composition du mélange de chlore et d'oxygène en fonction de cette détermination.

6. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le combustible nucléaire est un combustible TRISO ou BISO.

7. Procédé de traitement selon la revendication 6, dans lequel le combustible nucléaire est constitué de particules TRISO ou BISO comprenant du SIC et du carbone.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel les particules comprennent un cœur de matériau fissible et une gaine comprenant une alternance de couches de carbone et de SiC, le traitement étant un traitement de dégainage des particules.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau fissible est choisi dans le groupe constitué des oxydes d'actinides, des carbures d'actinides et des oxy-carbures d'actinides.

10. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le combustible nucléaire est un combustible à matrice SiC hétérogène, le traitement étant un traitement d'élimination de ladite matrice.

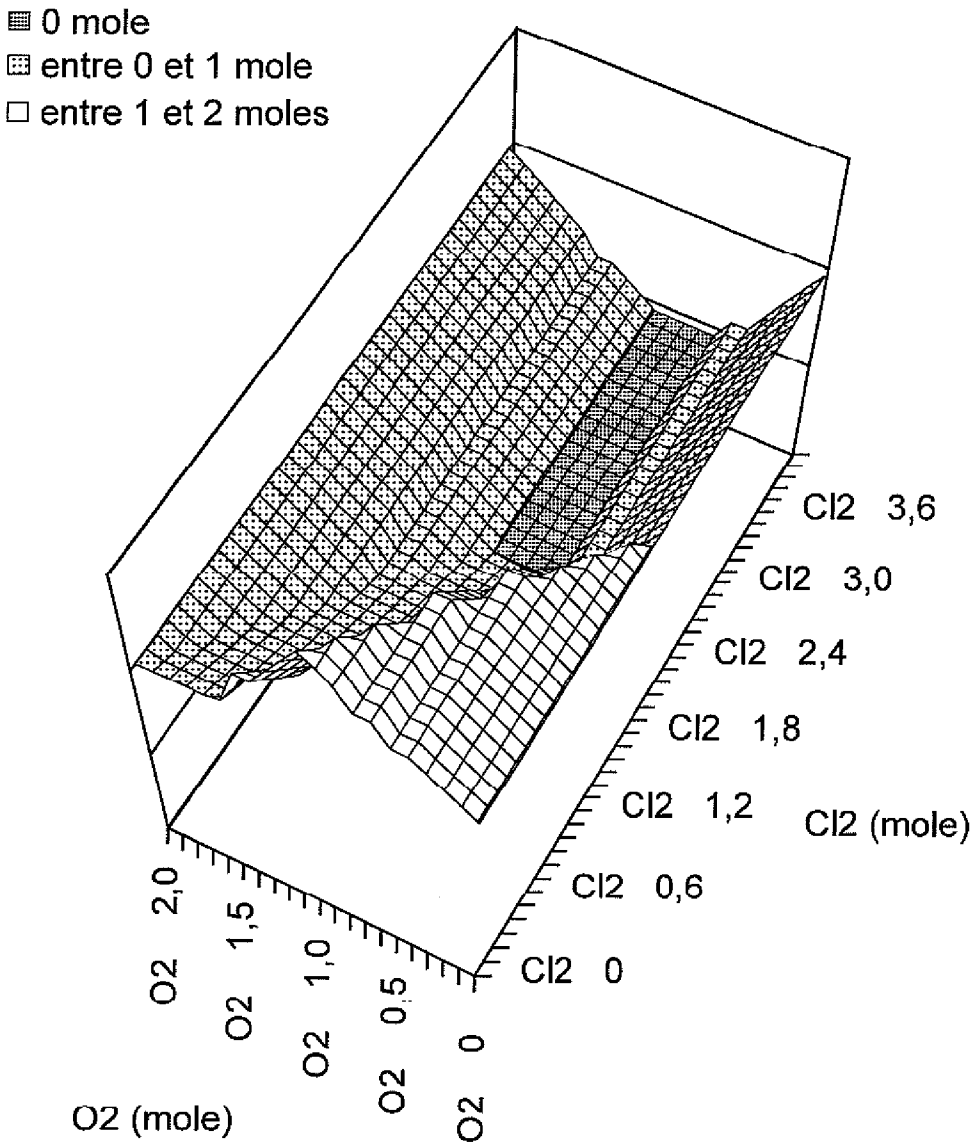

0 mole
entre 0 et 1 mole
entre 1 et 2 moles
Cl2 3,6
Cl2 3,0
Cl2 2,4
Cl2 1,8
Cl2 1,2
Cl2 (mole)
Cl2 0,6
Cl2 0
O2 2,0
O2 1,5
O2 1,0
O2 0,5
O2 0
O2 (mole)

FIG. 1

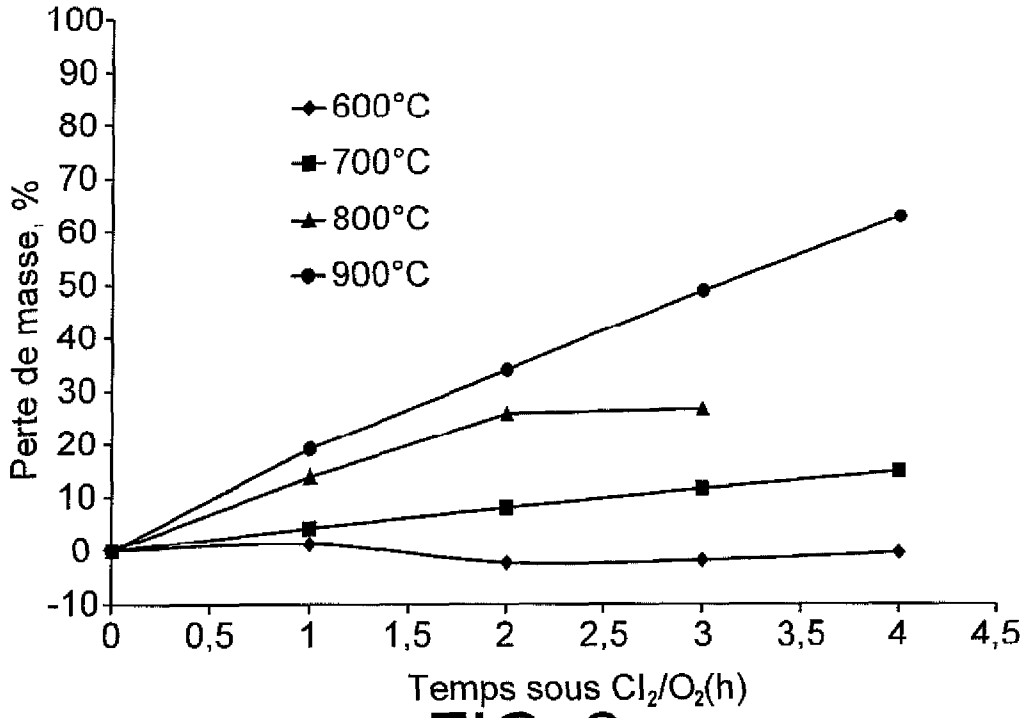

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
Perte de masse, %
600°C
700°C
800°C
900°C
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
4,5
Temps sous Cl_2/O_2(h)

FIG. 2a

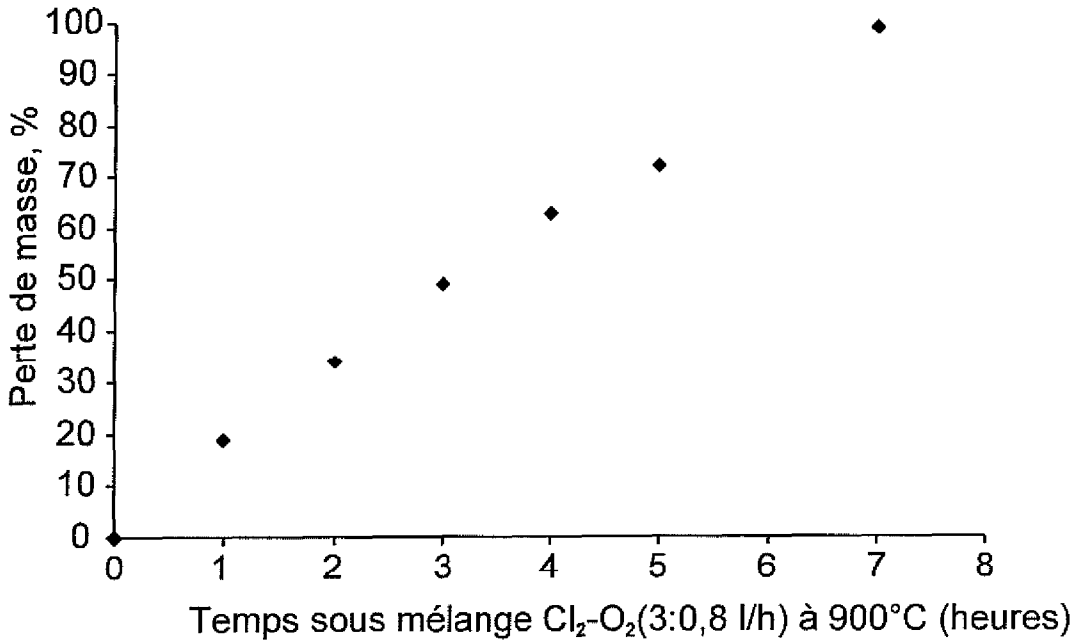

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Perte de masse, %
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Temps sous mélange Cl_2-O_2(3:0,8 l/h) à 900°C (heures)

FIG. 2b

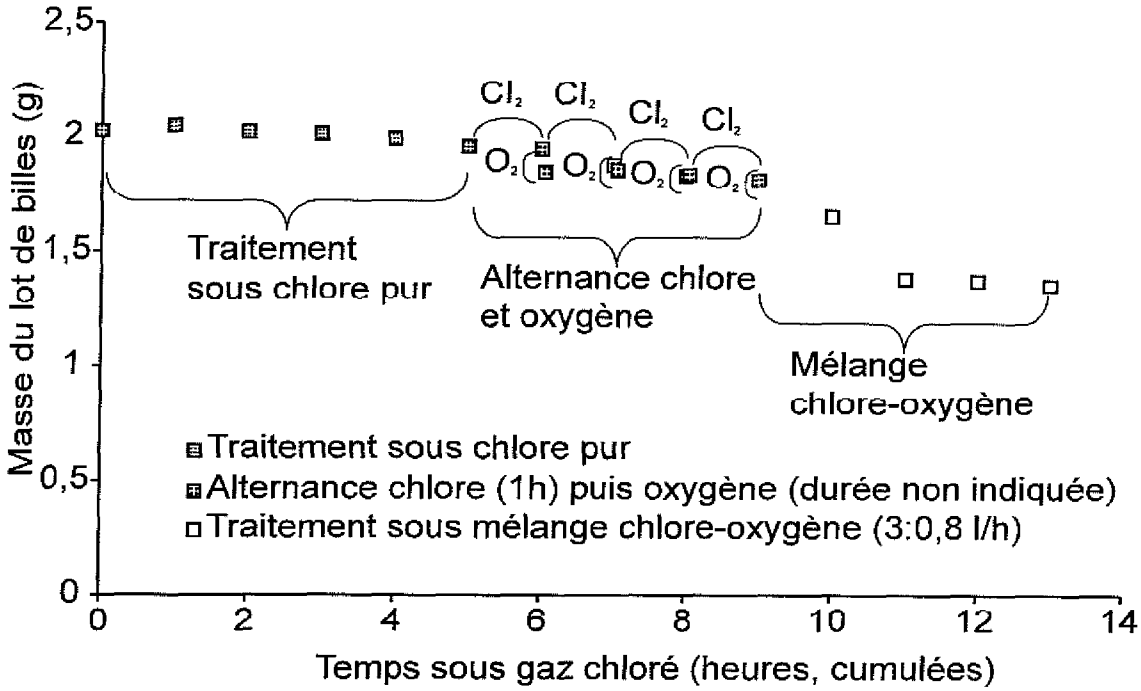

Masse du lot de billes (g)
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0
2
4
6
8
10
12
14
Temps sous gaz chloré (heures, cumulées)
Cl2 Cl2 Cl2 Cl2
O2 O2 O2 O2
Traitement sous chlore pur
Alternance chlore et oxygène
Mélange chlore-oxygène
Traitement sous chlore pur
Alternance chlore (1h) puis oxygène (durée non indiquée)
Traitement sous mélange chlore-oxygène (3:0,8 l/h)

FIG. 3

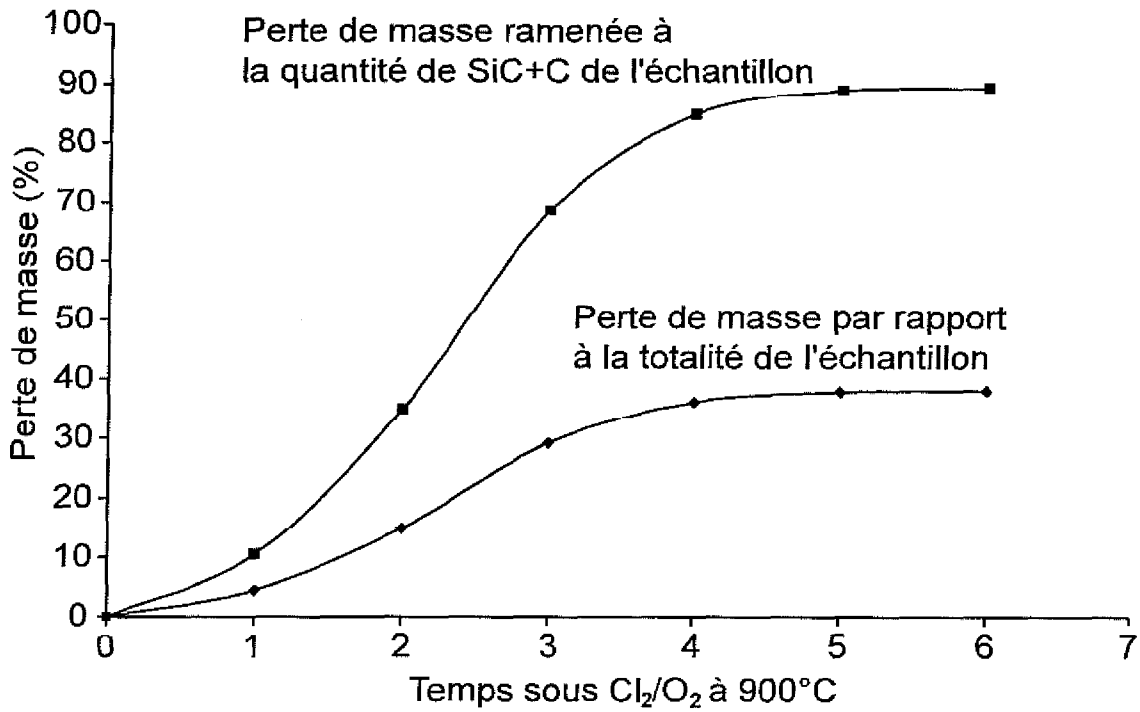

Perte de masse (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
4
5
6
7
Temps sous Cl2/O2 à 900°C
Perte de masse ramenée à la quantité de SiC+C de l'échantillon
Perte de masse par rapport à la totalité de l'échantillon

FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/061369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G21C19/38 G21C19/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 24 28 393 A1 (JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST) 9 January 1975 (1975-01-09) the whole document	1,2,6-10
A	DE 17 71 401 A1 (KALI CHEMIE AG) 9 December 1971 (1971-12-09) the whole document	1-10
A	DE 21 52 069 A1 (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 27 April 1972 (1972-04-27) the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 février 2008	22/02/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Zanotti, Laura

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/061369

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2428393 A1	09-01-1975	JP 822694 C	28-07-1976
		JP 50014999 A	17-02-1975
		JP 50035200 B	14-11-1975
DE 1771401 A1	09-12-1971	NONE	
DE 2152069 A1	27-04-1972	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2007/061369

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G21C19/38 G21C19/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
G21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 24 28 393 A1 (JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST) 9 janvier 1975 (1975-01-09) le document en entier	1,2,6-10
A	DE 17 71 401 A1 (KALI CHEMIE AG) 9 décembre 1971 (1971-12-09) le document en entier	1-10
A	DE 21 52 069 A1 (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 27 avril 1972 (1972-04-27) le document en entier	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
13 février 2008	22/02/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Zanotti, Laura

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2007/061369

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
DE 2428393	A1	09-01-1975	JP	822694 C	28-07-1976
			JP	50014999 A	17-02-1975
			JP	50035200 B	14-11-1975
DE 1771401	A1	09-12-1971	AUCUN		
DE 2152069	A1	27-04-1972	AUCUN		