

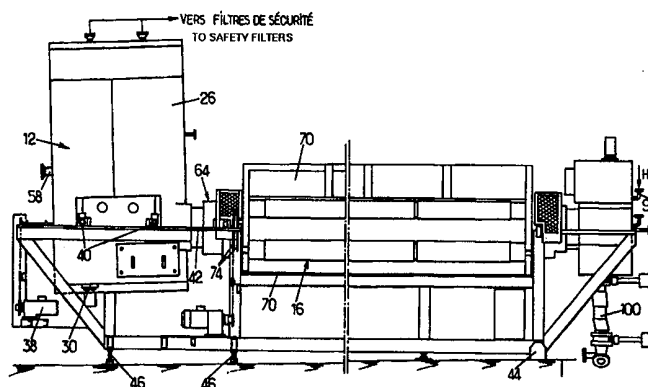


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : C01G 43/025, F27B 7/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/28236</b> (43) Date de publication internationale: 10 juin 1999 (10.06.99)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02522 (22) Date de dépôt international: 25 novembre 1998 (25.11.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/15016 28 novembre 1997 (28.11.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): FRANCO-BELGE DE FABRICATION DE COMBUSTIBLES [FR/FR]; Tour Framatome, F-92084 Paris La Défense Cedex (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): FEUGIER, André [FR/FR]; F-26300 Chatuzance le Goubet (FR). (74) Mandataire: FORT, Jacques; Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DIRECTLY CONVERTING URANIUM HEXAFLUORIDE INTO URANIUM OXIDE

(54) Titre: PROCEDE ET DISPOSITIF DE CONVERSION DIRECTE D'HEXAFLUORURE D'URANIUM EN OXYDE D'URANIUM



## (57) Abstract

The invention concerns a conversion device comprising successively a reactor (12) provided with means for inputting UF<sub>6</sub>, water vapour and nitrogen for bringing about the formation of UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> by hydrolysis, a rotary pyrohydrolysis tube still designed for transforming UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> into uranium oxide, provided with heating means distributed in at least five zones and means for conditioning the oxide powder. The inputting means comprise an injector with three concentric nozzles respectively connected to intakes of UF<sub>6</sub>, nitrogen and water vapour, the UF<sub>6</sub> being supplied to the central nozzle and the nitrogen being injected between UF<sub>6</sub> and water vapour.

## (57) Abrégé

Le dispositif de conversion comprend, en succession un réacteur (12) muni de moyens d'introduction d'UF<sub>6</sub>, de vapeur d'eau et d'azote destiné à provoquer la formation de UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> par hydrolyse, un four tubulaire tournant de pyrohydrolyse destiné à transformer UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> en oxyde d'uranium, muni de moyens de chauffage répartis en au moins cinq zones et des moyens de conditionnement de la poudre d'oxyde. Les moyens d'introduction comprennent un injecteur à trois buses concentriques reliées respectivement à des arrivées d'UF<sub>6</sub>, d'azote et de vapeur d'eau, l'UF<sub>6</sub> étant amené à la buse centrale et l'azote étant injecté entre l'UF<sub>6</sub> et la vapeur d'eau.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5                   **PROCEDE ET DISPOSITIF DE CONVERSION DIRECTE**  
                    **D'HEXAFLUORURE D'URANIUM EN OXYDE D'URANIUM**

10           L'invention concerne les procédés et dispositifs de  
conversion directe d'hexafluorure d'uranium (UF<sub>6</sub>) en oxyde  
d'uranium (U<sub>x</sub>O<sub>y</sub>).

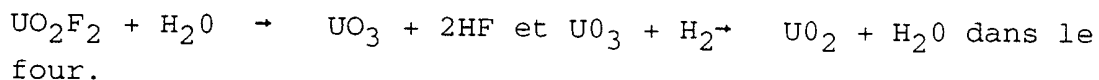
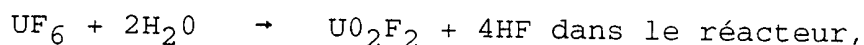
          La conversion directe par voie sèche de UF<sub>6</sub> en oxyde  
d'uranium est utilisée industriellement depuis longtemps. Les  
15           dispositifs pour la mettre en oeuvre comprennent générale-  
ment, en succession :

          - un réacteur muni de moyens d'introduction d'UF<sub>6</sub>, de  
vapeur d'eau destiné à provoquer la formation de UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> par  
hydrolyse,

20           - un four tubulaire tournant de pyrohydrolyse destiné à  
transformer UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> en oxyde d'uranium, muni de moyens de  
chauffage et de moyens d'introduction de vapeur d'eau et  
d'hydrogène à contre-courant, et

          - des moyens de conditionnement de la poudre d'oxyde.

25           Les procédés mis en oeuvre jusqu'ici partaient de  
l'hypothèse que les réactions mises en oeuvre étaient simples  
et de la forme :



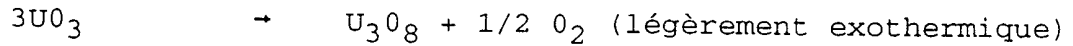
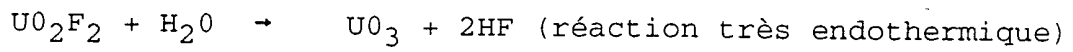
30           four.

          Etant donné la simplicité de ces réactions, on estimait  
qu'il suffisait de contrôler individuellement la température  
dans trois zones successives du four tubulaire tournant.

35           Mais une analyse fine des réactions qui interviennent  
montre qu'elles sont plus compliquées ; certaines sont  
endothermiques, alors que d'autres sont exothermiques ; les  
cinétiques sont différentes.

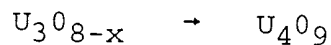
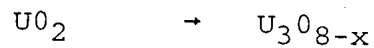
          Il y a dans le four d'abord une réaction de pyrohydrolyse  
qui est la somme de deux réactions dont la première est très  
40           endothermique alors que la seconde est légèrement exothermi-

que :



Ces deux réactions ne sont pas strictement séparées. Au fur et à mesure de sa formation,  $\text{UO}_3$  tend à passer à l'état de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , avec une cinétique différente. L'ensemble des deux réactions est fortement endothermique.

La réaction ultérieure de réduction de  $\text{U}_3\text{O}_8$  en  $\text{UO}_2$  par l'hydrogène comporte elle aussi des intermédiaires que l'on peut schématiser par les transformations suivantes :



Chaque réaction a sa propre énergie d'activation et sa propre enthalpie.

Ces réactions interviennent sous un contre-courant de gaz qui est introduit en aval du four et forme initialement un mélange de vapeur d'eau, généralement introduite à une température d'environ 350°C, et d'hydrogène. Ce mélange se charge, au cours de sa circulation (à contre-courant du mouvement de la poudre), en acide fluorhydrique produit par la réaction.

Le four tubulaire doit être muni de moyens de chauffage. Dans la partie aval de ce four (dans le sens de circulation de la poudre), ces moyens de chauffage doivent porter la température des gaz à une valeur suffisante pour provoquer la réduction en  $\text{UO}_2$ . A l'entrée du four, il est nécessaire d'amener la poudre et les gaz à la température de pyrohydrolyse.

Les inventeurs ont mis en évidence que, si on se limite à régler le chauffage dans trois ou même quatre zones successives du four, l'existence d'une réaction endothermique initiale provoque l'apparition d'un profil de température nuisible à la qualité de la poudre obtenue. La raison en est que dès l'arrivée à la température d'amorçage de la réaction

de pyrohydrolyse, le caractère très endothermique de cette réaction qui fait intervenir l'ensemble de la poudre de  $UO_2F_2$  provoque, immédiatement en aval, une chute brutale de température dans le four qui peut arrêter temporairement la réaction. En d'autres termes, on trouve successivement le long du four un premier maximum là où s'amorce la pyrohydrolyse, puis une chute de température, et une nouvelle remontée provoquée par la poursuite du chauffage, qui atteint un maximum une fois le fluor éliminé.

La présente invention vise notamment à fournir un procédé permettant d'obtenir un profil de température régulier et ainsi une réaction progressive et sans discontinuité, en vue d'arriver à un produit de qualité constante et bien définie.

Dans ce but, l'invention propose notamment un procédé de conversion directe d'hexafluorure d'uranium en oxyde d'uranium, suivant lequel on injecte de l'hexafluorure d'uranium  $UF_6$  et de la vapeur d'eau dans un réacteur et on fait passer la poudre d' $UO_2F_2$  obtenue le long d'un four tubulaire muni de moyens de chauffage, à contre-courant d'une aménée de vapeur d'eau et d'hydrogène, caractérisé en ce qu'on commande indépendamment la quantité de chaleur apportée dans au moins cinq zones successives du four de façon à amener la température des gaz dans une zone d'entrée, dans le sens de circulation de la poudre, à une valeur comprise entre  $570^\circ C$  et  $700^\circ C$ , à provoquer une croissance de la température jusqu'à une valeur maximale comprise entre  $730^\circ C$  et  $800^\circ C$  qui est atteinte dans la troisième zone ou au-delà, et à provoquer une décroissance progressive de température jusqu'à la dernière zone, où on amène par chauffage l'hydrogène et la vapeur d'eau à une température suffisante pour réduire les oxydes supérieurs en  $UO_2$ .

Le chauffage de la dernière zone n'a pour but que d'amener l'hydrogène et la vapeur d'eau, dans cette zone, à une température suffisante pour achever la réduction à l'état d' $UO_2$ .

L'invention propose également un dispositif de conversion

directe d'hexafluorure d'uranium en oxyde d'uranium comprenant, en succession :

5 - un réacteur muni de moyens d'introduction d' $UF_6$  et de vapeur, destiné à provoquer la formation d' $UO_2F_2$  par hydrolyse,

- un four tubulaire tournant de pyrohydrolyse destiné à transformer  $UO_2F_2$  en oxyde d'uranium, muni de moyens de chauffage et de moyens d'introduction de vapeur et d'hydrogène à contre-courant,

10 caractérisé en ce que le four est constitué d'au moins cinq zones successives munies de moyens de chauffage indépendants permettant de les maintenir à des températures différentes, des moyens de mesure de la température dans chaque zone, soit à l'intérieur du four, soit le long de sa paroi  
15 et des moyens d'asservissement des températures par commande des moyens de chauffage.

Souvent, on établira, à partir de mesures préalables, un modèle de correspondance entre la température mesurée à l'intérieur du four dans chaque zone, en phase gazeuse, et  
20 la température contre la paroi du four et on pourra alors commander des résistances chauffantes dans chaque zone, à partir des températures mesurées le long de la paroi, en tenant compte de la correspondance établie par le modèle et des températures à maintenir dans le four.

25 Les moyens d'introduction des réactifs dans le four comprennent avantageusement un injecteur vertical à trois buses concentriques reliées respectivement à des arrivées d' $UF_6$ , d'azote et de vapeur d'eau.

Les produits gazeux provenant de la réaction ou en excès  
30 ( $HF, H_2O, H_2, N_2$ ) doivent être évacués du réacteur et du four par l'intermédiaire de filtres retenant les matières solides entraînées, et notamment  $UO_2F_2$ .

Dans un mode avantageux de réalisation, ces filtres sont placés à l'intérieur même de l'enceinte délimitant le  
35 réacteur, ce qui garantit leur maintien à une température appropriée, évite la nécessité d'un calorifuge et d'un

5 système de chauffage propres et supprime presque complètement les risques de fuite vers l'extérieur. En règle générale, deux blocs de filtres seront généralement prévus et utilisés en alternance, de façon à permettre le décolmatage du filtre non utilisé par circulation d'azote à contre-courant du sens d'évacuation des gaz de réaction.

10 Pour maintenir une température homogène dans le réacteur, ce dernier est avantageusement placé dans un caisson de calorifugeage et une circulation d'air à température régulée est maintenue entre la paroi du réacteur et celle du caisson. La circulation d'air peut notamment être assurée par un ventilateur ou une turbine soufflante qui fait passer de l'air à travers une batterie de résistances électriques de chauffage, puis autour du réacteur. La circulation peut être 15 réalisée en circuit fermé. Les filtres contenus dans le caisson sont ainsi eux aussi à une température bien déterminée et uniforme.

20 Il est important, pour que l'oxyde d'uranium  $UO_2$  fourni par le four ait des caractéristiques homogènes, qu'il y ait un brassage énergétique de mélange de la poudre d' $UO_2F_2$  avec l'hydrogène et la vapeur d'eau qui circulent à contre-courant. Pour cela, le four tournant contient avantageusement des chicanes régulièrement réparties le long du four, pouvant être constituées par des ailettes vrillées reliant un axe 25 central au fût cylindrique du four ainsi que des barres de relevage disposées à l'intérieur du fût cylindrique.

30 Chaque zone du four peut être délimitée par une portion d'enveloppe de calorifugeage du four à l'intérieur de laquelle sont réparties plusieurs résistances chauffantes insérables et enlevables par déplacement transversal à la direction du four. Les résistances peuvent par exemple être disposées au-dessus et au-dessous du fût du four. Les températures peuvent être mesurées dans diverses zones à l'aide de thermo-couples insérés par des passages verticaux 35 et/ou horizontaux et se terminant à proximité du fût pour mesurer la température de paroi ou situés dans l'axe du

four.

A titre d'exemple, on peut indiquer qu'un four a été réalisé avec six zones successives.

5 La poudre sort du réacteur à une température qui est généralement de l'ordre de 330°C. Une zone de transition entre le réacteur et le four est démunie de moyens de chauffage. Dans une première zone, les résistances chauffantes peuvent être réglées pour amener la température à une valeur comprise entre 570°C et 700°C. Dans la pratique, une 10 température de sortie de la première zone entre 650°C et 690°C s'est révélée satisfaisante. Dans une seconde zone, constituant une transition vers le maximum, il faut éviter toute baisse locale de température qui interromprait la réaction. Le risque de chute de température est d'autant plus 15 élevé qu'à l'entrée de cette seconde zone, la presque totalité de la poudre subit la réaction très endothermique. Dans cette seconde zone, on recherchera une croissance progressive de température jusqu'à une température généralement comprise entre 700°C et 800°C. Une température comprise 20 entre 720°C et 760°C a donné de bons résultats.

Le maximum sera atteint dans la troisième zone ou la quatrième.

Dans la partie située en aval du maximum, où s'effectue uniquement une réduction, le chauffage est tel que la 25 température diminue de façon régulière jusqu'à l'entrée de la vapeur d'eau et de l'hydrogène.

Il est préférable de chauffer de façon énergique dès la sixième zone, de façon à amener l'hydrogène à la température de réduction des oxydes supérieurs dès la frontière entre la 30 cinquième et la sixième zone, et cela avec une baisse progressive de la température depuis le maximum.

Ces résultats peuvent être atteints par un choix approprié de températures de consigne dans chaque zone et commande individuelle de chaque groupe de résistances affecté à une 35 zone.

Un avantage supplémentaire d'un tel four est qu'il permet

d'adapter aisément les paramètres de fonctionnement à la nature précise de l'oxyde d'uranium recherché. Dans certains cas en effet, on peut chercher à obtenir non pas de l' $UO_2$  stoechiométrique, mais un oxyde de la forme  $UO_{2+x}$ , jusqu'à  
5 une valeur proche de  $U_3O_8$ .

Le four peut également être utilisé sans difficulté pour d'autres types de traitement, par exemple pour retraiter de l' $UO_2$  ayant une teneur en fluor excessive, pour ramener de l' $UO_{2+x}$ , voire même  $U_3O_8$ , à l'état d' $UO_2$  stoechiométrique.

10 En utilisant un profil de température avec un maximum plus élevé, il est possible de réduire la surface spécifique de l' $UO_2$  obtenu, ce qui est souhaitable pour certaines applications, par exemple pour rendre plus stables des oxydes d'uranium dont la surface spécifique excessive les rend  
15 pyrophoriques. Dans ces derniers cas, le produit pulvérulent à retraiter est introduit dans le réacteur par des moyens autres que l'injecteur, dont la buse centrale au moins reste inutilisée.

Des joints d'étanchéité sont prévus entre le four, qui  
20 constitue une partie tournante, et d'une part le réacteur, d'autre part une unité de conditionnement de poudre d'oxyde d'uranium, destinée à refroidir et à stocker cette poudre. Pour faciliter le remplacement des joints, il est avantageux de monter le réacteur et l'unité de conditionnement sur des  
25 rails de guidage portés par un châssis fixe, de façon à permettre de les écarter du four pour fournir un accès aisé aux joints.

Le débit d'hexafluorure d'uranium est avantageusement modulable dans une large plage, par exemple de dix à cent  
30 cinquante kilogrammes par heure, ainsi que le débit de vapeur d'eau. Les conditions recherchées sont telles que la réaction d'hydrolyse se produise au-delà de l'extrémité de la buse d'injection, à une température comprise entre 150 et 500°C.

Les caractéristiques ci-dessus ainsi que d'autres  
35 apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit d'un mode particulier de réalisation, donné à titre d'exemple

non limitatif. La description se réfère aux dessins qui l'accompagnent, dans lesquels :

5 - la figure 1 est une vue de côté de l'ensemble d'un dispositif suivant l'invention, exception faite de l'unité de conditionnement ;

- les figures 2a et 2b, qui se raccordent suivant la ligne II-II, montrent deux portions successives du dispositif, en coupe suivant un plan vertical médian ;

10 - la figure 3 montre l'injecteur équipant le réacteur du dispositif de la figure 1, la partie gauche à partir de la ligne 3 étant une coupe suivant un plan vertical, et la partie droite à partir de la ligne 3 étant une coupe dans un plan horizontal ;

15 - la figure 4 est une vue de dessus destinée à montrer la disposition des deux blocs de filtres internes du réacteur ;

- la figure 5 est un schéma de principe en perspective destiné à montrer les liaisons entre les blocs de filtres internes et les filtres de sécurité ;

20 - la figure 6 est une vue en coupe horizontale à travers une fraction du four, destinée à montrer une disposition possible de cannes chauffantes ;

25 - la figure 7 est une vue en coupe suivant l'axe du four (ligne VII - VII de la figure 6), destinée à montrer une répartition possible de thermo-couples de mesure ;

- la figure 8 montre un profil représentatif de température des gaz dans le four.

30 Le dispositif de conversion peut être regardé comme comprenant, de l'amont à l'aval depuis l'amenée d' $UF_6$  jusqu'à la sortie de l'oxyde d'uranium:

- une unité de vaporisation d' $UF_6$ , non représentée car pouvant avoir une constitution classique,

35 - un réacteur 12, où on provoque la réaction d'hydrolyse d' $UF_6$  par la vapeur d'eau, comportant des moyens d'introduction des réactifs sous forme gazeuse et une cuve 14 de recueil d' $UO_2F_2$ , contenant une vis sans fin 18 d'entraîne-

ment,

- un four tubulaire 16, présentant une pente faible, dans lequel a lieu la transformation d'  $UO_2F_2$  en oxyde d'uranium.

5 A ces composants s'ajoutent, dans le mode de réalisation illustré:

- un jeu de filtres de sécurité 66 (figure 6), en série avec des filtres internes 60 contenus dans le réacteur 12, placés sur le trajet d'évacuation des gaz de réaction ;

10 - des moyens de recyclage de poudre d'oxyde d'uranium jugée non conforme aux spécifications.

Ces composants seront successivement décrits.

15 Le réacteur 12 (figures 1, 2A, 3 et 4) est contenu dans un caisson chauffant 26, constitué en matériau thermiquement isolant. A l'intérieur de ce caisson sont placées des résistances chauffantes 28. Dans le mode de réalisation illustré, elles sont placées, en deux rangées superposées, à la partie inférieure du caisson. La chambre verticale 32 du réacteur, constituée en un alliage inoxydable tel que le Monel ou l'Inconel, est séparée du caisson par un espace de circulation. Un ventilateur ou soufflante 30 permet de faire circuler de l'air dans le caisson autour du réacteur, en le faisant passer sur les résistances 28. La puissance des résistances chauffantes est régulée de façon à maintenir dans le réacteur une température appropriée, supérieure à 100°C. Dans la pratique, les résistances sont prévues pour dissiper une puissance telle que la paroi soit maintenue à une température comprise entre 150°C et 350°C.

25 La chambre 32, dans laquelle s'effectue l'hydrolyse, est fixée à une cuve inférieure 14 dont le fond est en pente vers une tubulure 36 de sortie vers le four 16. Dans le fond de la cuve est montée une vis sans fin 18 d'amenée de poudre dans le four, dont l'arbre est entraîné par un moteur électrique externe 38 indépendant de celui de mise en rotation du tube.

35 Le réacteur et son caisson chauffant sont munis de galets 40 (figure 1) leur permettant de se déplacer légèrement le

long de rails 42 appartenant à un châssis sur lequel sont montés les différents moteurs électriques d'entraînement. Ce châssis est lui-même monté sur un socle par l'intermédiaire d'une articulation 44 lui permettant de pivoter autour d'un  
5 axe transversal à l'axe du four. Ainsi la pente du fond de la cuve, ainsi que celle du four, peut être ajustée, généralement environ à 2,5 %, aux moyens de vérins tels que 46.

Les moyens d'introduction des réactifs dans le four comprennent un injecteur à trois buses concentriques, permettant de séparer les jets d' $UF_6$  et de vapeur d'eau par  
10 une nappe d'azote. L'injecteur montré en figure 3 comporte une canne coudée à trois tubes concentriques, terminés par les buses d'injection respectives. Ces trois tubes traversent la paroi de la chambre et le caisson chauffant et sont munis  
15 à l'extérieur de branchements respectifs, placés éventuellement dans un même plan horizontal. Le tube interne 48 est relié à l'unité de vaporisation. Le tube médian 50 est relié par une boîte de raccordement à un branchement latéral 54 d'alimentation en azote. Le tube externe 52 est relié à une  
20 alimentation en vapeur d'eau par un branchement latéral 56.

Une buse radiale 58, débouchant dans le réacteur, peut être prévue si on souhaite utiliser le four pour recycler de l'oxyde d'uranium (figures 1 et 2A).

Du fait que l'injection s'effectue verticalement, de haut  
25 en bas, au centre du réacteur, avec une séparation initiale de l' $UF_6$  et de la vapeur d'eau, il se produit un panache donnant naissance à de l' $UO_2F_2$  sous forme de fines particules au-delà des buses. Ce panache, dirigé vers le fond, est mis en circulation dans l'enceinte du réacteur par le contre-  
30 courant de gaz provenant du four. Les fines particules tombent par gravité sur le fond, d'où elles sont véhiculées par la vis sans fin 18 vers le four.

La chambre du réacteur contient, à sa partie supérieure, des filtres de retenue d'oxyfluorure d'uranium. Ces filtres  
35 60, dont un seul est représenté sur la figure 2A, sont de préférence en métal fritté. Ils sont entièrement contenus

dans le réacteur, ce qui apporte plusieurs avantages. Les filtres sont maintenus à la température appropriée, sans avoir besoin de système de chauffage propre. Les risques de fuite vers l'extérieur de l'installation sont réduits, l'étanchéité du système étant assuré par des joints faciles à mettre en place, disposés eux-mêmes à l'intérieur d'une culasse. Ainsi, une rupture de filtre ne peut pas entraîner une contamination en acide fluorhydrique ou en produit uranifère du local qui contient le dispositif.

Les filtres 60 sont traversés par un courant gazeux constitué notamment d'azote et des réactifs gazeux en excès, susceptibles d'entraîner des particules d' $UO_2F_2$  ou même d'oxyde d'uranium. Ces particules sont retenues par les filtres qui se colmatent progressivement. En conséquence, les filtres 60 sont décolmatés alternativement.

La figure 6 montre schématiquement un montage permettant d'effectuer ce décolmatage. La canalisation de liaison de chaque bloc de filtres avec l'extérieur est munie d'une vanne à trois voies 62 permettant à volonté soit de diriger le gaz ayant traversé le filtre vers une installation de traitement destinée à condenser l'acide fluorhydrique et à laver les incondensables, soit au contraire d'injecter dans le filtre de l'azote chaud sous pression qui revient vers le réacteur.

Pour augmenter encore la sécurité en cas de rupture d'un filtre 60, les vannes 62 ne sont pas directement reliées à une installation de traitement. Des filtres de sécurité 66, également en métal fritté, sont disposés à proximité du réacteur et maintenus à une température qui évite toute condensation des fluides agressifs et assurent un confinement absolu de la matière uranifère en cas de rupture des filtres internes. Ces filtres n'ont pas besoin d'être munis de moyens de décolmatage, puisqu'en fonctionnement normal ils ne reçoivent pas de poudre. D'une part ils évitent une pollution accidentelle de l'installation de traitement des gaz. D'autre part, ils permettent de déceler les incidents par comparaison des pressions mesurées en P1 dans la chambre, en P2 dans la

conduite reliant les filtres 60 aux filtres de sécurité 66, en P3 en aval des filtres de sécurité 66.

Une différence de pression excessive entre P2 et P3 traduit un colmatage des filtres de sécurité 66 par de l' $\text{UO}_2\text{F}_2$ , suite à la rupture ou à la défaillance d'un ou plusieurs filtres internes 60. Un tel défaut peut être  
5 indiqué par des moyens de mesure reliés à des sondes en P1, P2 et P3.

La présence des filtres de sécurité interdit toute  
10 arrivée de particule contenant de l'uranium vers l'installation de traitement, dont la géométrie n'est généralement pas prévue pour admettre sans risques de criticité la présence d'uranium enrichi en solution acide.

Le four 16 (figure 2A et 2B) est relié, par une boîte à joints 64, au réacteur 12.  
15

Le four comprend un fût rotatif 68 contenu dans un ensemble de calorifugeage 70. Ce fût rotatif est fixé à des manchons d'extrémité qui tournent dans des roulements. Le manchon est solidaire de poulies 74 entraînées par un ou deux  
20 moteurs électriques par l'intermédiaire de courroies. Des chicanes sont réparties le long du four. Elles sont constituées, dans le mode de réalisation illustré, par des ailettes 78 reliant le fût à l'arbre central 76.

Le fût, constitué en alliage résistant à l'acide fluorhydrique tel que l'un de ceux connus sous le nom de "Inconel", est entouré par un calorifugeage 70 contenant des  
25 moyens de chauffage 82 et des moyens 84 et 86 de mesure de température de la paroi. D'autres moyens de mesure de température dans l'axe de chacune des zones successives du four pourront être constitués par une canne fixe pénétrant  
30 dans le four depuis l'aval.

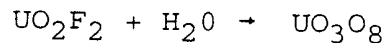
Le calorifuge peut être continu, les zones étant individualisées par le fait que les résistances chauffantes d'une même zone sont commandées simultanément et commandées  
35 uniquement en fonction de la température dans la zone correspondante, mesurée contre la paroi et/ou dans l'axe. Il

est possible, par établissement d'un modèle au cours d'essais  
préalables, de relier la température dans l'axe à la tempéra-  
ture au long de la paroi. Il est également possible d'éta-  
blir, à partir d'essais préalables, un modèle donnant la  
5 température au sein de la poudre qui circule dans le four en  
fonction des températures mesurées à la paroi ou dans l'axe,  
et cela pour différents débits de poudre.

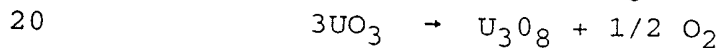
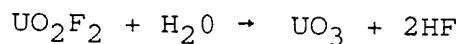
Dans le mode de réalisation montré sur les figures 2A et  
2B, six zones successives sont prévues. Elles comportent  
10 chacune des moyens de chauffage et de régulation et des  
moyens de mesure de température indépendante.

Ce fractionnement en plusieurs tronçons relativement  
indépendants permet de tenir compte de la constatation que  
les réactions de pyrohydrolyse et de réduction sont com-  
15 plexes.

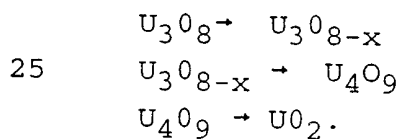
Par exemple la réaction de pyrohydrolyse :



est en fait la somme de deux réactions :



Ces réactions dépendent des températures. La réaction de  
réduction de  $\text{U}_3\text{O}_8$  en  $\text{UO}_2$  comporte de son côté le passage par  
des intermédiaires que l'on peut schématiser comme suit :



Chaque réaction a sa propre énergie d'activation et sa  
propre enthalpie. Le découpage du four en au moins cinq  
zones, (six dans le mode de réalisation représenté), permet  
30 une adaptation aux caractéristiques de chaque réaction.

Pour des raisons de facilité de fabrication, les zones  
peuvent avoir toutes la même longueur.

Grâce à ce fractionnement, la teneur en fluor peut être  
ramenée à une valeur ne dépassant pas quelques dizaines de  
35 ppm dès la fin de la troisième zone.

Les moyens de chauffage peuvent avoir la constitution

montrée en figure 6 et comporter des cannes de chauffage par résistance électrique 82 introduites dans l'espace qui sépare le fût 68 du calorifuge des canaux prévus horizontalement à travers le calorifugeage. Dans le cas montré en figure 7, des résistances sont prévues au-dessus du fût, et d'autres au-

5      dessous. Les moyens de mesure de température peuvent comporter un premier jeu 84 de thermo-couples amenés dans l'ambiance du four, à proximité du fût, par des passages horizontaux. Des thermo-couples supplémentaires 86 (figure 7 ou 8)

10     peuvent être prévus au-dessous du four, à proximité du jeu de cannes chauffantes 82, pour détecter toute surchauffe éventuelle. La disposition qui vient d'être décrite n'est cependant nullement obligatoire ou limitative.

Le four est muni de moyens destinés à éviter la formation d'agglomérat contre la paroi interne du fût. Ces moyens sont

15     constitués par des organes qui viennent frapper contre la paroi du fût, pour provoquer un choc de décollement des amas. Afin d'éviter que les organes ne frappent toujours au même emplacement du fût, ils sont commandés par des moyens non

20     synchronisés avec la rotation du fût et viennent frapper sur des couronnes métalliques frittées sur le tube.

Les moyens de conditionnement de la poudre d'oxyde peuvent avoir la constitution montrée schématiquement en figure 5. Ils comportent alors un sas d'entrée 100 de sépara-

25     tion entre la zone chaude du four et une zone froide qui évite le passage de vapeur dans des pots de refroidissement qui reçoivent l'oxyde.

Le dispositif de sortie de poudre comporte, en amont du sas de transfert vers les moyens de conditionnement, une

30     arrivée d'hydrogène 90 qui parcourt le four à contre-courant ; l'hydrogène résiduel est évacué avec l'acide fluorhydrique au travers des filtres 60.

La courbe en traits pleins de la figure 8 montre, à titre d'exemple, une variation progressive de température que

35     permet d'obtenir l'invention. En amont de la première zone, les gaz chauds commencent à augmenter la température de  $UO_2F_2$

qui arrive généralement à 500°C environ. On voit qu'une température des gaz proche de 700°C est atteinte dès la fin de la première zone et qu'elle croît ensuite régulièrement jusqu'à 750°C environ, au milieu de la troisième zone. Grâce à la régulation dans la seconde zone, où l'apport de chaleur peut être particulièrement important, on évite la chute de température, indiquée par une ligne en traits mixtes, difficilement évitable dans les appareils antérieurs. Au-delà de la troisième zone, la température est maintenue aux valeurs requises pour le passage progressif à l'état d'UO<sub>2</sub>. Dans la dernière zone, les gaz entrants (H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O) sont amenés à une température de gaz de 600°C environ, permettant la réduction. On voit que la température reste partout comprise dans l'enveloppe E.

Les températures seront généralement mesurées au milieu de chaque zone, comme indiqué par des points sur la figure 8.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de conversion directe d'hexafluorure d'uranium en oxyde d'uranium, suivant lequel on injecte de l'hexafluorure d'uranium  $UF_6$  et de la vapeur d'eau dans un réacteur et on fait passer la poudre d' $UO_2F_2$  obtenue dans et le long d'un four tubulaire muni de moyens de chauffage, à contre-courant d'une amenée de vapeur d'eau et d'hydrogène, suivant lequel on commande indépendamment la quantité de chaleur apportée dans au moins cinq zones successives du four de façon à amener la température des gaz dans une zone d'entrée dans le sens de circulation de la poudre à une valeur comprise entre  $570^\circ C$  et  $700^\circ C$ , à provoquer une croissance de la température jusqu'à une valeur maximale comprise entre  $730^\circ C$  et  $800^\circ C$  qui est atteinte dans la troisième zone ou au-delà et à provoquer une décroissance progressive de température jusqu'à la dernière zone, où on amène par chauffage l'hydrogène à une température suffisante pour réduire les oxydes supérieurs en  $UO_2$ .

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on injecte de l'azote concentriquement entre l'hexafluorure et la vapeur d'eau et en ce qu'on ajuste les débits relatifs d'hexafluorure d'uranium, d'azote et de vapeur d'eau de façon que la réaction de formation d' $UO_2F_2$  se produise au-delà de l'extrémité d'une buse d'injection centrale d'hexafluorure.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on fractionne le four en six zones successives et en ce qu'on amène la température à sa valeur maximale dans la troisième zone dans le sens de circulation de la poudre.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé par une étape préliminaire d'établissement d'un modèle de correspondance entre la température mesurée dans chaque zone à l'intérieur du four, généralement dans l'axe, et la température correspondante contre la paroi du four, la quantité de chaleur apportée par des résistances électriques

dans les zones successives étant alors commandée pour asservir les températures mesurées contre la paroi à des valeurs permettant de respecter le profil de température recherché dans le four, à partir du modèle.

5           5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on maintient dans lesdites zones un profil de température tel que  $\text{UO}_2\text{F}_2$  soit transformé en  $\text{UO}_3$  au plus tard à la sortie de la seconde zone à partir du réacteur.

10           6. Dispositif de conversion directe d'hexafluorure d'uranium en oxyde d'uranium, comprenant, en succession :

- un réacteur muni de moyens d'introduction d' $\text{UF}_6$ , de vapeur d'eau et d'azote destiné à provoquer la formation de  $\text{UO}_2\text{F}_2$  par hydrolyse,

15           - un four tubulaire tournant de pyrohydrolyse destiné à transformer  $\text{UO}_2\text{F}_2$  en oxyde d'uranium, muni de moyens de chauffage,

20           caractérisé en ce que le four est constitué d'au moins cinq zones successives munies de moyens de chauffage indépendants, permettant de maintenir les zones du four à des températures différentes, des moyens de mesure de température dans chaque zone et des moyens d'asservissement des températures par commande des moyens de chauffage.

25           7. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que les moyens d'introduction comprennent un injecteur à trois buses concentriques reliées respectivement à des arrivées d' $\text{UF}_6$ , d'azote et de vapeur d'eau, l'azote étant injecté entre l' $\text{UF}_6$  et la vapeur d'eau.

30           8. Dispositif selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que le réacteur (12) contient des blocs de filtres (60) de retenue de matière solide, reliés à une évacuation vers une installation de traitement extérieur.

35           9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdits blocs de filtres (60) sont munis de moyens de décolmatage alterné par circulation d'azote à contre courant.

10. Dispositif selon la revendication 8 ou 9, caractérisé

en ce que des filtres de sécurité (66) sont interposés entre les filtres (60) placés dans le réacteur et l'installation de traitement des gaz.

5 11. Dispositif selon la revendication 10, caractérisé par des moyens de mesure de pression en amont et en aval des filtres de sécurité, reliés à des moyens de détection d'endommagement des filtres contenus dans le réacteur.

10 12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que le réacteur est placé dans un caisson (26) de calorifugeage et en ce que des moyens de ventilation (30) sont prévus pour faire circuler de l'air dans l'espace compris entre la paroi du réacteur et celle du caisson et sur des résistances chauffantes (28) destinées à commander la température du réacteur.

15 13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que le fût du four est muni de moyens de chauffage constitués par des résistances chauffantes (82) insérables et enlevables à travers le calorifugeage par déplacement transversal à l'axe du four, placées par exemple au-dessus et au-dessous du fût.

20 14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisé en ce que le réacteur et des moyens de conditionnement de la poudre d'oxyde sont montés sur des moyens permettant de les déplacer le long de l'axe du four et sont reliés au four par des moyens d'étanchéité comportant des joints accessibles après déplacement du réacteur ou déplacement des moyens de conditionnement.

25

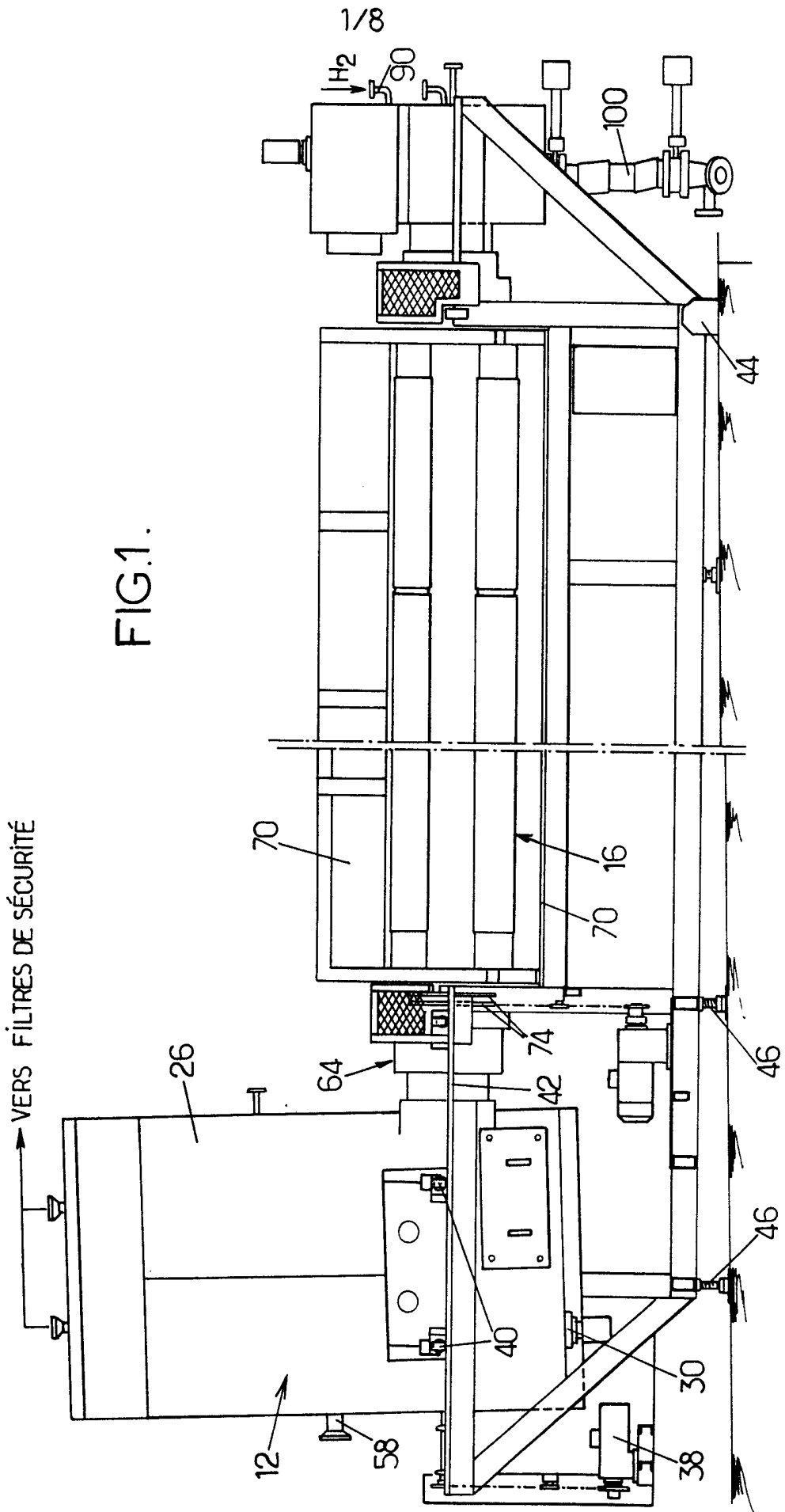
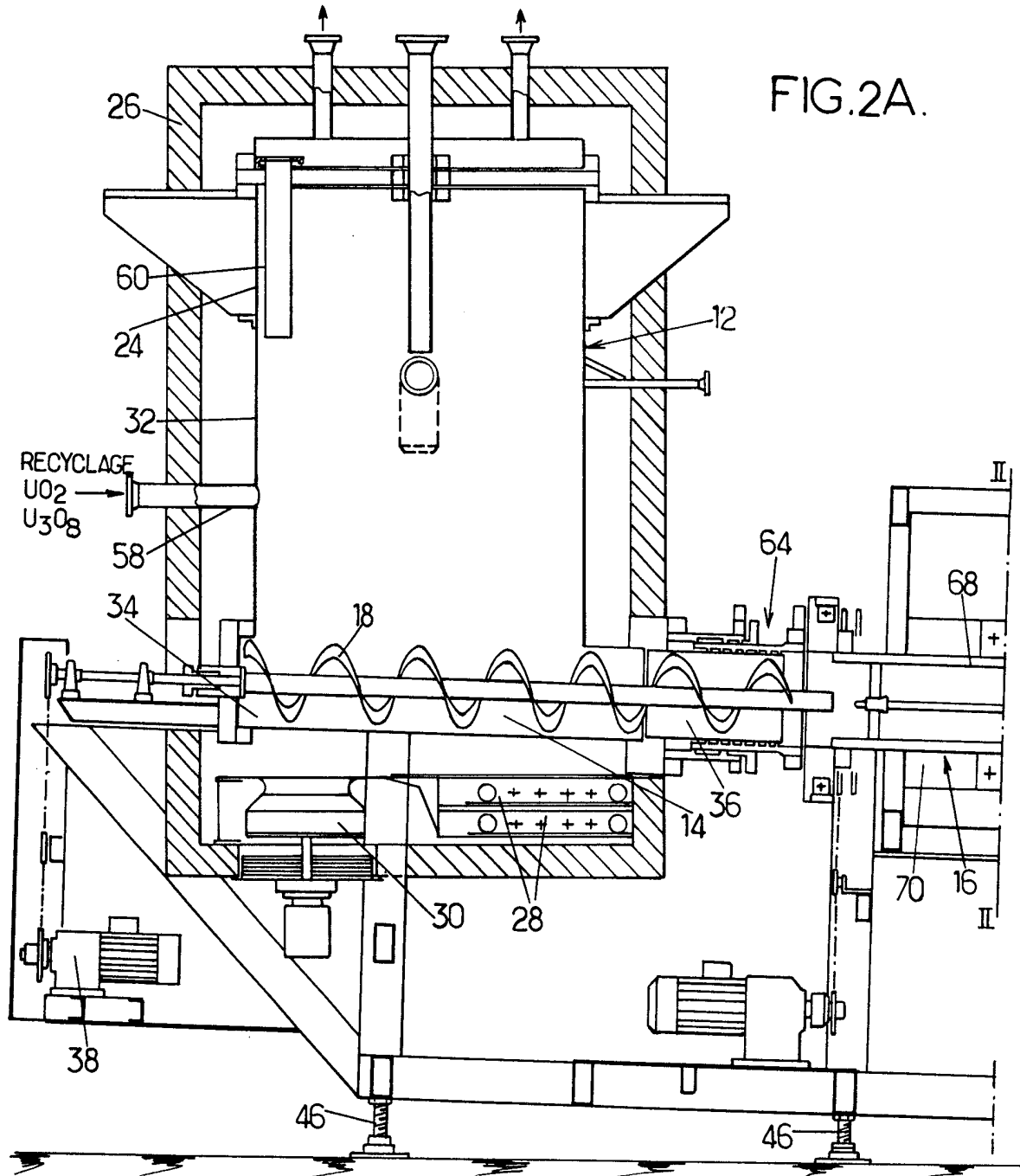
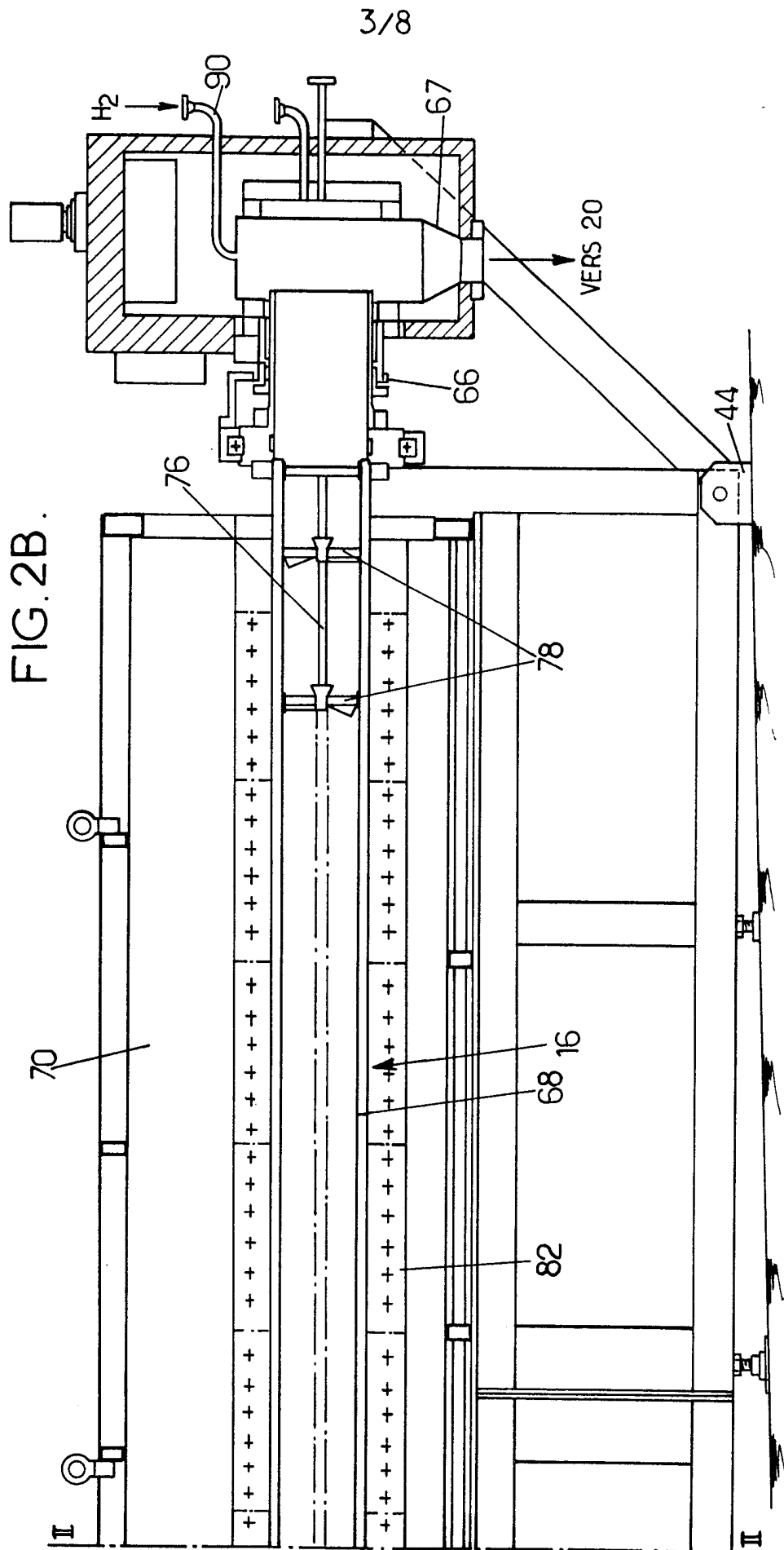


FIG.2A.





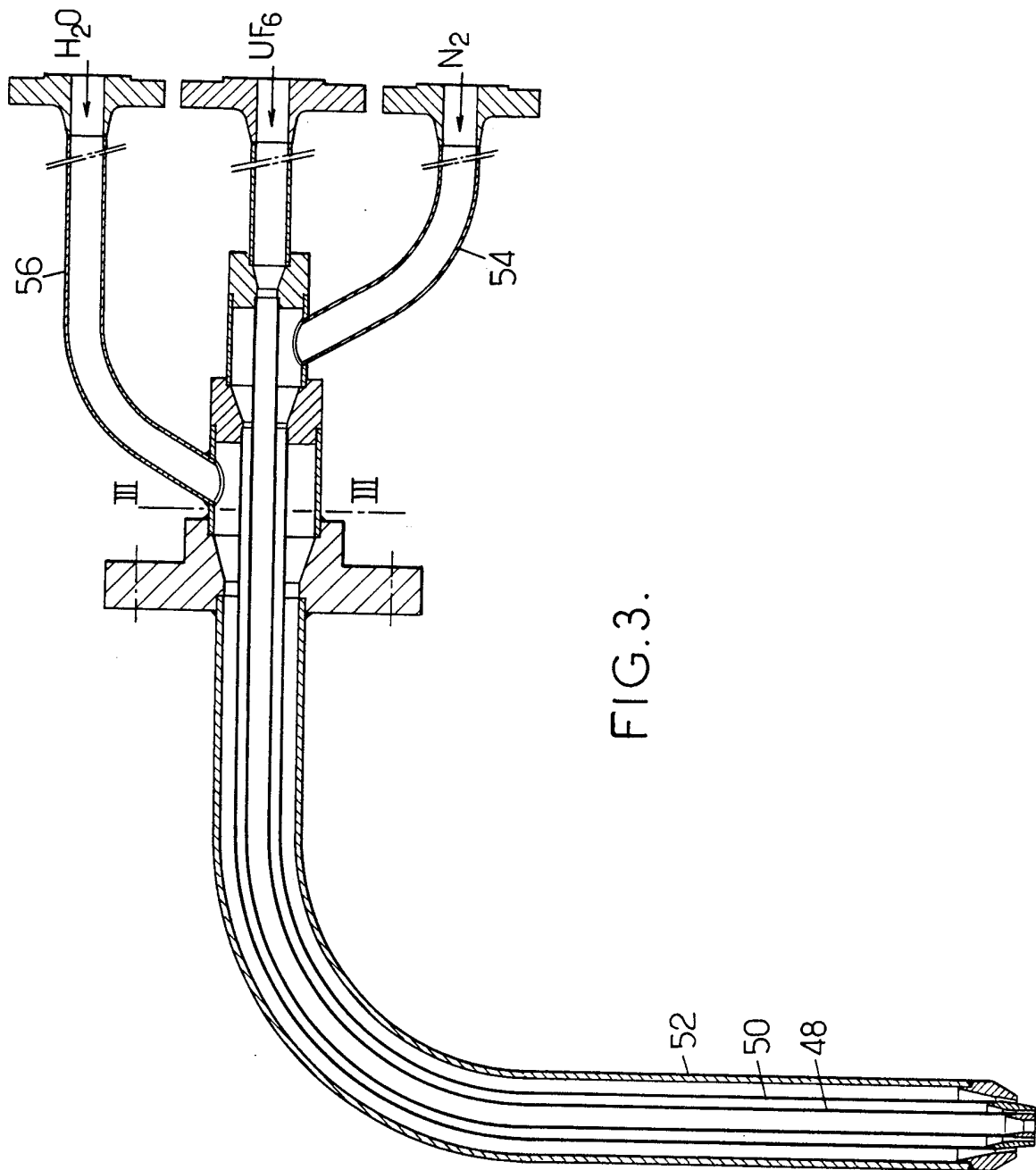


FIG.3.

5/8

FIG. 4.

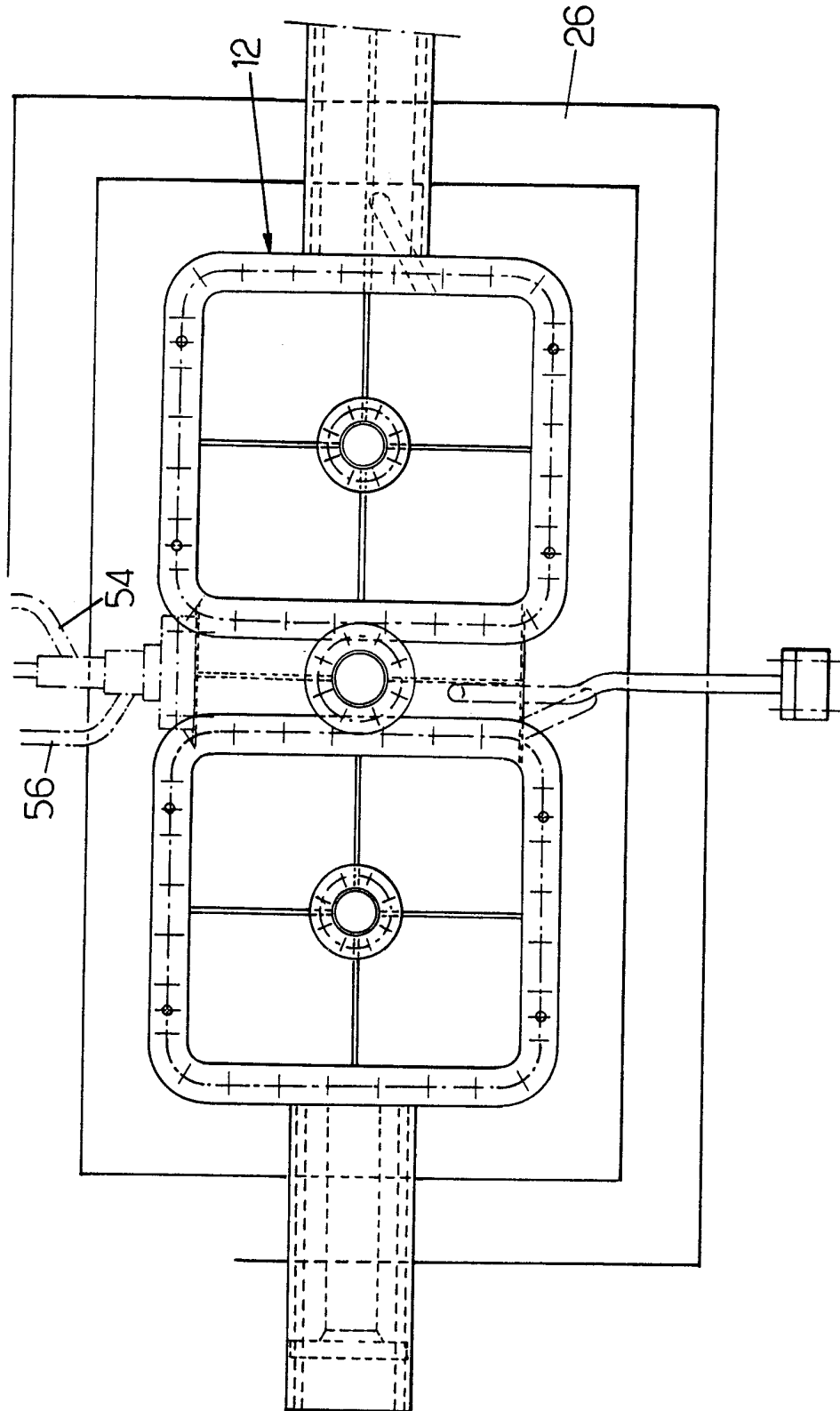
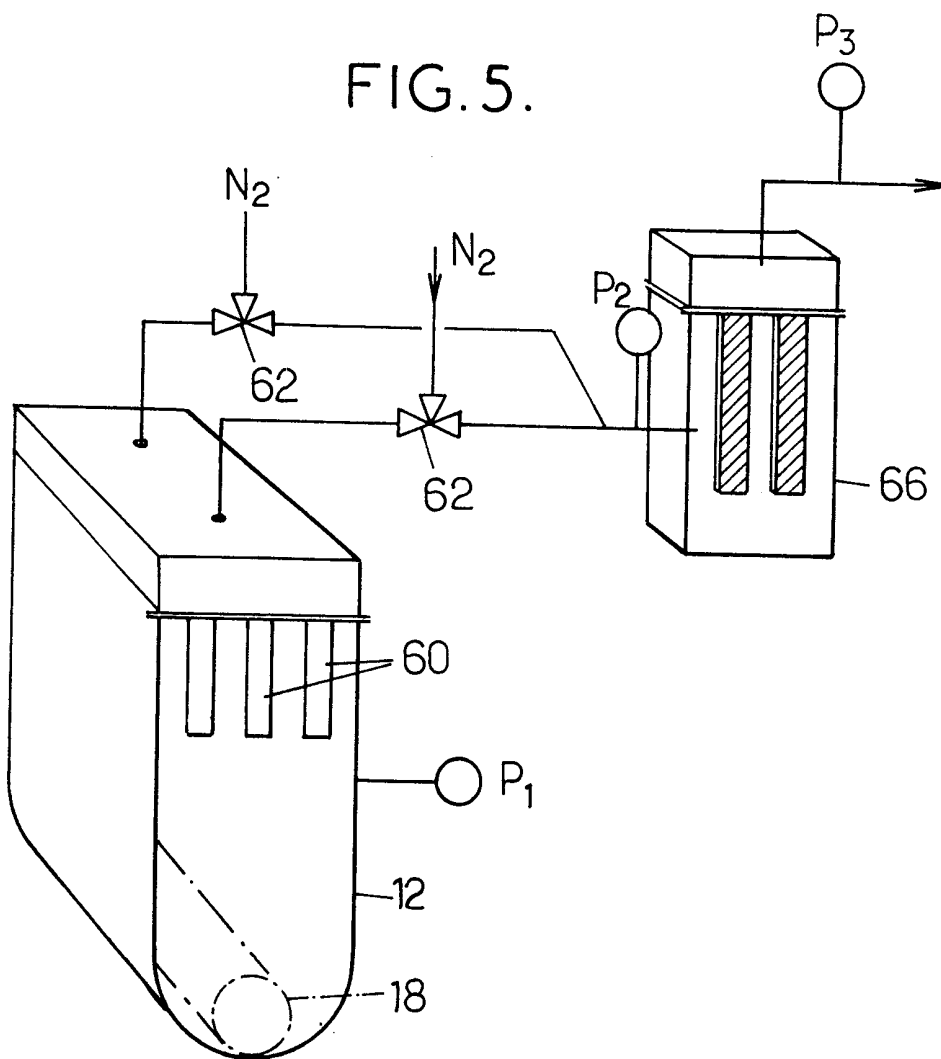


FIG. 5.



7/8  
FIG.6.

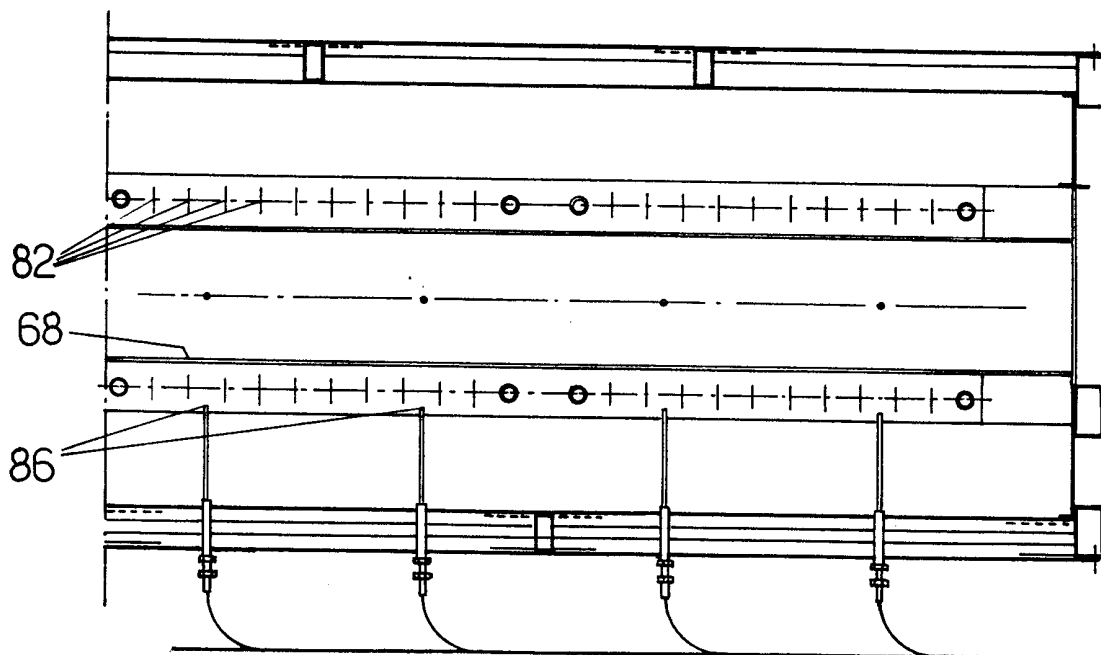
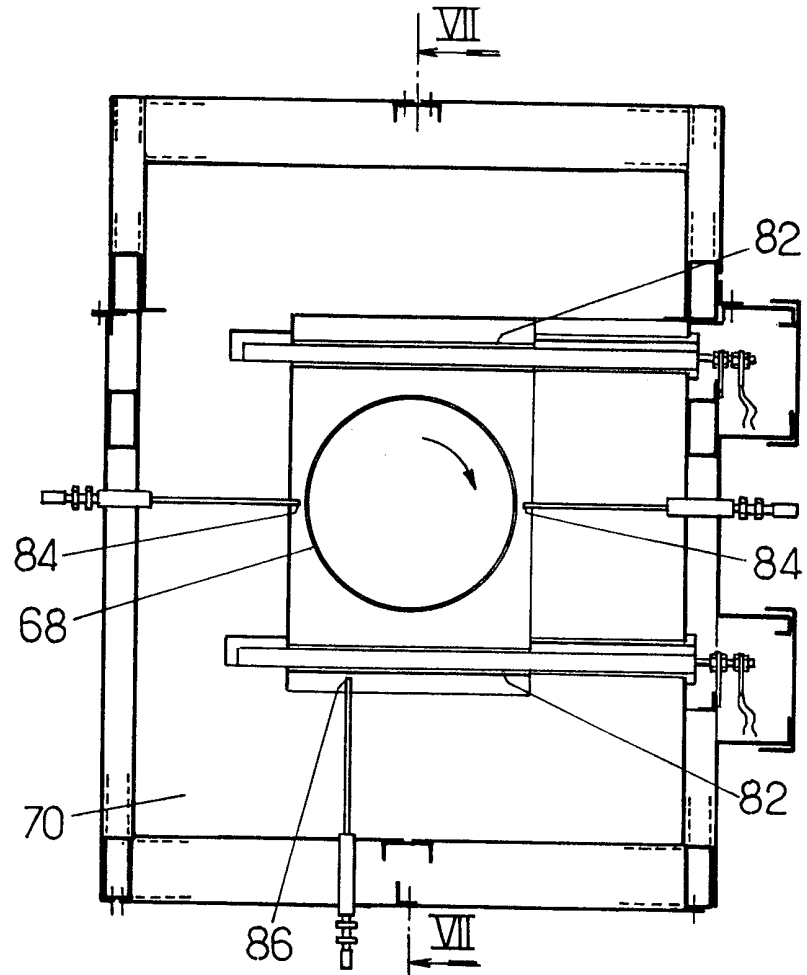
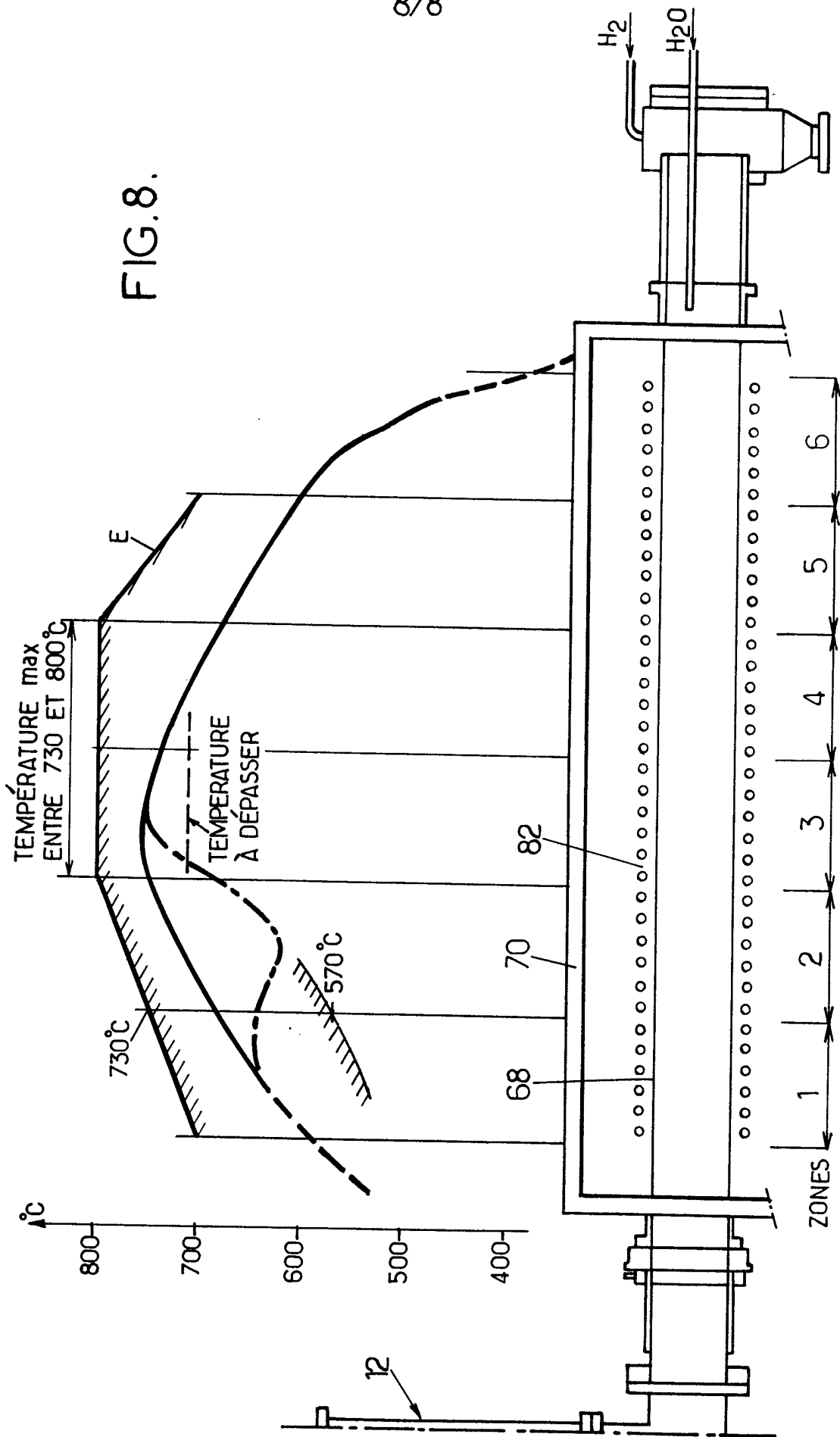


FIG.7.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati	Application No
PCT/FR 98/02522	

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C01G43/025 F27B7/00

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)  
 IPC 6 C01G F27B C01B

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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 26405 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC ;CARTER ROBERT (GB); SEMERAZ JOHN TERRY) 24 November 1994 see the whole document ---	1,6
A	EP 0 148 707 A (FRAGEMA FRAMATOME & COGEMA ;PECHINEY URANIUM (FR)) 17 July 1985 see the whole document ---	1,2
A	US 3 845 193 A (LITTLECHILD J ET AL) 29 October 1974 see the whole document ---	1,3,6
A	EP 0 230 087 A (SIEMENS AG) 29 July 1987 see the whole document ---	1,2
-/--		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

23 February 1999

Date of mailing of the international search report

02/03/1999

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

LIBBERECHT, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati	Application No
PCT/FR 98/02522	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 333 948 A (I.E.MUSKAT) 9 November 1943 see the whole document ---	2
A	FR 2 310 315 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 3 December 1976 see the whole document -----	1,6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati	Application No
PCT/FR 98/02522	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9426405    A	24-11-1994	CA 2139340 A	24-11-1994
		DE 69406759 D	18-12-1997
		DE 69406759 T	26-03-1998
		EP 0649339 A	26-04-1995
		ES 2111301 T	01-03-1998
		JP 8500057 T	09-01-1996
		US 5607648 A	04-03-1997
		ZA 9403160 A	11-01-1995
EP 0148707    A	17-07-1985	FR 2557557 A	05-07-1985
US 3845193    A	29-10-1974	BE 757513 A	14-04-1971
		DE 2049911 A	06-05-1971
		FR 2064351 A	23-07-1971
		GB 1320137 A	13-06-1973
		SE 370382 B	14-10-1974
EP 0230087    A	29-07-1987	US 4830841 A	16-05-1989
		CA 1273777 A	11-09-1990
		DE 3650339 D	27-07-1995
		DE 3650339 T	25-01-1996
		JP 2708407 B	04-02-1998
		JP 62167220 A	23-07-1987
US 2333948    A	09-11-1943	GB 567093 A	
FR 2310315    A	03-12-1976	BE 841602 A	01-09-1976
		CA 1079487 A	17-06-1980
		GB 1548300 A	11-07-1979
		US 4112055 A	05-09-1978

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 98/02522

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 CIB 6 C01G43/025 F27B7/00

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)

CIB 6 C01G F27B C01B

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 94 26405 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC ;CARTER ROBERT (GB); SEMERAZ JOHN TERRY) 24 novembre 1994 voir le document en entier ---	1,6
A	EP 0 148 707 A (FRAGEMA FRAMATOME & COGEMA ;PECHINEY URANIUM (FR)) 17 juillet 1985 voir le document en entier ---	1,2
A	US 3 845 193 A (LITTLECHILD J ET AL) 29 octobre 1974 voir le document en entier ---	1,3,6
A	EP 0 230 087 A (SIEMENS AG) 29 juillet 1987 voir le document en entier ---	1,2
-/--		

 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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 février 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/03/1999

 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

LIBBERECHT, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 98/02522

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2 333 948 A (I.E.MUSKAT) 9 novembre 1943 voir le document en entier ---	2
A	FR 2 310 315 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 3 décembre 1976 voir le document en entier -----	1,6

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No  
PCT/FR 98/02522

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9426405 A	24-11-1994	CA 2139340 A	24-11-1994
		DE 69406759 D	18-12-1997
		DE 69406759 T	26-03-1998
		EP 0649339 A	26-04-1995
		ES 2111301 T	01-03-1998
		JP 8500057 T	09-01-1996
		US 5607648 A	04-03-1997
		ZA 9403160 A	11-01-1995
		-----	-----
EP 0148707 A	17-07-1985	FR 2557557 A	05-07-1985
US 3845193 A	29-10-1974	BE 757513 A	14-04-1971
		DE 2049911 A	06-05-1971
		FR 2064351 A	23-07-1971
		GB 1320137 A	13-06-1973
		SE 370382 B	14-10-1974
-----	-----	-----	-----
EP 0230087 A	29-07-1987	US 4830841 A	16-05-1989
		CA 1273777 A	11-09-1990
		DE 3650339 D	27-07-1995
		DE 3650339 T	25-01-1996
		JP 2708407 B	04-02-1998
		JP 62167220 A	23-07-1987
-----	-----	-----	-----
US 2333948 A	09-11-1943	GB 567093 A	
FR 2310315 A	03-12-1976	BE 841602 A	01-09-1976
		CA 1079487 A	17-06-1980
		GB 1548300 A	11-07-1979
		US 4112055 A	05-09-1978
-----	-----	-----	-----