

(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 2008/049807 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
**G21C 19/44** (2006.01) **C01F 17/00** (2006.01)  
**G21F 9/12** (2006.01) **C01G 56/00** (2006.01)  
**C22B 60/02** (2006.01) **B01D 11/04** (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2007/061287

(22) Date de dépôt international :  
22 octobre 2007 (22.10.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0654444 23 octobre 2006 (23.10.2006) FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MIGU-  
IRDITCHIAN, Manuel** [FR/FR]; 34 rue de la Banasterie,  
F-84000 Avignon (FR). **BARON, Pascal** [FR/FR]; 974,  
chemin de Jérusalem, F-30200 Bagnols Sur Ceze (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

(54) Title: GROUPED SEPARATION OF ACTINIDES FROM A HIGHLY ACIDIC AQUEOUS COMPOSITION A SOLVAT-  
ING EXTRACTANT IN A SALTING MEDIUM

(54) Titre : SEPARATION GROUPEE DES ACTINIDES A PARTIR D'UNE PHASE AQUEUSE FORTEMENT ACIDE, UTI-  
LISANT UN EXTRACTANT SOLVATANT EN MILIEU RELARGANT

(57) Abstract: The present invention relates to a method for separating together all the actinides (III), (IV), (V) and (VI) present in a  
highly acidic aqueous phase from the fission products, especially lanthanides, also present in said phase using a solvating extractant in  
a salting medium. Application in the treatment of irradiated nuclear fuel, mainly for recovering plutonium, neptunium, americium,  
curium, and optionally uranium present as traces, in a grouped manner but selectively regarding lanthanides, from a dissolution  
solution of an irradiated nuclear fuel downstream from a uranium extraction cycle.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé permettant de séparer ensemble tous les actinides (III), (IV), (V) et (VI) présents  
dans une phase aqueuse fortement acide des produits de fission, et en particulier des lanthanides, se trouvant également dans cette  
phase, en utilisant un extractant solvatan en milieu relargant. Applications : retraitement des combustibles nucléaires irradiés,  
notamment pour récupérer le plutonium, le neptunium, l'américium, le curium et, éventuellement, l'uranium présent à l'état de traces,  
de façon groupée mais sélective vis-à-vis des lanthanides, à partir d'une solution de dissolution d'un combustible nucléaire irradié,  
en aval d'un cycle d'extraction de l'uranium.

WO 2008/049807 A1

**SEPARATION GROUPEE DES ACTINIDES A PARTIR D'UNE PHASE  
AQUEUSE FORTEMENT ACIDE, UTILISANT UN EXTRACTANT  
SOLVATANT EN MILIEU RELARGANT**

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention se rapporte à un  
5 procédé qui permet de séparer ensemble tous les  
actinides (III), (IV), (V) et (VI) présents dans une  
phase aqueuse fortement acide, des produits de fission,  
et en particulier des lanthanides, se trouvant  
également dans cette phase, en utilisant un extractant  
10 solvatant en milieu relargant.

Ce procédé est susceptible d'être utilisé  
dans le domaine du retraitement des combustibles  
nucléaires irradiés, notamment pour récupérer le  
plutonium, le neptunium, l'américium, le curium et  
15 éventuellement l'uranium, de façon groupée mais  
sélective vis-à-vis des produits de fission, à partir  
d'une solution de dissolution d'un combustible  
nucléaire irradié, en aval d'un cycle d'extraction de  
l'uranium.

**20 ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

La stratégie de retraitement des  
combustibles nucléaires irradiés, telle qu'elle est  
appliquée de nos jours dans les usines modernes de  
retraitement comme les usines UP3 et UP2-800 du site de  
25 La Hague d'AREVA NC en France, ou Rokkasho au Japon,  
est basée sur le procédé PUREX qui permet de séparer  
l'uranium et le plutonium, non seulement des autres

éléments chimiques présents dans ces combustibles, mais également l'un de l'autre, et de les purifier.

Dans l'optique de réaliser une séparation poussée des radionucléides à vie longue, il a été  
5 proposé, d'une part, de modifier le procédé PUREX de sorte à ce qu'il permette d'isoler aussi le neptunium, et, d'autre part, d'utiliser en aval du procédé PUREX des procédés permettant de séparer l'américium, le curium et les lanthanides du reste des produits de  
10 fission, puis l'américium et le curium des lanthanides, et enfin l'américium du curium.

Pour séparer l'américium et le curium (qui se trouvent au degré d'oxydation III dans les raffinats issus du procédé PUREX) des lanthanides (qui sont  
15 également au degré d'oxydation III dans ces raffinats), il a notamment été proposé deux procédés qui sont respectivement connus sous les appellations SETFICS et SANEX.

Le procédé SETFICS, qui est décrit dans la  
20 demande de brevet français 2 738 663 [1], consiste :

- à coextraire l'américium et le curium, conjointement avec les lanthanides, d'une phase aqueuse nitrique de forte acidité, au moyen d'une phase organique comprenant, comme extractant, un mélange  
25 d'oxyde d'octyle (phényle)-N,N-diisobutylcarbamoyl-méthylphosphine (ou CMPO) et de tri-*n*-butylphosphate (ou TBP), puis

- après une réduction de l'acidité de la phase organique obtenue à l'issue de cette  
30 coextraction, à désextraire sélectivement l'américium et le curium de la phase organique au moyen d'une phase

aqueuse nitrique de faible acidité, contenant, d'une part, un agent capable de complexer l'américium et le curium et de faire ainsi migrer ces éléments dans la phase aqueuse, et, d'autre part, des ions nitrate pour  
5 retenir les lanthanides dans la phase organique.

Le procédé SANEX, qui est décrit par Baron P. et al. dans *Proceedings of the International Conference on Back-End of the Fuel Cycle : From Research to solutions GLOBAL'01*, Paris, France, 9-13  
10 septembre 2001, publié par INIS-FR-1108 [2], consiste :

- à coextraire les actinides et les lanthanides d'une phase aqueuse fortement nitrique au moyen d'une phase organique contenant deux extractants opérant dans des domaines chimiques disjoints, à savoir  
15 un premier extractant, de type extractant solvatant, qui est apte à extraire conjointement l'américium, le curium et les lanthanides d'une phase aqueuse nitrique de forte acidité, et un deuxième extractant, de type échangeur cationique, qui est apte à extraire ces  
20 éléments d'une phase aqueuse nitrique de faible acidité, puis

- à désextraire l'américium et le curium de la phase organique obtenue à l'issue de cette coextraction au moyen d'une phase aqueuse faiblement  
25 acide pour que les lanthanides soient retenus dans la phase organique mais qui contient un agent capable de complexer sélectivement l'américium et le curium pour faire migrer ces deux éléments dans cette phase aqueuse.

30 Afin de limiter le risque de prolifération lié à l'existence de plutonium isolé dans le procédé

PUREX et dans la perspective d'une fabrication en ligne des futurs combustibles nucléaires, on cherche actuellement à développer des procédés permettant de récupérer, à partir d'une solution de dissolution d'un  
5 combustible nucléaire irradié qui serait préalablement débarrassée de son uranium, tous les autres actinides présents dans cette solution, c'est-à-dire le plutonium, le neptunium, l'américium et le curium, de façon groupée mais sélective vis-à-vis des produits de  
10 fission.

Le développement de tels procédés doit prendre en compte un certain nombre de contraintes qui n'existent pas dans le cas de la séparation des actinides(III) des lanthanides(III) et, en particulier,  
15 le fait que d'une part, le plutonium, le neptunium, l'américium et le curium se trouvent à des degrés d'oxydation différents en solution, allant du degré d'oxydation III pour l'américium et le curium, au degré d'oxydation VI pour le plutonium et le neptunium, et  
20 que, d'autre part, une solution de dissolution d'un combustible nucléaire irradié n'ayant été débarrassée que de son uranium présente une teneur totale en cations très élevée (d'au minimum 0,1 mol/L), notamment en plutonium.

## 25 **EXPOSE DE L'INVENTION**

La présente invention a justement pour objet un procédé de séparation groupée des actinides (III), (IV), (V) et (VI) présents dans une phase aqueuse fortement acide, contenant également des  
30 produits de fission dont des lanthanides et de

l'yttrium, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

a) la coextraction des actinides, des lanthanides, de l'yttrium et éventuellement de quelques autres produits de fission de la phase aqueuse fortement acide par mise en contact de cette phase avec une phase organique non miscible à l'eau, qui contient au moins un extractant solvatant choisi parmi les diglycolamides et les malonamides, dans un diluant organique ; et

b) la dés extraction sélective des actinides de la phase organique par mise en contact de cette phase organique avec une phase aqueuse faiblement acide contenant au moins un agent complexant et des ions nitrate.

Dans ce qui précède et ce qui suit, les expressions "*phase aqueuse fortement acide*" et "*phase aqueuse faiblement acide*" sont prises dans leur acceptation habituelle dans le domaine du retraitement des combustibles nucléaires irradiés, à savoir qu'une phase aqueuse fortement acide présente généralement un pH au plus égal à 0, ce qui correspond, par exemple, à une solution aqueuse d'acide nitrique de molarité au moins égale à 1, tandis qu'une phase aqueuse faiblement acide présente généralement un pH strictement supérieur à 0, ce qui correspond, par exemple, à une solution aqueuse d'acide nitrique de molarité strictement inférieure à 1.

Comme précédemment mentionné, la phase organique utilisée à l'étape a) contient au moins un extractant solvatant choisi parmi les diglycolamides et

les malonamides (aussi appelés propanediamides), dans un diluant organique.

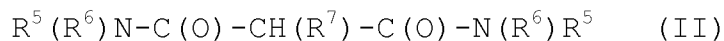
Comme diglycolamides, on peut notamment utiliser ceux décrits dans la demande de brevet français 2 810 679 **[3]**. Ces diglycolamides répondent à la formule (I) ci-après :



10 dans laquelle  $R^1$  à  $R^4$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont des groupes alkyles.

Parmi ceux-ci, on préfère utiliser ceux dans lesquels lesdits groupes alkyles comprennent de 3 à 12 atomes de carbone comme le N,N,N',N'-tétraoctyl-3-oxapentanediamide (ou TODGA), et le N,N,N',N'-tétra-  
15 décyl-3-oxapentanediamide (ou TDDGA), le TODGA étant tout particulièrement préféré.

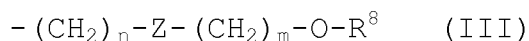
Comme malonamides, on peut notamment utiliser ceux décrits dans la demande de brevet français 2 674 256 **[4]**. Ces malonamides répondent à la  
20 formule (II) ci-après :



25 dans laquelle :

- $R^5$  et  $R^6$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 25 atomes de carbone ou un groupe de formule (III) ci-après :

30



dans laquelle  $R^8$  est un groupe alkyle comprenant de 1 à 13 atomes de carbone,  $n$  est un nombre entier allant de 0 à 6,  $Z$  est une simple liaison ou un atome d'oxygène et  $m$  est un nombre entier allant de 1 à 6, à condition que  $Z$  soit une simple liaison lorsque  $n$  est égal à 0 ; tandis que

- $R^7$  représente un radical alkyle comprenant de 12 à 25 atomes de carbone ou un groupe de formule (III) ci-avant dans laquelle  $R^8$ ,  $n$ ,  $Z$  et  $m$  ont la même signification que précédemment.

Parmi ces malonamides, on préfère utiliser ceux dans lesquels  $R^7$  représente un radical alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{25}$  comme le  $N,N'$ -diméthyl- $N,N'$ -dibutyltétradécylmalonamide (ou DMDBTDMA) et le  $N,N'$ -diméthyl- $N,N'$ -dibutyldodécylmalonamide (ou DMDBDDEMA), et ceux dans lesquels  $R^7$  représente un groupe de formule :  $-(CH_2)_m-O-R^8$  dans laquelle  $R^8$  et  $m$  ont la même signification que précédemment comme le  $N,N'$ -diméthyl- $N,N'$ -dioctylhexyléthoxymalonamide (ou DMDOHEMA).

Quant au diluant organique, il peut être choisi parmi les différents hydrocarbures qui ont été proposés pour la réalisation d'extractions liquide-liquide comme le toluène, le xylène, le *t*-butylbenzène, le tri-isopropylbenzène, le kérosène et les dodécane linéaires ou ramifiés tels que le *n*-dodécane ou le tétrapropylène hydrogéné (TPH), et les mélanges de ces hydrocarbures.

Quel que soit l'extractant solvant utilisé, il est possible, conformément à l'invention, d'augmenter la capacité de charge de la phase organique

utilisée à l'étape a) - c'est-à-dire la teneur maximale en cations que peut présenter cette phase sans que se produise la formation d'une troisième phase par démixtion - en ajoutant à cette phase organique un dialkylmonoamide au moins aussi lipophile que l'extractant solvatant comme, par exemple, le N,N-dihexyloctanamide (ou DHOA), ou bien un phosphate de trialkyle comme le phosphate de tri-*n*-butyle (ou TBP). Dans ce cas, la concentration du dialkylmonoamide ou du phosphate de trialkyle dans la phase organique est, de préférence, de l'ordre de 0,3 à 1 mol/L.

A l'étape a), la coextraction de certains produits de fission (autres que les lanthanides et l'yttrium) comme, par exemple, le zirconium, le strontium, le ruthénium, le palladium et le molybdène, ainsi que celle d'autres cations considérés comme indésirables, peut avantageusement être évitée ou, à tout le moins être limitée, en ajoutant un agent complexant et, mieux encore, un mélange de plusieurs agents complexants à la phase aqueuse fortement acide.

Ce ou ces agents complexants peuvent notamment être choisis parmi les acides pyridine polycarboxyliques (par exemple, l'acide 2,6-pyridine dicarboxylique), les acides polyaminocarboxyliques (par exemple, l'acide N-(2-hydroxy-éthyl)éthylène diamine triacétique ou HEDTA, l'acide diéthylène triamine pentaacétique ou DTPA), les acides carboxyliques, les acides hydroxycarboxyliques, les polypyridines hydrophiles, les acides dithiophosphoniques, les amines, les polyazines greffées de chaînes alkyles comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, les hydroxy-

oximes, les acides sulfoniques, les acides hydroxamiques et les  $\beta$ -dicétones.

Par ailleurs, l'étape a) peut, de plus, comprendre le lavage de la phase organique obtenue à l'issue de la co-extraction par une phase aqueuse  
5 fortement acide, par exemple une solution d'acide nitrique au moins 1 M, et contenant avantageusement un ou plusieurs agents complexants du type de ceux précédemment mentionnés, pour retirer de cette phase  
10 organique les produits de fission et autres cations indésirables, susceptibles d'avoir suivi les actinides, les lanthanides et l'yttrium dans la phase organique.

Conformément à l'invention, il est également possible d'ajouter à la phase aqueuse  
15 fortement acide au moins un agent réducteur propre à réduire le neptunium(V) et le plutonium(IV), respectivement en neptunium(IV) et plutonium(III), et à les stabiliser sous ces formes et ce, pour les rendre plus extractibles par la phase organique. A titre  
20 d'agents réducteurs susceptibles d'être utilisés, on peut notamment citer les dérivés alkylés d'hydrazine, les dérivés alkylés d'hydroxylamine et le sulfamate ferreux.

Comme précédemment indiqué, l'étape b) du  
25 procédé de l'invention est réalisée en utilisant une phase aqueuse faiblement acide qui contient au moins un agent complexant dont le rôle est de complexer sélectivement les actinides (cette sélectivité s'entendant vis-à-vis des lanthanides et de l'yttrium)  
30 pour les faire passer de la phase organique dans cette phase aqueuse, ainsi que des ions nitrate dont le rôle

est de maintenir les lanthanides et l'yttrium dans la phase organique de sorte que seuls les actinides soient désextraits de ladite phase organique.

Cette phase aqueuse faiblement acide présente, de préférence, un pH de 1 à 4 et, mieux encore, de l'ordre de 2, que l'on ajuste par addition d'une base du type soude, hydrazine, hydroxylamine ou hydroxyde de tétraméthylammonium.

Quant à la concentration de cette phase en ions nitrate, elle est, de préférence, de 1 à 5 mol/L et, mieux encore, de 1 à 4 mol/L.

L'agent complexant utilisé à l'étape b) peut être choisi parmi tous les complexants précédemment mentionnés et, en particulier, parmi les acides polyaminocarboxyliques comme l'HEDTA ou le DTPA, tandis que les ions nitrate peuvent provenir d'un sel d'un métal alcalin comme le nitrate de sodium ou de lithium, ou d'une amine organique comme le nitrate d'hydroxylamine (aussi appelé nitrate d'hydroxylammonium) ou le nitrate d'hydrazine (aussi appelé nitrate d'hydrazinium).

Selon un premier mode de mise en œuvre du procédé de l'invention, l'étape b) est réalisée immédiatement après l'étape a), auquel cas la phase aqueuse faiblement acide contient, de plus, un agent tampon tel qu'un acide hydroxycarboxylique comme l'acide glycolique ou l'acide citrique, pour qu'elle puisse conserver sensiblement le même pH pendant toute la durée de l'étape b) en dépit de l'acidité que présente la phase organique obtenue à l'issue de l'étape a).

Selon un deuxième mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, ce dernier comprend, entre l'étape a) et l'étape b), une étape de dés extraction de l'acide présent dans la phase organique obtenue à l'issue de l'étape a), par mise en contact de cette phase avec une phase aqueuse faiblement acide, par exemple d'un pH de 1 à 3, et contenant de 0,1 à 3 mol/L d'ions nitrate du type de ceux précédemment cités, auquel cas il n'est pas nécessaire de prévoir la présence d'un agent tampon dans la phase aqueuse faiblement acide utilisée à l'étape b).

Selon une disposition préférée de ce deuxième mode de mise en œuvre, l'étape de dés extraction de l'acide est couplée à l'étape a), c'est-à-dire qu'elle est réalisée dans la même colonne ou batterie d'extracteurs que celle où se déroule l'étape a).

Lorsque la phase organique est destinée à être réutilisée, notamment pour procéder à une nouvelle séparation groupée d'actinides, alors le procédé comprend, de plus, une étape consistant à dés extraire les lanthanides et l'yttrium de la phase organique, que l'on réalise après l'étape b).

Pour ce faire, la phase organique est mise en contact avec une phase aqueuse acide, de préférence exempte de tout complexant, comme une solution d'acide nitrique diluée, par exemple de molarité allant de 0,01 à 0,1.

Il est, toutefois, également possible d'utiliser une solution aqueuse (faiblement ou fortement) acide, contenant un agent complexant tel

qu'un acide polyaminocarboxylique, un acide phosphoré, un acide sulfonique ou une polyazine hydrophile.

Lorsque la phase organique est destinée à être réutilisée, le procédé selon l'invention comprend, en dernier lieu, une étape de traitement de la phase organique qui est destinée à en éliminer les produits de dégradation et les impuretés qui s'y sont accumulés au cours des étapes précédentes.

Cette étape de traitement peut comprendre, comme déjà décrit dans l'état de la technique, une ou plusieurs opérations de lavage de la phase organique par des phases aqueuses contenant des composés aptes à complexer sélectivement les produits de dégradation et les impuretés qu'elle contient, et à permettre, ainsi, leur transfert dans ces phases sans désextraire pour autant les premier et deuxième extractants, et une ou plusieurs opérations de filtration si la phase organique renferme un précipité.

L'invention a aussi pour objet un procédé de retraitement d'un combustible nucléaire irradié, qui comprend la mise en œuvre d'un procédé de séparation groupée des actinides (III), (IV), (V) et (VI) tel que précédemment défini, et son utilisation pour récupérer le plutonium, le neptunium, l'américium, le curium et éventuellement l'uranium, de façon groupée mais sélective vis-à-vis des produits de fission à partir d'une solution de dissolution d'un combustible nucléaire irradié, en aval d'un cycle d'extraction de l'uranium.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples qui suivent et qui se réfèrent aux figures annexées.

Il va de soi que ces exemples ne sont  
5 donnés qu'à titre d'illustrations de l'objet de l'invention et ne doivent en aucun cas être interprétés comme une limitation de cet objet.

#### **BREVE DESCRIPTION DE LA FIGURE**

La figure 1 est un schéma de principe d'un  
10 mode de mise en œuvre du procédé de l'invention.

La figure 2 est un schéma de principe d'une variante du mode de mise en œuvre montré sur la figure 1.

Sur ces figures, les rectangles référencés  
15 1, 2, 3, 4 et 5 représentent schématiquement des extracteurs multiétagés classiquement utilisés dans le retraitement des combustibles nucléaires irradiés comme, par exemple, des extracteurs constitués par des batteries de mélangeurs-décanteurs, où un mélangeur  
20 associé à un décanteur représente un étage théorique.

Les flux de phase solvant entrant et sortant de ces extracteurs sont symbolisés par un double trait, tandis que les flux de phase aqueuse entrant et sortant de ces extracteurs sont symbolisés  
25 par un simple trait.

#### **EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION**

##### **EXEMPLE 1 : Exposé détaillé de modes de mise en œuvre du procédé de l'invention**

On se réfère à la figure 1 qui illustre  
30 schématiquement un mode de mise en œuvre du procédé de

l'invention, conçu pour séparer de façon groupée le plutonium, le neptunium, l'américium, le curium et l'uranium, éventuellement présent à l'état de traces, des produits de fission à partir d'une solution de  
5 dissolution d'un combustible nucléaire irradié, après extraction de l'uranium qu'elle contient.

Cette solution est une solution aqueuse fortement acide, par exemple une solution d'acide nitrique 2 à 5 M, qui contient des actinides, des  
10 lanthanides (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium, europium, ...), des produits de fission qui ne sont pas des lanthanides comme l'yttrium, le molybdène, le zirconium, le rubidium, le ruthénium, le césium, le baryum, le palladium, le strontium et le rhodium, et  
15 des cations qui ne sont pas des produits de fission comme le fer et le chrome.

Dans cet exemple de mise en œuvre, le procédé comprend successivement les étapes suivantes :

\* une étape comprenant la coextraction des  
20 actinides, des lanthanides et de l'yttrium dans une phase organique, puis le lavage de cette phase organique pour en retirer les produits de fission et autres cations indésirables susceptibles d'avoir suivi les actinides, les lanthanides et l'yttrium au cours de  
25 la coextraction (cette étape étant notée "Coextraction/Lavage PF" sur la figure 1) ;

\* une étape de dés extraction de l'acide nitrique de la phase organique (notée "Dés extraction HNO<sub>3</sub>" sur la figure 1) ;

\* une étape de dés extraction sélective des actinides de la phase organique ainsi désacidifiée (notée "Dés extraction An" sur la figure 1) ;

\* une étape de dés extraction des  
5 lanthanides et de l'yttrium de la phase organique (notée "Dés extraction Ln + Y" sur la figure 1) ; et

\* une étape de traitement de la phase organique (notée "Traitement phase organique" sur la figure 1).

10 Dans la première étape (Coextraction/  
Lavage PF), une phase organique, non miscible à l'eau, qui contient au moins un extractant solvatant choisi parmi les diglycolamides et les malonamides, par exemple du TODGA, dans un diluant organique, est tout  
15 d'abord mise en contact avec la solution aqueuse fortement acide dont on souhaite coextraire les actinides, les lanthanides et l'yttrium et qui est dénommée "CHARGE" sur la figure 1.

Un dialkylmonoamide au moins aussi  
20 lipophile que l'extractant solvatant, tel que le DHOA, ou bien un phosphate de trialkyle tel que le TBP, peut également être présent dans la phase organique pour augmenter sa capacité de charge.

La solution aqueuse fortement acide peut  
25 être additionnée d'un agent complexant ou, mieux encore, de plusieurs agents complexants pour empêcher ou, à tout le moins limiter, la coextraction de certains produits de fission comme le zirconium, le strontium, le ruthénium, le palladium et le molybdène,  
30 ou d'autres cations indésirables, ainsi que d'un ou plusieurs agents réducteurs propres à réduire le

neptunium(V) en neptunium(IV) et à le stabiliser sous cette forme.

Ce ou ces agents complexants peuvent notamment être choisis parmi les acides pyridine polycarboxyliques comme l'acide 2,6-pyridine dicarboxylique, que l'on utilise à une concentration, par exemple, de 0,3 mol/L, et les acides polyaminocarboxyliques comme l'acide N-(2-hydroxyéthyl)éthylène diamine triacétique (HEDTA) ou l'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA), que l'on utilise à une concentration, par exemple, de 0,01 mol/L, les acides carboxyliques comme l'acide oxalique et les acides hydroxycarboxyliques comme l'acide citrique. Toutefois, ils peuvent également être choisis parmi les amines, les polyazines, les hydroxyoximes, les acides sulfoniques, les acides hydroxamiques et les  $\beta$ -dicétones.

Le ou les agents réducteurs peuvent, quant à eux, être choisis parmi les dérivés alkylés d'hydrazine, les dérivés alkylés d'hydroxylamine et le sulfamate ferreux.

Puis, pour le lavage PF, la phase organique est mise en contact avec une phase aqueuse fortement acide, par exemple une solution d'acide nitrique 1 M qui contient un ou plusieurs agents complexants du type de ceux précédemment mentionnés.

A l'issue de cette première étape, on obtient donc, d'une part, une phase aqueuse qui contient les produits de fission non extractibles par la phase organique, et, d'autre part, une phase organique dans laquelle se trouvent le plutonium, le

neptunium, l'américium, le curium, les éventuelles traces d'uranium, les lanthanides et l'yttrium.

Dans la deuxième étape (Désextraction  $\text{HNO}_3$ ), la phase organique est mise en contact, à contre-courant, avec une phase aqueuse faiblement acide qui  
5 contient au moins des ions nitrate. Une telle phase aqueuse est, par exemple, une solution aqueuse de nitrate d'hydroxylamine 0,1 à 3 M, de pH 2.

Dans la troisième étape (Désextraction An),  
10 la phase organique est mise en contact, à contre-courant, avec une phase aqueuse faiblement acide, par exemple de pH 2, qui contient à la fois au moins un agent complexant et des ions nitrate.

L'agent complexant peut notamment être un  
15 acide polyaminocarboxylique comme l'HEDTA ou le DTPA, que l'on utilise à une concentration, par exemple, de 0,01 à 0,5 mol/L, tandis que les ions nitrate sont, de préférence, les mêmes que ceux utilisés à l'étape précédente, que l'on utilise alors à une concentration  
20 allant de 1 à 4 M.

On obtient ainsi, à l'issue de cette troisième étape, une phase aqueuse dans laquelle se trouvent le plutonium, le neptunium, l'américium, le curium et les éventuelles traces d'uranium, et une  
25 phase organique débarrassée de ces éléments.

Dans la quatrième étape (Désextraction Ln + Y), la phase organique est mise en contact, à contre-courant, avec une solution aqueuse acide dont l'acidité s'inscrit dans un domaine de pH dans lequel le pouvoir  
30 extractant de la phase organique est minimal vis-à-vis des lanthanides et de l'yttrium. Une telle solution

est, par exemple, une solution d'acide nitrique 0,01 à 0,1 M.

On obtient ainsi, à l'issue de cette quatrième étape, une phase aqueuse chargée en lanthanides et en yttrium, et une phase organique débarrassée de ces éléments.

Enfin, dans la cinquième étape, la phase organique est traitée, par exemple par un ou plusieurs lavages par une solution aqueuse d'une base forte, de pH égal ou supérieur à 8, comme une solution de carbonate de sodium ou d'hydroxyde de sodium 0,1 à 0,3 M et, accessoirement, par une ou plusieurs filtrations dans le cas où elle renferme un précipité, pour la débarrasser des produits de dégradation et impuretés qui s'y sont accumulés au cours des étapes précédentes.

Ainsi purifiée, la phase organique peut être réutilisée pour la mise en œuvre d'un cycle suivant.

On se réfère à présent à la figure 2 qui illustre une variante du mode de mise en œuvre montré sur la figure 1, variante dans laquelle l'étape de dés extraction de l'acide nitrique (dénommée "Lavage acide" sur la figure 2) est couplée à l'étape de coextraction des actinides, des lanthanides et de l'yttrium, et de lavage de la phase organique lui faisant suite (lavage PF), c'est-à-dire qu'elle est réalisée dans les derniers étages de l'extracteur 1. Ainsi, dans les derniers étages de cet extracteur, la phase organique issue du lavage PF est mise en contact, à contre-courant, avec une phase aqueuse faiblement

acide contenant des ions nitrate, laquelle peut être du même type que celle utilisée dans le mode de mise en œuvre illustré sur la figure 1.

La phase aqueuse contenant l'acide nitrique  
5 désextraît dilue ensuite la charge introduite entre les étages de l'extracteur 1 qui sont dévolus à la coextraction des actinides, des lanthanides et de l'yttrium et ceux qui sont dévolus au lavage de la phase organique, tandis que la phase organique est  
10 dirigée vers l'extracteur 2 pour être soumise à l'étape de dés extraction sélective des actinides.

L'étape de dés extraction sélective des actinides et les étapes suivantes se déroulent exactement comme dans le mode de mise en œuvre montré  
15 sur la figure 1.

## **EXEMPLE 2 : Validation expérimentale du procédé selon l'invention**

### 1) Coextraction :

La coextraction a été validée  
20 expérimentalement en utilisant :

- \* une phase organique renfermant 0,1 mol/L de TODGA dans du TPH ; et

- \* une phase aqueuse constituée d'une solution d'acide nitrique 3 M (ce qui correspond à  
25 l'acidité classiquement retenue pour une solution de dissolution d'un combustible nucléaire irradié), contenant du neptunium(IV), du plutonium(III), de l'américium et du curium en tant qu'actinides, et de l'euprium en tant que lanthanide.

Tous ces éléments étaient présents dans la phase aqueuse à l'état de traces, c'est-à-dire à des concentrations de l'ordre de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  mol/L, à l'exception du neptunium qui était, lui, présent à une  
5 concentration de  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

Pour stabiliser le neptunium et le plutonium respectivement au degré d'oxydation IV et au degré d'oxydation III, la phase aqueuse nitrique contenait également un mélange de nitrate d'hydroxyl-  
10 amine et de nitrate d'hydrazine, aux concentrations respectives de 0,1 mol/L et 0,2 mol/L.

La phase organique, préalablement équilibrée en acide avec de l'acide nitrique 3 M, a été mise en contact avec la phase aqueuse nitrique à raison  
15 de 1 volume de phase organique pour 1 volume de phase aqueuse et le mélange a été agité pendant 1 heure à 25°C.

Après décantation et séparation des phases organique et aqueuse, les activités volumiques des  
20 différents éléments ont été mesurées dans les deux phases, organique et aqueuse, en vue de déterminer leurs coefficients de distribution  $D_M$ .

Le coefficient de distribution  $D_M$  d'un élément M correspond au rapport entre l'activité  
25 volumique ou la concentration de cet élément dans la phase organique et l'activité volumique ou la concentration de ce même élément dans la phase aqueuse.

Les activités volumiques du plutonium, du neptunium et du curium ont été mesurées par  
30 spectrométrie  $\alpha$ , tandis que les activités volumiques de

l'américium et de l'euporium ont été mesurées par spectrométrie  $\gamma$ .

Le tableau I ci-après présente les coefficients de distribution  $D_M$  ainsi obtenus.

5

Tableau I

| <b>Eléments</b>         | Np (IV) | Pu (III) | Am   | Cm  | Eu     |
|-------------------------|---------|----------|------|-----|--------|
| <b><math>D_M</math></b> | 730     | 1400     | 1700 | 630 | > 1000 |

Ce tableau montre que tous les actinides présents dans la phase aqueuse nitrique ont été bien extraits dans la phase organique.

10

## 2) Dés extraction de l'acide nitrique :

La dés extraction de l'acide nitrique a été validée expérimentalement en utilisant :

– la phase organique obtenue à l'issue de l'expérience décrite au point 1) du présent exemple ;  
et

15

– une phase aqueuse constituée par une solution aqueuse de nitrate d'hydroxylamine 1 M, de pH 2.

20

Ces deux phases ont été mises en contact à raison de 1 volume de phase organique pour 1 volume de phase aqueuse et le mélange a été agité pendant 1 heure à 25°C.

Après décantation et séparation des phases organique et aqueuse, les activités volumiques des différents éléments ont été mesurées dans les deux

25

phases, organique et aqueuse, en vue de déterminer leurs coefficients de distribution  $D_M$ .

Comme précédemment, les activités volumiques du neptunium, du plutonium et du curium ont été mesurées par spectrométrie  $\alpha$ , celles de l'américium et de l'euporium ont été mesurées par spectrométrie  $\gamma$ .

Le tableau II ci-après présente les coefficients de distribution  $D_M$  ainsi obtenus.

Tableau II

10

| Eléments | H <sup>+</sup> | Np (IV) | Pu (III) | Am | Cm | Eu |
|----------|----------------|---------|----------|----|----|----|
| $D_M$    | 0,1            | 20      | 4        | 5  | 9  | 35 |

Ce tableau montre qu'une phase aqueuse telle que décrite ci-dessus permet de désextraire l'acide nitrique d'une phase organique en limitant les fuites d'actinides en phase aqueuse.

Dans le mode de mise en œuvre illustré sur la figure 1, comme symbolisé par la flèche en pointillés, les actinides ayant été désextraits en phase aqueuse au cours de l'étape de dés extraction de l'acide nitrique peuvent néanmoins être récupérés en phase organique en ajoutant, à l'extracteur 2, des étages supplémentaires mettant en contact, en fin de batterie, ladite phase aqueuse avec une partie de la phase organique déchargée et purifiée de ses produits de dégradation.

Dans le cas de la variante illustrée sur la figure 2, les actinides désextraits dans les derniers

étages de l'extracteur 1, seront récupérés en phase organique dans les étages de cet extracteur qui sont dévolus à la coextraction des actinides, des lanthanides et de l'yttrium.

5           3) Désextraction sélective des actinides :

La désextraction sélective des actinides a été validée expérimentalement en utilisant :

\* la phase organique obtenue à l'issue de l'expérience décrite au point 2) du présent exemple ;  
10 et

\* une phase aqueuse constituée par une solution aqueuse de DTPA et de nitrate d'hydroxylamine, aux concentrations respectives de 0,01 mol/L et de 2 mol/L, de pH 2.

15           Ces deux phases ont été mises en contact à raison de 1 volume de phase organique pour 1 volume de phase aqueuse et le mélange a été agité pendant 1 heure à 25°C.

Après décantation et séparation des phases  
20 organique et aqueuse, les activités volumiques des différents éléments ont été mesurées dans les deux phases, organique et aqueuse, en vue de déterminer leurs coefficients de distribution  $D_M$ , puis les facteurs de séparation  $FS_{Eu/An}$ .

25           On définit le facteur de séparation entre deux éléments M1 et M2, noté  $FS_{M1/M2}$ , comme étant le rapport entre les coefficients de distribution, respectivement  $D_{M1}$  et  $D_{M2}$ , de ces deux éléments. On considère que la séparation entre les deux éléments M1

et M2 est satisfaisante lorsque le facteur de séparation  $FS_{M1/M2}$  est supérieur à 10.

Comme précédemment, les activités volumiques du plutonium, du neptunium et du curium ont été mesurées par spectrométrie  $\alpha$ , tandis que celles de l'américium et de l'euporium ont été mesurées par spectrométrie  $\gamma$ .

Le tableau III ci-après présente les coefficients de distribution  $D_M$  et les facteurs de séparation  $FS_{Eu/An}$  tels qu'obtenus pour les différents éléments.

Tableau III

| <b>Eléments</b>                | Np (IV) | Pu (III) | Am  | Cm   | Eu  |
|--------------------------------|---------|----------|-----|------|-----|
| <b><math>D_M</math></b>        | 0,001   | 0,001    | 0,1 | 0,09 | 1,1 |
| <b><math>FS_{Eu/An}</math></b> | > 1000  | > 1000   | 11  | 12   | 1   |

Le tableau montre que tous les actinides ont bien été désextraits de la phase organique avec une très bonne sélectivité vis-à-vis de l'euporium.

**REFERENCES CITEES**

- [1] FR-A-2 738 663
- [2] Baron P. et al., *Proceedings of the International Conference on Back-End of the Fuel Cycle : From Research to solutions GLOBAL'01*, Paris, France, 9-13 septembre 2001, publié par INIS-FR-1108
- [3] FR-A-2 810 679
- [4] FR-A-2 674 256

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de séparation groupée des actinides (III), (IV), (V) et (VI) présents dans une phase aqueuse fortement acide, contenant également des produits de fission dont des lanthanides et de l'yttrium, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

a) la coextraction des actinides, des lanthanides, de l'yttrium et éventuellement de quelques autres produits de fission, de la phase aqueuse fortement acide par mise en contact de cette phase avec une phase organique non miscible à l'eau, qui contient au moins un extractant solvatant choisi parmi les diglycolamides et les malonamides, dans un diluant organique ; et

b) la dés extraction sélective des actinides de la phase organique par mise en contact de cette phase organique avec une phase aqueuse faiblement acide contenant au moins un agent complexant et des ions nitrate.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'extractant solvatant répond à la formule (I) ci-après :



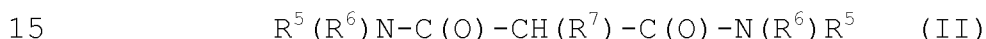
dans laquelle  $R^1$  à  $R^4$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont des groupes alkyles.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'extractant solvatant répond à la formule (I) dans laquelle  $R^1$  à  $R^4$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont des groupes alkyles comprenant de 3 à 12 atomes de carbone.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'extractant solvatant est le N,N,N',N'-tétraoctyl-3-oxapentanediamide.

10

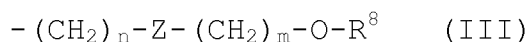
5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'extractant solvatant répond à la formule (II) ci-après :



dans laquelle :

–  $R^5$  et  $R^6$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 25 atomes de carbone ou un groupe de formule (III) ci-après :

20



25 dans laquelle  $R^8$  est un groupe alkyle comprenant de 1 à 13 atomes de carbone,  $n$  est un nombre entier allant de 0 à 6,  $Z$  est une simple liaison ou un atome d'oxygène et  $m$  est un nombre entier allant de 1 à 6, à condition que  $Z$  soit une simple liaison lorsque  $n$  est égal à 0 ; tandis que

30

- $R^7$  représente un radical alkyle comprenant de 12 à 25 atomes de carbone ou un groupe de formule (III) ci-avant dans laquelle  $R^8$ ,  $n$ ,  $Z$  et  $m$  ont la même signification que précédemment.

5

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel l'extractant solvatant répond à la formule (II) dans laquelle  $R^7$  représente un radical alkyle comprenant de 12 à 25 atomes de carbone ou un groupe de  
10 formule :  $-(CH_2)_m-O-R^8$  dans laquelle  $R^8$  et  $m$  ont la même signification que précédemment.

7. Procédé selon la revendication 5, dans lequel l'extractant solvatant est choisi parmi le  
15  $N,N'$ -diméthyl- $N,N'$ -dibutyltétradécylmalonamide, le  $N,N'$ -diméthyl- $N,N'$ -dibutyldodécylmalonamide et le  $N,N'$ -diméthyl- $N,N'$ -dioctylhexyléthoxymalonamide.

8. Procédé selon l'une quelconque des  
20 revendications précédentes, dans lequel le diluant organique est choisi parmi le toluène, le xylène, le *t*-butylbenzène, le tri-isopropylbenzène, le kérosène et les dodécanes, linéaires ou ramifiés, et leurs mélanges.

25

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase organique utilisée à l'étape a) contient, de plus, un dialkylmonoamide ou un phosphate de trialkyle.

30

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape a), la phase aqueuse fortement acide contient au moins un agent complexant pour inhiber la coextraction de  
5 certains produits de fission.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) comprend, de plus, le lavage de la phase organique  
10 obtenue à l'issue de la co-extraction par une phase aqueuse fortement acide, contenant au moins un agent complexant.

12. Procédé selon la revendication 10 ou la  
15 revendication 11, dans lequel l'agent complexant est choisi parmi les acides pyridine polycarboxyliques, les acides polyaminocarboxyliques, les acides carboxyliques, les acides hydroxycarboxyliques, les polypyridines hydrophiles, les acides dithio-  
20 phosphoniques, les amines, les polyazines greffées de chaînes alkyles comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, les hydroxyoximes, les acides sulfoniques, les acides hydroxamiques et les  $\beta$ -dicétones.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape a), la phase aqueuse fortement acide contient au moins un agent réducteur.

30 14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel l'agent réducteur est choisi parmi les dérivés

alkyles d'hydrazine, les dérivés alkyles d'hydroxylamine et le sulfamate ferreux.

15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase aqueuse faiblement acide utilisée à l'étape b) présente un pH de 1 à 4 et, mieux encore, de l'ordre de 2.

10 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase aqueuse faiblement acide utilisée à l'étape b) présente une concentration en ions nitrate de 1 à 5 mol/L et, mieux encore, de 1 à 4 mol/L.

15 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent complexant présent dans la phase aqueuse faiblement acide utilisée à l'étape b) est choisi parmi les acides pyridine polycarboxyliques, les acides polyamino-  
20 carboxyliques, les acides carboxyliques, les acides hydroxycarboxyliques, les polypyridines hydrophiles, les acides dithiophosphoniques, les amines, les polyazines greffées de chaînes alkyles comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, les hydroxyoximes, les acides  
25 sulfoniques, les acides hydroxamiques et les  $\beta$ -dicétones.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel l'agent complexant est l'acide N-(2-hydroxy-  
30 éthyl)éthylène diamine triacétique ou l'acide diéthylène triamine pentaacétique.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b) est réalisée immédiatement après l'étape a) et la phase aqueuse faiblement acide utilisée à l'étape b) contient, de plus, un agent tampon.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, qui comprend, entre l'étape a) et l'étape b), une étape de dés extraction de l'acide présent dans la phase organique obtenue à l'issue de l'étape a) par mise en contact de cette phase avec une phase aqueuse faiblement acide qui contient des ions nitrate.

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel l'étape de dés extraction de l'acide est réalisée dans la même colonne ou batterie d'extracteurs que celle où se déroule l'étape a).

22. Procédé selon la revendication 20 ou la revendication 21, dans lequel la phase aqueuse faiblement acide utilisée à l'étape de dés extraction de l'acide présente un pH de 1 à 3.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, dans lequel la phase aqueuse faiblement acide utilisée à l'étape de dés extraction de l'acide présente une concentration en nitrate de 0,1 à 3 mol/L.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 20, dans lequel les ions nitrate sont fournis par un sel choisi parmi les nitrates de métaux alcalins et les nitrates d'amines organiques.

5

25. Procédé selon la revendication 24, dans lequel les ions nitrate sont fournis par le nitrate d'hydroxylamine ou le nitrate d'hydrazine.

10

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend, de plus, une étape de désextraction des lanthanides et de l'yttrium de la phase organique obtenue à l'issue de l'étape b).

15

27. Procédé selon la revendication 26, qui comprend, en outre, une étape de traitement de la phase organique.

20

28. Procédé de retraitement d'un combustible nucléaire irradié, qui comprend la mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27.

25

29. Procédé selon la revendication 28, dans lequel le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 est mis en œuvre pour récupérer le plutonium, le neptunium, l'américium, le curium et éventuellement l'uranium, de façon groupée mais sélective vis-à-vis des produits de fission à partir d'une solution de dissolution d'un combustible

30

nucléaire irradié, en aval d'un cycle d'extraction de l'uranium.

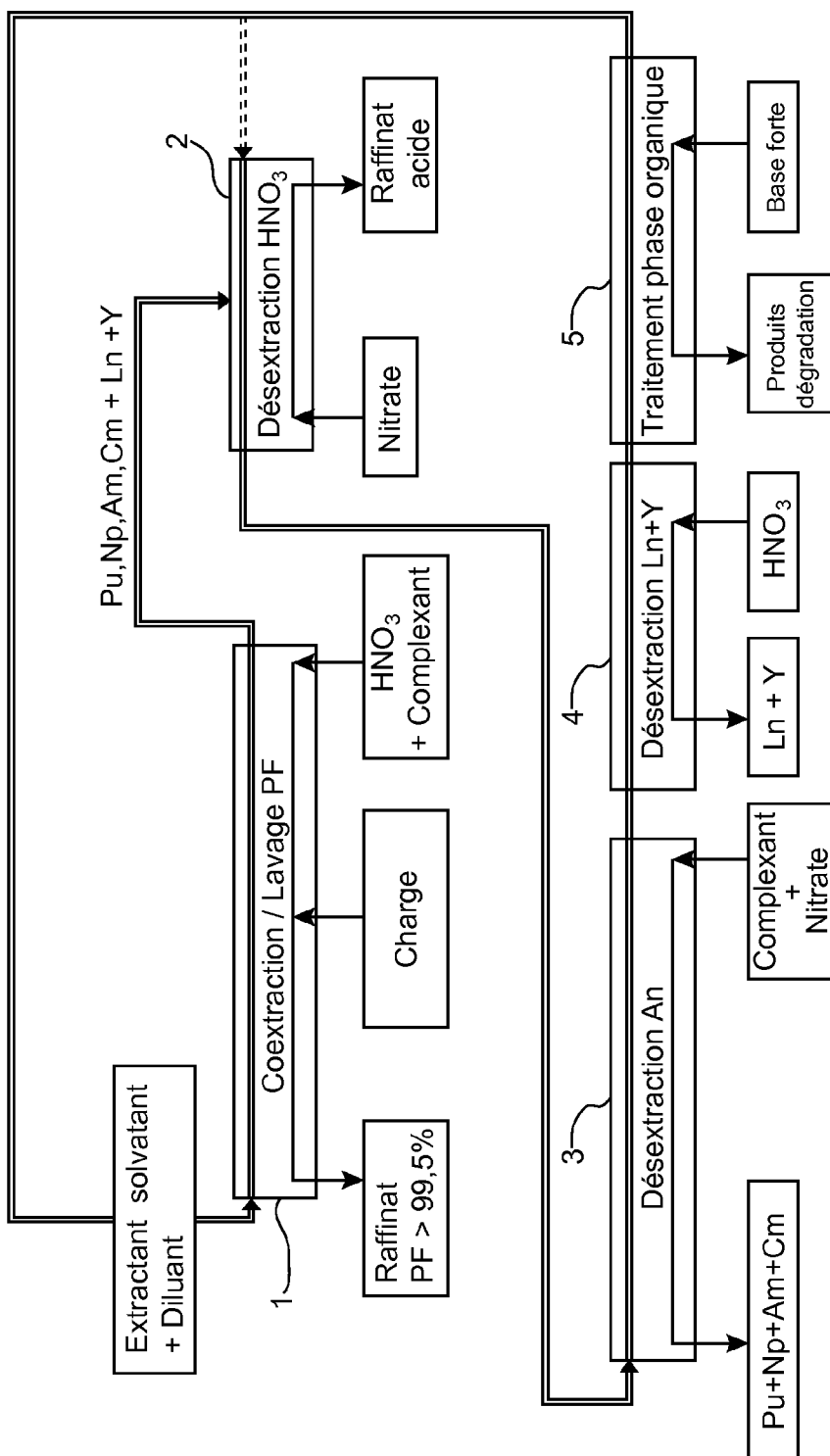


FIG.1

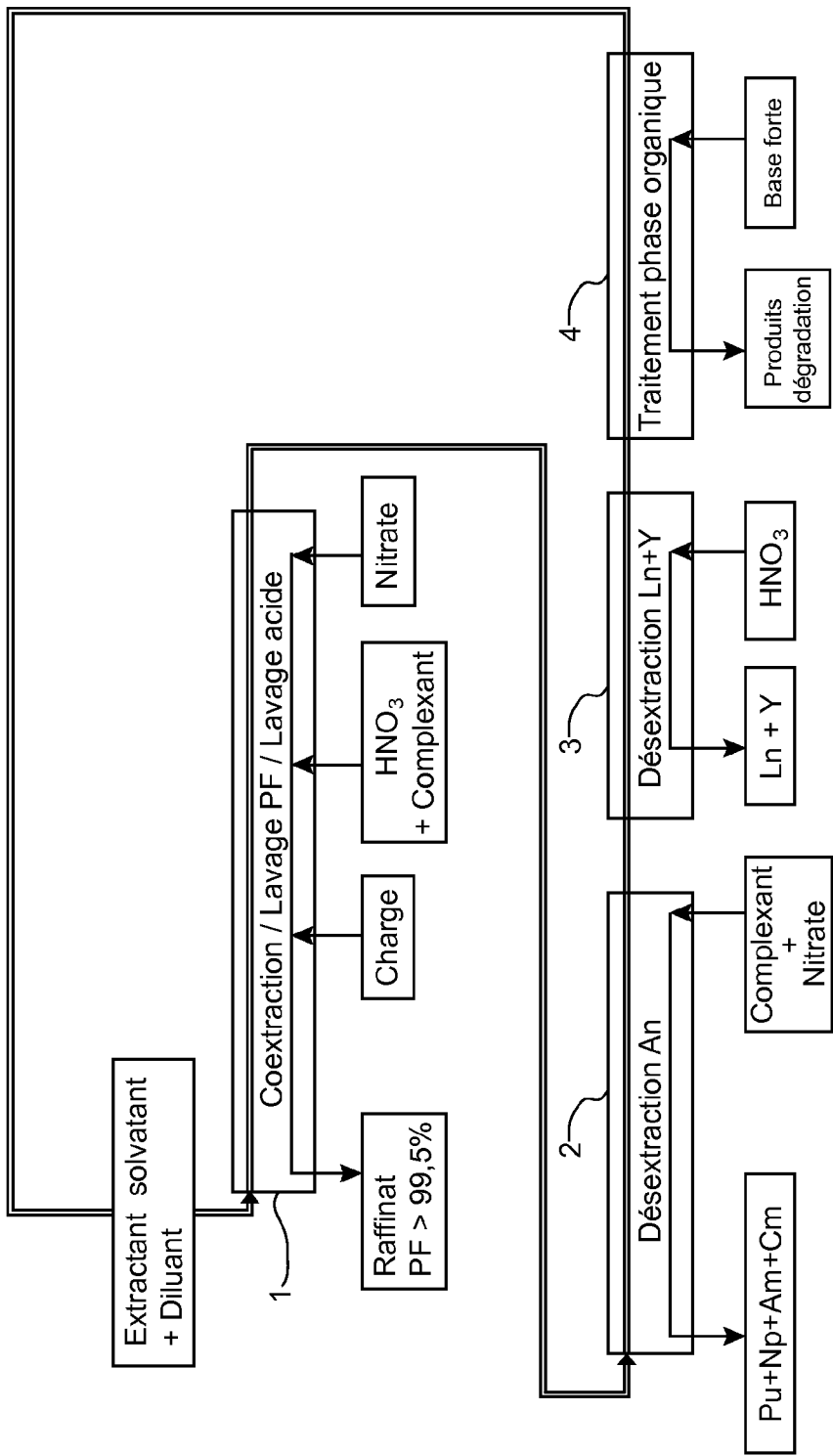


FIG.2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/061287

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G21C19/44 G21F9/12 C22B60/02 C01F17/00 C01G56/00  
B01D11/04

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)

B01D G21C G21F C22B C01F C01G

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | FR 2 810 679 A1 (JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST [JP]) 28 December 2001 (2001-12-28)<br>cited in the application<br>page 1, line 27 - page 6, line 31;<br>examples 1-5 | 1-29                  |
| Y         | FR 2 845 616 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 16 April 2004 (2004-04-16)<br>page 2, line 11 - page 20, line 20                                               | 1-29                  |
| Y         | EP 0 110 789 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 13 June 1984 (1984-06-13)<br>page 2, line 17 - page 6, line 2                                                  | 1-29                  |
| Y         | EP 0 505 277 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR])<br>23 September 1992 (1992-09-23)<br>cited in the application<br>page 2, line 32 - page 5, line 39             | 1-29                  |

☐ 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.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 février 2008

Date of mailing of the international search report

05/03/2008

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Lohberger, Severin

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/061287

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date |    | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| FR 2810679                                | A1 | 28-12-2001          | JP | 2002001007 A               | 08-01-2002          |
| FR 2845616                                | A1 | 16-04-2004          | GB | 2396831 A                  | 07-07-2004          |
|                                           |    |                     | JP | 2004183093 A               | 02-07-2004          |
|                                           |    |                     | US | 2004124141 A1              | 01-07-2004          |
| EP 0110789                                | A1 | 13-06-1984          | DE | 3369794 D1                 | 19-03-1987          |
|                                           |    |                     | FR | 2537326 A1                 | 08-06-1984          |
|                                           |    |                     | JP | 1718576 C                  | 14-12-1992          |
|                                           |    |                     | JP | 4004983 B                  | 30-01-1992          |
|                                           |    |                     | JP | 59111924 A                 | 28-06-1984          |
|                                           |    |                     | US | 4572802 A                  | 25-02-1986          |
| EP 0505277                                | A1 | 23-09-1992          | DE | 69211195 D1                | 11-07-1996          |
|                                           |    |                     | FR | 2674256 A1                 | 25-09-1992          |
|                                           |    |                     | JP | 3426613 B2                 | 14-07-2003          |
|                                           |    |                     | JP | 5070856 A                  | 23-03-1993          |
|                                           |    |                     | US | 5223232 A                  | 29-06-1993          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/EP2007/061287

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. G21C19/44 G21F9/12 C22B60/02 C01F17/00 C01G56/00  
B01D11/04

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)

B01D G21C G21F C22B C01F C01G

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 est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                             | no. des revendications visées |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Y          | FR 2 810 679 A1 (JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST [JP]) 28 décembre 2001 (2001-12-28)<br>cité dans la demande<br>page 1, ligne 27 - page 6, ligne 31;<br>exemples 1-5<br>----- | 1-29                          |
| Y          | FR 2 845 616 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 16 avril 2004 (2004-04-16)<br>page 2, ligne 11 - page 20, ligne 20<br>-----                                           | 1-29                          |
| Y          | EP 0 110 789 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 13 juin 1984 (1984-06-13)<br>page 2, ligne 17 - page 6, ligne 2<br>-----                                              | 1-29                          |
| Y          | EP 0 505 277 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR])<br>23 septembre 1992 (1992-09-23)<br>cité dans la demande<br>page 2, ligne 32 - page 5, ligne 39<br>-----             | 1-29                          |



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'appartenant 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'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention 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

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 février 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/03/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Lohberger, Severin

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2007/061287

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| FR 2810679                                      | A1 | 28-12-2001             | JP 2002001007 A                         | 08-01-2002             |
| FR 2845616                                      | A1 | 16-04-2004             | GB 2396831 A                            | 07-07-2004             |
|                                                 |    |                        | JP 2004183093 A                         | 02-07-2004             |
|                                                 |    |                        | US 2004124141 A1                        | 01-07-2004             |
| EP 0110789                                      | A1 | 13-06-1984             | DE 3369794 D1                           | 19-03-1987             |
|                                                 |    |                        | FR 2537326 A1                           | 08-06-1984             |
|                                                 |    |                        | JP 1718576 C                            | 14-12-1992             |
|                                                 |    |                        | JP 4004983 B                            | 30-01-1992             |
|                                                 |    |                        | JP 59111924 A                           | 28-06-1984             |
|                                                 |    |                        | US 4572802 A                            | 25-02-1986             |
| EP 0505277                                      | A1 | 23-09-1992             | DE 69211195 D1                          | 11-07-1996             |
|                                                 |    |                        | FR 2674256 A1                           | 25-09-1992             |
|                                                 |    |                        | JP 3426613 B2                           | 14-07-2003             |
|                                                 |    |                        | JP 5070856 A                            | 23-03-1993             |
|                                                 |    |                        | US 5223232 A                            | 29-06-1993             |