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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
13 juillet 2006 (13.07.2006)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/072729 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G21C 19/46 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/051146

(22) Date de dépôt international :
27 décembre 2005 (27.12.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0414034 29 décembre 2004 (29.12.2004) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES** [FR/FR]; 2 rue Paul Dautier, F-78140 Velizy Villacoublay (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **MOULIN, Jean-Paul** [FR/FR]; 33, rue Baudin, F-78390 Bois d'Arcy (FR).

(74) Mandataire : **LEHU, Jean**; BREVATOME, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

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

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) **Title:** IMPROVEMENT OF THE PUREX METHOD AND USES THEREOF

(54) **Titre :** PERFECTIONNEMENT DU PROCEDE PUREX ET SES UTILISATIONS

(57) **Abstract:** The invention concerns a method consisting in an improvement of the Purex method, enabling uranium to be separated from other actinides (Pu, Np, Th, ...) in a single purification cycle. Said method comprises successively: a) co-extracting uranium (VI), plutonium (IV) and other actinides (IV) or (VI) from an aqueous nitric solution using a solvent phase and washing said solvent phase; b) extracting oxidized plutonium (III) from the solvent phase with an aqueous nitric solution; c) extracting oxidized uranium (VI) from the solvent phase with an aqueous nitric solution; d) concentrating in uranium (VI) the aqueous nitric solution resulting from step c). Said method is characterized in that part of the uranium-concentrated aqueous solution obtained at step d) is used for extracting from the solvent phase the actinide(s) (IV), during step b) or between steps b) and c). The invention is useful for reprocessing of spent nuclear fuels based on UO_2, (U, Pu)O_2 or (U, Th)O_2 mixed oxide.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé constituant un perfectionnement du procédé PUREX, qui permet d'obtenir une séparation de l'uranium des autres actinides (Pu, Np, Th, ...) en un seul cycle de purification. Ce procédé comprend successivement : a) la co-extraction de l'uranium(VI), du plutonium(IV) et des autres actinides(IV) ou (VI) d'une solution aqueuse nitrique par une phase solvant et le lavage de cette dernière ; b) la désextraction du plutonium à l'état d'oxydation (III) de la phase solvant par une solution aqueuse nitrique ; c) la désextraction de l'uranium à l'état d'oxydation (VI) de la phase solvant par une solution aqueuse nitrique ; d) la concentration en uranium(VI) de la solution aqueuse nitrique issue de l'étape c) ; et est caractérisé en ce qu'une partie de la solution aqueuse concentrée en uranium(VI) obtenue à l'étape d) est utilisée pour désextraire de la phase solvant le ou les actinides(IV), au cours de l'étape b) ou entre les étapes b) et c). Utilisations : retraitement de combustibles nucléaires usés à base d'UO_2, d'oxyde mixte (U, Pu)O_2 ou (U, Th)O_2.

WO 2006/072729 A1

PERFECTIONNEMENT DU PROCEDE PUREX ET SES UTILISATIONS

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à un procédé constituant un perfectionnement du procédé de retraitement des combustibles nucléaires usés connu sous le nom de procédé PUREX.

Le procédé selon l'invention permet, en effet, d'obtenir une séparation de l'uranium des autres actinides (plutonium, neptunium, thorium, …) en un seul cycle de purification.

Comme le procédé PUREX, il est susceptible d'être utilisé pour retraiter des combustibles nucléaires usés à base d'oxyde d'uranium, d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ou encore d'oxyde mixte d'uranium et de thorium.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Toutes les usines commerciales de retraitement des combustibles nucléaires usés utilisent à ce jour le procédé PUREX (**P**lutonium **U**ranium **R**efining by **EX**traction) pour récupérer l'uranium et le plutonium présents dans ces combustibles.

Ceci est obtenu par la mise en œuvre de plusieurs cycles de purification par extraction liquide-liquide.

Le premier cycle de purification vise essentiellement à décontaminer conjointement l'uranium et le plutonium en produits de fission ainsi qu'à

réaliser une partition de ces deux éléments en deux flux distincts.

Ce cycle, tel qu'il est mis en oeuvre dans les usines modernes de retraitement des combustibles nucléaires usés telles que les usines UP3 et UP2-800 de la COGEMA en France, Thorp au Royaume-Uni ou Rokkasho au Japon, est représenté sous une forme schématique sur la figure 1.

Il commence par une opération consistant à co-extraire l'uranium et le plutonium, le premier à l'état d'oxydation (VI), le second à l'état d'oxydation (IV), de la phase aqueuse dans laquelle ils se trouvent et qui résulte de la dissolution d'un combustible usé dans de l'acide nitrique (liqueur de dissolution). Cette co-extraction est réalisée au moyen d'un solvant non miscible à l'eau, qui est constitué d'un extractant, en l'espèce le phosphate de tri-*n*-butyle (ci-après TBP), à 30% en volume dans un diluant organique, à savoir le tétrapropylène hydrogéné (ci-après TPH).

Elle est suivie d'un ou de plusieurs lavages de la phase solvant par une ou des solutions aqueuses nitriques, destinés à parfaire la décontamination de l'uranium et du plutonium en produits de fission.

L'ensemble de ces opérations de co-extraction et de lavage est symbolisé par le bloc "*Extraction-lavage*" sur la figure 1.

La phase aqueuse issue de ces opérations (raffinat d'extraction) renferme les produits de fission (PF) et est éliminée du cycle, tandis que la

phase solvant, qui est chargée en uranium(VI) et en plutonium(IV), est dirigée vers une zone au niveau de laquelle est réalisée la partition de ces deux éléments.

Cette partition comprend :

- une opération consistant à désextraire la majeure partie du plutonium présent dans la phase solvant et qui est symbolisée par le bloc "*Désextraction plutonium*" sur la figure 1 ; et
- une opération consistant à parfaire la désextraction du plutonium et qui est symbolisée par le bloc "*Barrage plutonium*" sur la figure 1.

Ces deux opérations sont réalisées en réduisant le plutonium(IV) à l'état d'oxydation (III), peu extractible par le TBP, ce qui permet son passage dans une solution aqueuse nitrique, tandis que l'uranium reste dans la phase solvant.

La réduction du plutonium est pratiquée à l'aide de nitrate uraneux et d'un agent anti-nitreux (ou "*nitrous acid scavenger*" dans la littérature anglo-saxonne) dont le rôle est de stabiliser à la fois le nitrate uraneux et le plutonium(III) par destruction de l'acide nitreux. En l'espèce, l'agent anti-nitreux est du nitrate d'hydrazinium (NH), encore appelé hydrazine.

La phase aqueuse issue de la partition est soumise à un lavage par du solvant frais destiné à extraire de cette phase la fraction d'uranium susceptible d'avoir suivi le plutonium lors de sa désextraction. Ce lavage est symbolisé par le bloc "*Lavage uranium*" sur la figure 1.

La phase solvant issue de la partition est, elle, dirigée vers une zone au niveau de laquelle l'uranium(VI) est désextrait par une solution aqueuse nitrique de faible acidité. Cette désextraction est symbolisée par le bloc "*Désextraction uranium*" sur la figure 1.

Dans le premier cycle de purification illustré sur la figure 1, le neptunium présent dans la liqueur de dissolution est extrait, principalement sous forme de neptunium(VI), en même temps que l'uranium et le plutonium. Lors de la désextraction réductrice du plutonium, le neptunium(VI) est réduit par le nitrate uraneux en neptunium(IV), état dans lequel il est extractible par le TBP, quoique moins qu'à l'état d'oxydation (VI).

En effet, comme rapporté par Germain et al. dans *J. Inorg. Chem.*, 1970, vol. 32, 245-253, et comme illustré sur la figure 2 qui représente les variations du coefficient de distribution du neptunium(IV) entre une phase aqueuse nitrique et une phase solvant, composée de BTP à 30% en volume dans du TPH, en fonction de la teneur en uranium(VI) de la phase solvant et pour des concentrations molaires en acide nitrique allant de 0,5 M à 3,5 M, le coefficient de distribution du neptunium(IV) croît avec l'acidité de la phase aqueuse et décroît avec la teneur en uranium(VI) de la phase solvant.

Aussi, compte tenu du rapport de débits S/A (pour Solvant/Aqueux) élevé et de la faible teneur en uranium(VI) de la phase solvant qui règnent dans les extracteurs où se déroule la partition uranium/

plutonium, le neptunium(IV) reste, dans ces extracteurs, dans la phase solvant avec l'uranium. De même, la combinaison rapport de débits S/A x acidité est en général telle au niveau du "*Lavage uranium*" qu'elle renforce la tendance du neptunium(IV) à rester dans la phase solvant avec l'uranium. Au cours de la désextraction de l'uranium, les coefficients de distribution du neptunium(IV) sont inférieurs à ceux de l'uranium(VI) en sorte que le neptunium est désextrait aussi efficacement que l'uranium.

Le neptunium suit donc quasi-quantitativement l'uranium au cours du premier cycle de purification du procédé PUREX.

Dans les usines précitées de retraitement des combustibles nucléaires usés, l'effluent aqueux issu de la désextraction de l'uranium est donc soumis, après une opération de concentration (symbolisée par le bloc "*Concentration uranium*" sur la figure 1), à un cycle de purification de l'uranium dit "*deuxième cycle uranium*" afin de séparer ce dernier du neptunium.

Dans la perspective de réalisation de nouvelles usines de retraitement des combustibles nucléaires usés, il serait souhaitable de parvenir à simplifier le procédé PUREX de sorte à alléger à la fois les coûts d'investissement, d'exploitation et de maintenance de ces usines, sans réduire pour autant les performances de ce procédé en matière de rendement, de qualité et de sûreté de retraitement.

Or, l'expérience montre que la décontamination de l'uranium en produits de fission est suffisante dès le premier cycle de purification, y

compris pour le ruthénium, quand le combustible usé a refroidi au moins dix ans avant son retraitement. Aussi, le "*deuxième cycle uranium*" ne se justifie-t-il, dans ce cas, que par la nécessité de séparer l'uranium du neptunium.

Les Inventeurs se sont donc fixés pour but de perfectionner le procédé PUREX tel qu'il est mis en œuvre dans les usines modernes de retraitement des combustibles nucléaires usés, de manière à ce qu'il permette de séparer l'uranium, non seulement du plutonium mais également du neptunium, en un seul cycle de purification et qu'il rende ainsi inutile le "*deuxième cycle uranium*" lorsque les combustibles nucléaires à retraiter ont refroidi dix ans ou plus.

Les Inventeurs se sont, de plus, fixés pour but que la séparation de l'uranium du neptunium soit obtenue sans recourir à l'utilisation de puissants complexants du neptunium qui, certes, permettraient d'entraîner celui-ci dans un flux aqueux différent de celui de l'uranium, mais qui seraient susceptibles de représenter, en eux-mêmes ou par leurs produits de dégradation, des produits indésirables dans les effluents aqueux, nécessitant de soumettre ces effluents à des traitements spécifiques supplémentaires.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but et d'autres sont atteints par un procédé de retraitement d'un combustible nucléaire usé, qui comprend successivement :

a) la séparation de l'uranium, du plutonium et des autres actinides, des produits de fission présents

dans une solution aqueuse nitrique provenant de la dissolution du combustible dans de l'acide nitrique, cette séparation comprenant la co-extraction de l'uranium(VI), du plutonium(IV) et des autres actinides(IV) ou (VI) de ladite solution aqueuse par une phase solvant non miscible à l'eau et comprenant au moins un extractant dans un diluant organique, puis le lavage de la phase solvant par une solution aqueuse nitrique ;

b) la partition de l'uranium et du plutonium en deux flux distincts, cette partition comprenant la désextraction du plutonium(III) de la phase solvant par une solution aqueuse nitrique contenant un agent réducteur apte à réduire le plutonium(IV) à l'état d'oxydation (III) et un agent anti-nitreux ;

c) la désextraction de l'uranium(VI) de la phase solvant par une solution aqueuse nitrique ;

d) la concentration en uranium(VI) de la solution aqueuse issue de l'étape c) ;

et qui est caractérisé en ce qu'une partie de la solution aqueuse concentrée en uranium(VI) obtenue à l'étape d) est utilisée pour désextraire de la phase solvant le ou les actinides présents à l'état d'oxydation (IV) dans cette phase, soit au cours de l'étape b), soit entre les étapes b) et c).

Ainsi, le procédé selon l'invention diffère du premier cycle de purification du procédé PUREX tel qu'il est mis en œuvre dans les usines modernes de retraitement des combustibles nucléaires usés, essentiellement en ce qu'il utilise une partie du flux aqueux concentré en uranium(VI), provenant des

opérations de concentration situées en aval de la désextraction de l'uranium, pour enrichir la phase solvant en uranium(VI) en amont de cette désextraction de sorte à ce qu'elle approche de la saturation, et abaisser ainsi suffisamment les coefficients de distribution des actinides présents à l'état d'oxydation (IV) dans cette phase solvant pour favoriser leur passage en phase aqueuse.

Il permet, de la sorte, de désextraire les actinides(IV) de la phase solvant et, par là même, de les séparer de l'uranium(VI) avant que celui-ci ne soit désextrait à son tour.

Les actinides(IV) susceptibles d'être désextraits par le procédé selon l'invention sont principalement le neptunium qui est réduit de l'état d'oxydation (VI) à l'état d'oxydation (IV) au cours de la partition uranium/plutonium, le thorium qui est extrait à l'état d'oxydation (IV) de la solution aqueuse nitrique issue de la dissolution du combustible, et/ou le plutonium qui peut subsister, en de très faibles quantités, à l'état d'oxydation (IV) au cours de la partition.

Comme précédemment indiqué, la désextraction du ou des actinides(IV) de la phase solvant peut, en premier lieu, être réalisée au cours de l'étape b) du procédé selon l'invention, c'est-à-dire au cours de la partition uranium/plutonium, auquel cas ce ou ces actinides sont désextraits en même temps que le plutonium(III) et se joignent ainsi au flux plutonium.

Dans ce cas, la partition uranium/plutonium comprenant deux sous-étapes réalisées dans des extracteurs distincts, à savoir :

i) une première sous-étape dite "*Désextraction plutonium*", consistant à désextraire la majeure partie du plutonium(III) de la phase solvant, et

ii) une deuxième sous-étape dite "*Barrage plutonium*", consistant à parfaire la désextraction du plutonium(III) de la phase solvant,

la partie de solution aqueuse concentrée en uranium(VI) est, de préférence, utilisée pour désextraire le ou les actinides(IV) au cours de la sous-étape "*Barrage plutonium*".

Pour ce faire, elle est introduite dans l'extracteur où se déroule la sous-étape "*Barrage plutonium*" et où elle est additionnée d'acide nitrique, de l'agent réducteur apte à réduire le plutonium(IV) en plutonium(III) et de l'agent anti-nitreux.

Dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par "*extracteur*", tout appareil d'extraction liquide-liquide susceptible d'être utilisé dans les usines de retraitement des combustibles nucléaires usés comme, par exemple, un mélangeur-décanteur ou une batterie de mélangeurs-décanteurs, une colonne pulsée ou encore un extracteur centrifuge mono- ou multi-étage.

La désextraction du ou des actinides(IV) de la phase solvant peut, en second lieu, être réalisée entre les étapes b) et c) du procédé selon l'invention, c'est-à-dire entre la partition uranium/plutonium et la désextraction de l'uranium, auquel cas ce ou ces

actinides sont désextraits indépendamment du plutonium et forment un troisième flux séparé à la fois du flux plutonium et du flux uranium.

Dans ce cas, la partie de solution aqueuse concentrée en uranium(VI) est utilisée pour désextraire le ou les actinides(IV) dans un extracteur spécifiquement dévolu à cette désextraction.

La partition uranium/plutonium comprenant, là également, deux sous-étapes réalisées dans des extracteurs distincts, à savoir :

i) une première sous-étape dite "*Désextraction plutonium*" consistant à désextraire la majeure partie du plutonium(III) de la phase solvant, et

ii) une deuxième sous-étape dite "*Barrage plutonium*" consistant à parfaire la désextraction du plutonium(III) de la phase solvant,

ladite partie de solution aqueuse concentrée en uranium(VI) est, de préférence, introduite dans un extracteur qui est alimenté en phase solvant par l'extracteur où se déroule la sous-étape "*Barrage plutonium*", et dans lequel elle est additionnée d'acide nitrique.

Quel que soit l'extracteur dans lequel est réalisée la désextraction du ou des actinides(IV), celle-ci est obtenue en mélangeant la phase solvant présente dans cet extracteur et la partie de solution concentrée en uranium(VI) qui y est introduite, dans des conditions qui permettent à la phase solvant de s'enrichir en uranium(VI) jusqu'à approcher de la saturation et, consécutivement, à l'actinide ou aux actinides(IV) de passer en phase aqueuse, puis en

séparant ce mélange en une phase solvant et une phase aqueuse contenant le ou les actinides(IV) désextraits.

De préférence, le procédé selon l'invention comprend, de plus, une étape consistant à soumettre la phase aqueuse contenant le ou les actinides(IV) désextraits (et, éventuellement, le plutonium(III) désextrait si ces actinides sont désextraits au cours de la partition uranium/plutonium) à un ou plusieurs lavages par une phase solvant non miscible à l'eau et comprenant au moins un extractant de l'uranium(VI) dans un diluant organique, en vue de récupérer l'uranium(VI) ayant suivi ces actinides lors de leur désextraction.

A cet effet, on utilise préférentiellement une phase solvant dont l'extractant et le diluant organique sont identiques à ceux de la phase solvant utilisée à l'étape a) du procédé selon l'invention.

A cet égard, la phase solvant utilisée au cours de l'étape a) comprend, de préférence, du TBP comme extractant, et du TPH comme diluant organique, et ce, préférentiellement, dans un rapport volumique de 30/70.

L'agent réducteur apte à réduire le plutonium(IV) à l'état d'oxydation (III) est de préférence du nitrate uraneux, tandis que l'agent anti-nitreux est, lui, avantageusement du nitrate d'hydrazinium.

Il est, toutefois, possible d'utiliser un autre extractant comme, par exemple, du phosphate de tri-isobutyle (TiBP) ou un monoamide et/ou un autre diluant organique comme, par exemple, le *n*-dodécane ou du kérosène, tout comme il est possible d'utiliser un

autre agent réducteur comme, par exemple, du nitrate d'hydroxylammonium et/ou un autre agent anti-nitreux comme, par exemple, un anti-nitreux soluble en phase solvant.

Conformément à l'invention, la partie de solution aqueuse concentrée en uranium(VI) peut être additionnée d'un ou plusieurs agents complexants des actinides(IV) mais ces agents n'ont besoin ni d'être puissants, ni d'être présents à des teneurs élevées, et leur destruction peut aisément être intégrée aux paramètres d'optimisation du procédé selon l'invention.

A titre d'exemples de tels agents, on peut citer l'acide formique et l'acide tartrique.

De manière particulièrement préférée, l'actinide(IV) que l'on cherche principalement à désextraire au cours de l'étape b) ou entre les étapes b) et c) est le neptunium.

Le procédé selon l'invention présente de nombreux avantages.

En particulier, il permet de séparer très efficacement l'uranium des autres actinides présents dans des combustibles nucléaires usés en un seul cycle de purification par extraction liquide-liquide et de supprimer, lorsque ces combustibles ont refroidi pendant 10 ans ou plus, le "*deuxième cycle uranium*" existant dans le procédé PUREX, et ce, sans modifier de manière fondamentale le premier cycle de purification de ce procédé tel qu'il est mis en œuvre dans les usines modernes de retraitement des combustibles nucléaires usés. Il convient même de noter que, dans le cas où la désextraction des actinides(IV) est réalisée

au cours de la partition, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans certaines des usines existantes au prix de modifications relativement mineures.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention offre la possibilité de désextraire les actinides(IV), et notamment le neptunium(IV), en les joignant au flux plutonium et de rendre ainsi plus difficile l'utilisation du plutonium à des fins non pacifiques.

D'autres avantages et caractéristiques du procédé selon l'invention apparaîtront à la lecture du complément de description qui suit et qui se réfère à deux exemples de mise en œuvre du procédé selon l'invention

Bien entendu, ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustrations de l'objet de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente un schéma de principe du premier cycle de purification du procédé PUREX tel qu'il est mis en œuvre dans les usines modernes de retraitement des combustibles nucléaires usés.

La figure 2 représente les variations du coefficient de distribution du neptunium(IV) entre une phase aqueuse nitrique et une phase solvant, composée de TBP à 30% en volume dans du TPH, en fonction de la teneur en uranium ([U] en g/L) de la phase solvant et pour différentes concentrations molaires en acide

nitrique (■—■ : 0,5 M ; ◆—◆ : 1 M ; ★—★ : 2 M ; ▲—▲ : 3 M ; ●—● : 3,5 M) de la phase aqueuse.

La figure 3 représente un schéma de principe d'un premier exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention.

La figure 4 représente un schéma de principe d'un deuxième exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Sur les figures 1, 3 et 4, les flux de solvant sont symbolisés par un double trait, tandis que les flux aqueux sont symbolisés par un simple trait. Par ailleurs, les opérations de lavage des phases aqueuses par le TPH n'ont volontairement pas été représentées par souci de simplification des schémas.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE MISE EN OEUVRE PARTICULIERS

On se réfère tout d'abord à la figure 3 qui représente un schéma de principe d'un premier exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention, conçu pour permettre une désextraction du neptunium(IV) au cours de la partition uranium/plutonium.

Dans cet exemple, le procédé selon l'invention comprend, comme le premier cycle de purification du procédé PUREX illustré sur la figure 1, les opérations suivantes :

- la co-extraction de l'uranium, du plutonium et du neptunium, respectivement à l'état d'oxydation (VI), (IV) et (VI), d'une liqueur de dissolution, par un solvant constitué de TBP à 30% (v/v) dans du TPH, suivie du lavage de la phase solvant issue de cette co-extraction par une solution aqueuse nitrique pour

parfaire la décontamination de l'uranium, du plutonium et du neptunium en produits de fission ("*Extraction-lavage*") ;

- la partition uranium/plutonium, cette partition comprenant :
  - la désextraction du plutonium, à l'état d'oxydation (III), de la phase solvant chargée en uranium, plutonium et neptunium par une solution aqueuse nitrique renfermant du nitrate uraneux (U(IV)) et du nitrate d'hydrazinium comme agent anti-nitreux ("*Désextraction plutonium*") ;
  - le lavage de la phase solvant issue de la désextraction du plutonium par une solution aqueuse nitrique renfermant également du nitrate uraneux et du nitrate d'hydrazinium ("*Barrage plutonium*") ;
- le lavage de la phase aqueuse chargée en plutonium(III) et issue de la partition uranium/plutonium par du solvant frais constitué de TBP à 30% (v/v) dans du TPH ("*Lavage uranium*") ;
- la désextraction de l'uranium(VI) de la phase solvant issue de la partition uranium/plutonium par une solution aqueuse nitrique ("*Désextraction uranium*") ; et
- la concentration de la phase aqueuse chargée en uranium(VI) et issue de la désextraction de l'uranium ("*Concentration uranium*").

Comme dans le premier cycle de purification du procédé PUREX illustré sur la figure 1, le neptunium initialement extrait à l'état d'oxydation (VI) est réduit à l'oxydation (IV) par le nitrate uraneux au cours de la partition uranium/plutonium.

Toutefois, à la différence du premier cycle de purification du procédé PUREX illustré sur la figure 1, où la totalité de la solution aqueuse concentrée en uranium(VI) est dirigée vers un deuxième cycle de purification de l'uranium destiné à séparer l'uranium(VI) du neptunium(IV) présents dans cette solution, dans l'exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention illustré sur la figure 3, une partie de la solution aqueuse concentrée en uranium(VI) est refluée vers l'extracteur dans lequel se déroule le "*Barrage plutonium*".

La solution aqueuse nitrique utilisée pour le "*Barrage plutonium*" est donc constituée par ce reflux concentré en uranium(VI), auquel sont ajoutés de l'acide nitrique, de préférence de molarité au plus égale à 2, et mieux encore, au plus égale à 1, ainsi que du nitrate uraneux, du nitrate d'hydrazinium, et accessoirement un complexant du neptunium(IV) tel que l'acide formique.

Le mélange intime de la solution aqueuse nitrique ainsi obtenue avec ladite phase solvant a pour effet d'enrichir cette dernière en uranium(VI) de sorte à ce qu'elle approche de la saturation, et cet enrichissement, combiné à la faible acidité qui règne dans l'extracteur, conduit le neptunium(IV) à passer en phase aqueuse.

Comme dans le premier cycle de purification du procédé PUREX illustré sur la figure 3, la phase aqueuse effluente du "*Barrage plutonium*", qui, en l'espèce, renferme à la fois du neptunium(IV) et du plutonium(III), est dirigée vers l'extracteur où se

déroule la "*Désextraction plutonium*" et dans lequel elle se charge en plutonium(III), puis elle est dirigée vers l'extracteur où se déroule le "*Lavage uranium*" et dans lequel elle est lavée par du solvant frais pour récupérer l'uranium(VI) susceptible d'avoir suivi le neptunium(IV) et le plutonium(III) lors de leur désextraction.

La phase solvant effluente du "*Barrage plutonium*" est, quant à elle, dirigée vers l'extracteur où se déroule la "*Désextraction uranium*" et dans lequel l'uranium(VI) est désextrait comme il l'est habituellement dans le premier cycle de purification du procédé PUREX illustré sur la figure 1.

On se réfère à présent vers la figure 4 qui représente un schéma de principe d'un deuxième exemple de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, qui, lui, est conçu pour permettre une désextraction du neptunium(IV) et des éventuelles traces de plutonium(IV) subsistant dans la phase solvant, entre la partition uranium/plutonium et la désextraction de l'uranium.

Dans cet exemple où l'on retrouve les opérations "*Extraction-lavage*", "*Désextraction plutonium*", "*Barrage plutonium*", "*Lavage uranium*" "*Désextraction uranium*" et "*Concentration uranium*" propres au procédé PUREX illustré sur la figure 1, une partie de la solution aqueuse concentrée en uranium(VI) est refluée dans un extracteur qui est spécialement dévolu à la désextraction du neptunium(IV) - laquelle est symbolisée par le bloc "*Désextraction neptunium*" sur la figure 4 - et qui est placé entre l'extracteur

dans lequel se déroule le "*Barrage plutonium*" et celui de la "*Désextraction uranium*".

L'extracteur dévolu à la "*Désextraction neptunium*" est donc alimenté en phase solvant par l'extracteur du "*Barrage plutonium*", laquelle contient de l'uranium(VI), du neptunium(IV) et d'éventuelles traces de plutonium(IV), et en phase aqueuse par le reflux concentré en uranium(VI), auquel est ajouté de l'acide nitrique, de préférence de molarité au plus égale à 2, et mieux encore, au plus égale à 1, et accessoirement un complexant du neptunium(IV) tel que l'acide formique.

Comme précédemment, le mélange intime de la solution aqueuse nitrique ainsi obtenue avec ladite phase solvant a pour effet d'enrichir cette dernière en uranium(VI) de sorte à ce qu'elle approche de la saturation, et cet enrichissement, combiné à la faible acidité qui règne dans l'extracteur, conduit le neptunium(IV) et les éventuelles traces de plutonium(IV) à passer en phase aqueuse.

La phase aqueuse effluente de la "*Désextraction neptunium*", qui, en l'espèce, renferme du neptunium(IV) et, le cas échéant, du plutonium(IV), est dirigée vers un extracteur dans lequel elle est lavée par du solvant frais, également constitué de TBP à 30% (v/v) dans du TPH, pour récupérer l'uranium(VI) susceptible d'avoir suivi le neptunium(IV) lors de sa désextraction – ce lavage étant symbolisé par un deuxième bloc "*Lavage uranium*" sur la figure 4 –, tandis que la phase solvant effluente de la "*Désextraction neptunium*" est dirigée vers l'extracteur

de la "*Désextraction uranium*" où l'uranium(VI) est désextrait comme il l'est habituellement dans le premier cycle de purification du procédé PUREX illustré sur la figure 1.

Quel que soit le mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, les Inventeurs considèrent qu'il est souhaitable et possible de régler les différents paramètres de fonctionnement de l'extracteur dans lequel est désextrait le neptunium(IV), et notamment les débits d'alimentation en phase solvant et en solution aqueuse concentrée en uranium(VI), de façon à amener la teneur en uranium(VI) de la phase solvant dans cet extracteur à une valeur, de préférence, de l'ordre de 90 à 105 g/L, la saturation en uranium(VI) étant atteinte à 114 g/L.

Ces paramètres peuvent aisément être déterminés et optimisés au moyen du logiciel PAREX (développé par le COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) qui dispose des coefficients de distribution à la fois de l'uranium(VI) et du neptunium(IV).

A titre d'exemple, une simulation a été réalisée à l'aide de ce logiciel pour le deuxième exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention illustré sur la figure 4. Dans cette simulation, aucune utilisation d'un quelconque complexant spécifique des degrés d'oxydation (IV) n'a été envisagée.

Les données d'entrée de cette simulation ont été les suivantes :

Flux de phase solvant sortant de l'extracteur "*Barrage plutonium*" :

Débit : 1746 L/heure

U(VI) : 75,5 g/L

HNO_3 : 0,017 mol/L

Np(IV) : 38 mg/L

Flux de phase aqueuse (dénommé "HNO_3" sur la figure 4) entrant dans l'extracteur "*Désextraction neptunium*" :

Débit : 70 L/heure

U(VI) : 0 g/L

HNO_3 : 0,1 mol/L

Np(IV) : 0 mg/L

Flux de phase aqueuse entrant dans l'extracteur "*Désextraction neptunium*" et provenant de l'extracteur "*Concentration uranium*" :

Débit : 200 L/heure

U(VI) : 400 g/L

HNO_3 : 0,5 mol/L

Np(IV) : < 1 mg/L

Flux de phase solvant (dénommé "*Solvant*" sur la figure 4) entrant dans l'extracteur "*Lavage uranium*" attenant à l'extracteur "*Désextraction neptunium*" :

Débit : 254 L/heure

TBP à 30%

HNO_3 : 0 mol/L

Pour ces données, et en choisissant une batterie de partition à 2 étages (dans le sens du flux

de la phase solvant), ont été obtenues les compositions de phase solvant et de phase aqueuse suivantes :

Phase solvant sortant de l'extracteur "*Désextraction neptunium*" :

Débit : 2026 L/heure

U(VI) : 105 g/L

HNO_3 : $3,5.10^{-3}$ mol/L

Np(IV) : 0,18 mg/L

Phase aqueuse sortant de l'extracteur "*Lavage uranium*" attenant à l'extracteur "*Désextraction neptunium*" :

Débit : 247 L/heure

U(VI) : 5 mg/L

HNO_3 : 0,5 mol/L

Np(IV) : 267 mg/L

Le facteur de décontamination de l'uranium en neptunium est donc de 180 et l'objectif de décontamination recherché est atteint.

REVENDICATIONS

1. Procédé de retraitement d'un combustible nucléaire usé, qui comprend successivement :

a) la séparation de l'uranium, du plutonium et des autres actinides, des produits de fission présents dans une solution aqueuse nitrique provenant de la dissolution du combustible dans de l'acide nitrique, cette séparation comprenant la co-extraction de l'uranium(VI), du plutonium(IV) et des autres actinides(IV) ou (VI) de ladite solution aqueuse par une phase solvant non miscible à l'eau et comprenant au moins un extractant dans un diluant organique, puis le lavage de la phase solvant par une solution aqueuse nitrique ;

b) la partition de l'uranium et du plutonium en deux flux distincts, cette partition comprenant la désextraction du plutonium(III) de la phase solvant par une solution aqueuse nitrique contenant un agent réducteur apte à réduire le plutonium(IV) à l'état d'oxydation (III) ;

c) la désextraction de l'uranium(VI) de la phase solvant par une solution aqueuse nitrique ;

d) la concentration en uranium(VI) de la solution aqueuse nitrique issue de l'étape c) ;

et qui est caractérisé en ce qu'une partie de la solution aqueuse concentrée en uranium(VI) obtenue à l'étape d) est utilisée pour désextraire de la phase solvant le ou les actinides présents à l'état d'oxydation (IV) dans cette phase, soit au cours de l'étape b), soit entre les étapes b) et c).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les actinides(IV) sont le neptunium(IV), le thorium(IV) et/ou le plutonium(IV).

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que, l'étape b) comprenant deux sous-étapes réalisées dans des extracteurs distincts, à savoir :

i) une première sous-étape consistant à désextraire la majeure partie du plutonium(III) de la phase solvant, et

ii) une deuxième sous-étape consistant à parfaire la désextraction du plutonium(III) de la phase solvant,

ladite partie de solution aqueuse concentrée en uranium(VI) est préférentiellement utilisée pour désextraire les actinides(IV) au cours de la sous-étape ii).

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite partie de solution aqueuse concentrée en uranium(VI) est introduite dans l'extracteur où se déroule la sous-étape ii) et où elle est additionnée d'acide nitrique, de l'agent réducteur apte à réduire le plutonium(IV) en plutonium(III) et d'un agent anti-nitreux.

5. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que ladite partie de solution aqueuse concentrée en uranium(VI) est utilisée

pour désextraire les actinides(IV) dans un extracteur spécifiquement dévolu à cette désextraction.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'étape b) comprenant deux sous-étapes réalisées dans des extracteurs distincts, à savoir :

i) une première sous-étape consistant à désextraire la majeure partie du plutonium(III) de la phase solvant, et

ii) une deuxième sous-étape consistant à parfaire la désextraction du plutonium(III) de la phase solvant,

ladite partie de solution aqueuse concentrée en uranium(VI) est introduite dans un extracteur qui est alimenté en phase solvant par l'extracteur où se déroule la sous-étape ii), et dans lequel elle est additionnée d'acide nitrique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la désextraction du ou des actinides(IV) de la phase solvant est obtenue en mélangeant cette dernière et ladite partie de solution concentrée en uranium(VI), puis en séparant ce mélange en une phase solvant et une phase aqueuse contenant le ou les actinides(IV) désextraits.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend, de plus, une étape consistant à soumettre la phase aqueuse contenant le ou

les actinides(IV) désextraits à un ou plusieurs lavages par une phase solvant non miscible à l'eau et comprenant un extractant de l'uranium(VI) dans un diluant organique.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'extractant et le diluant organique de ladite phase solvant sont identiques à ceux de la phase solvant utilisée à l'étape a).

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase solvant utilisée au cours de l'étape a) comprend du phosphate de tri-*n*-butyle comme extractant.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase solvant utilisée au cours de l'étape a) comprend du tétrapropylène hydrogéné comme diluant organique.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent réducteur apte à réduire le plutonium(IV) en plutonium(III) est le nitrate uraneux.

13. Procédé selon la revendication 4 ou la revendication 6, caractérisé en ce que ladite partie de solution aqueuse concentrée en uranium(VI) est de plus additionnée d'un ou plusieurs agents complexants des actinides(IV).

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'actinide(IV) que l'on cherche principalement à désextraire au cours de l'étape b) ou entre les étapes b) et c) est le neptunium.

15. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour retraiter un combustible nucléaire usé à base d'oxyde d'uranium, d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ou d'oxyde mixte d'uranium et de thorium.

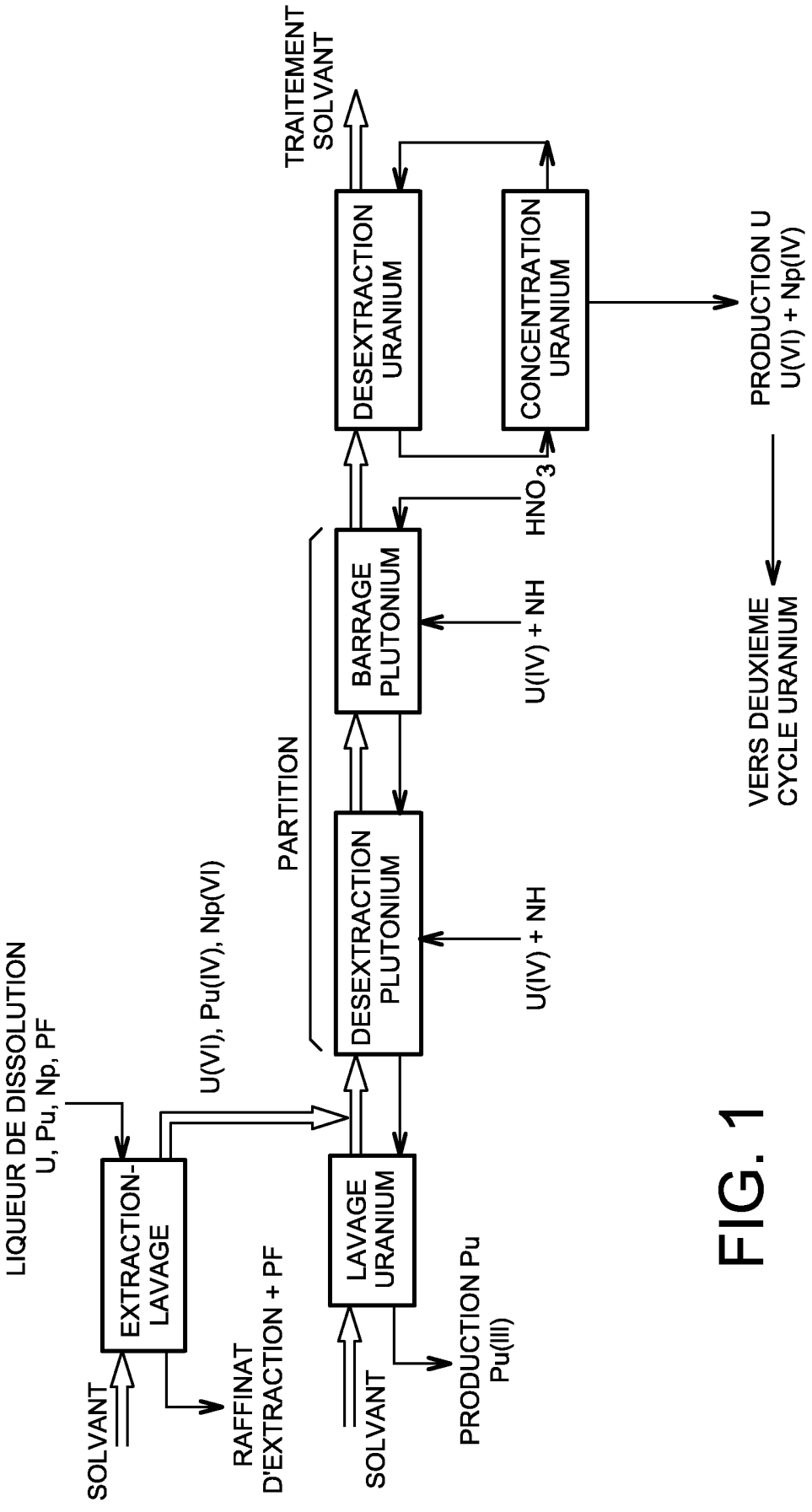

TRAITEMENT SOLVANT
DESEXTRACTION URANIUM
CONCENTRATION URANIUM
PRODUCTION U U(VI) + Np(IV)
HNO_3
BARRAGE PLUTONIUM
U(IV) + NH
VERS DEUXIEME CYCLE URANIUM
PARTITION
DESEXTRACTION PLUTONIUM
U(IV) + NH
U(VI), Pu(IV), Np(VI)
LIQUEUR DE DISSOLUTION U, Pu, Np, PF
EXTRACTION-LAVAGE
LAVAGE URANIUM
PRODUCTION Pu Pu(III)
SOLVANT
RAFFINAT D'EXTRACTION + PF
SOLVANT

FIG. 1

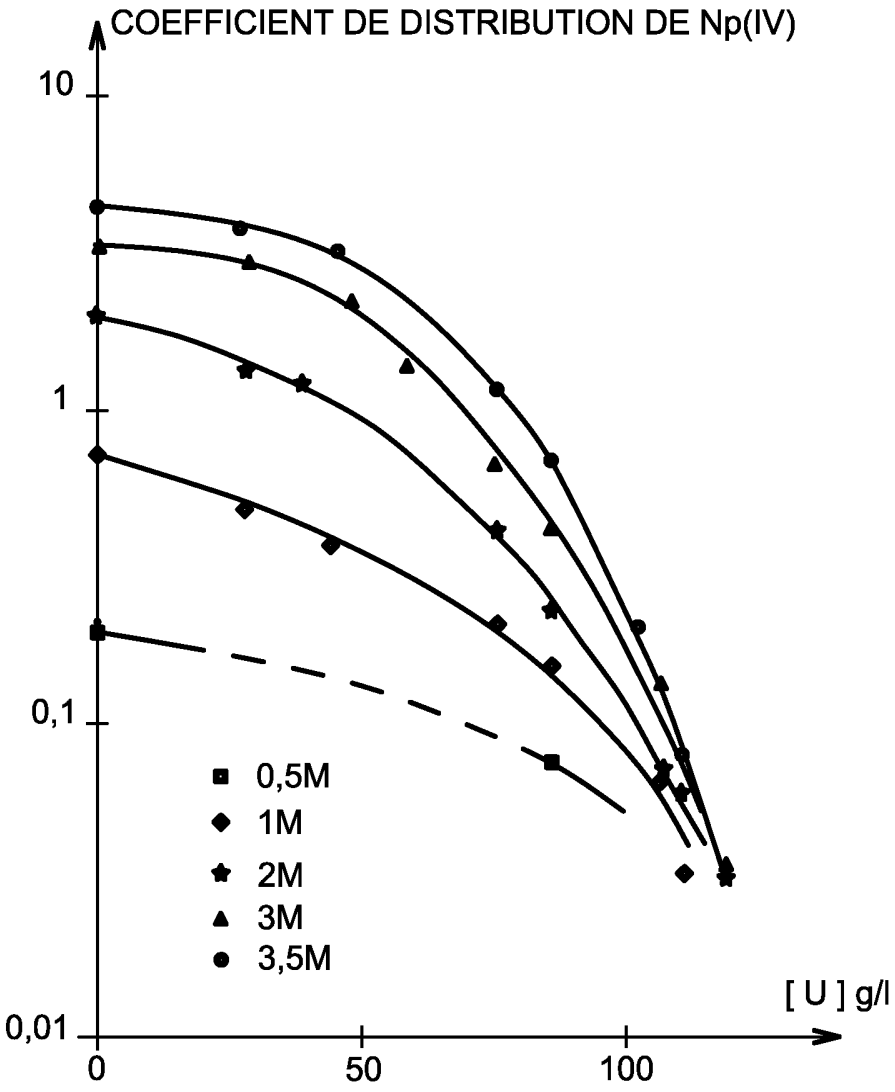

COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE Np(IV)
10
1
0,1
0,01
0
50
100
[U] g/l
0,5M
1M
2M
3M
3,5M

FIG. 2

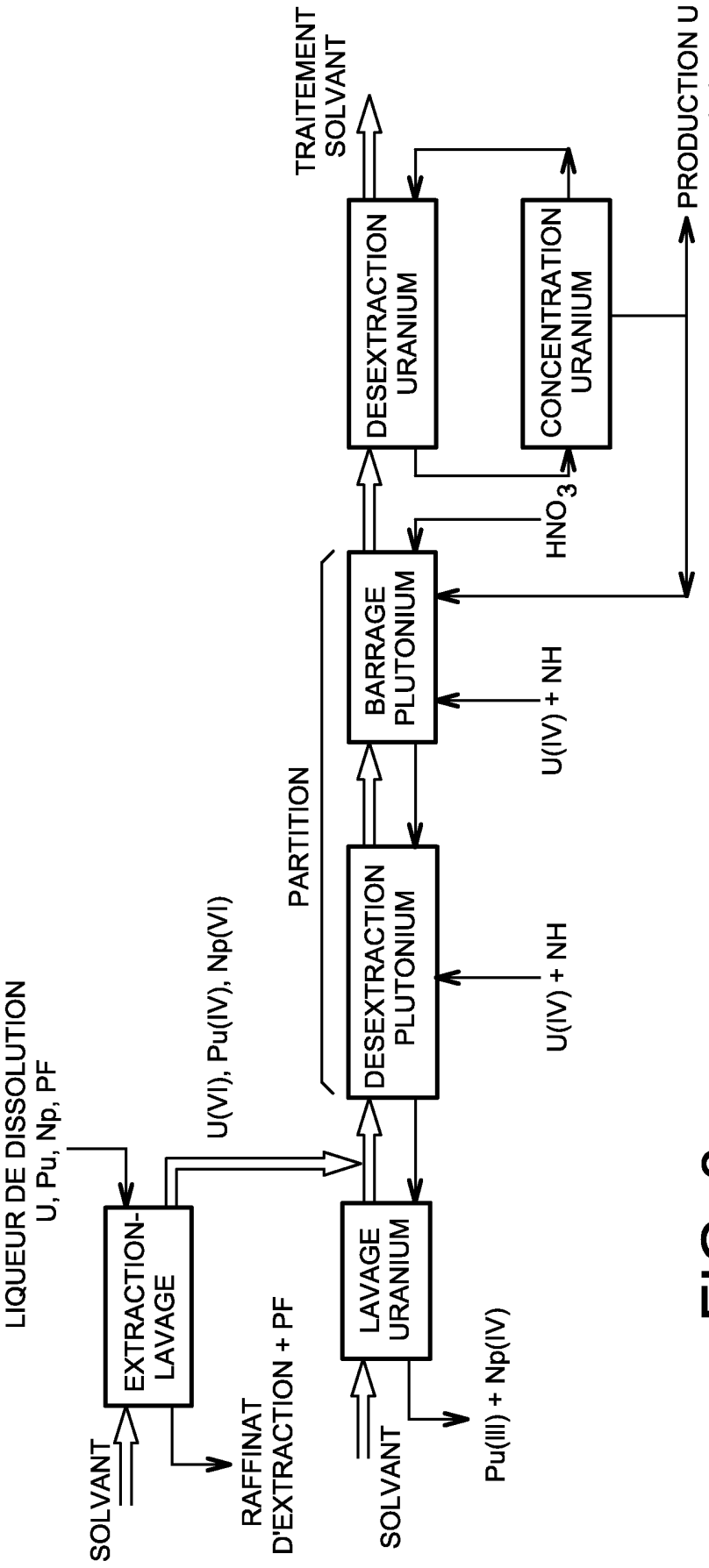

LIQUEUR DE DISSOLUTION
U, Pu, Np, PF
SOLVANT
EXTRACTION-
LAVAGE
RAFFINAT
D'EXTRACTION + PF
U(VI), Pu(IV), Np(VI)
PARTITION
LAVAGE
URANIUM
SOLVANT
Pu(III) + Np(IV)
DESEXTRACTION
PLUTONIUM
U(IV) + NH
BARRAGE
PLUTONIUM
U(IV) + NH
DESEXTRACTION
URANIUM
CONCENTRATION
URANIUM
HNO_3
TRAITEMENT
SOLVANT
PRODUCTION U
U(VI)

FIG. 3

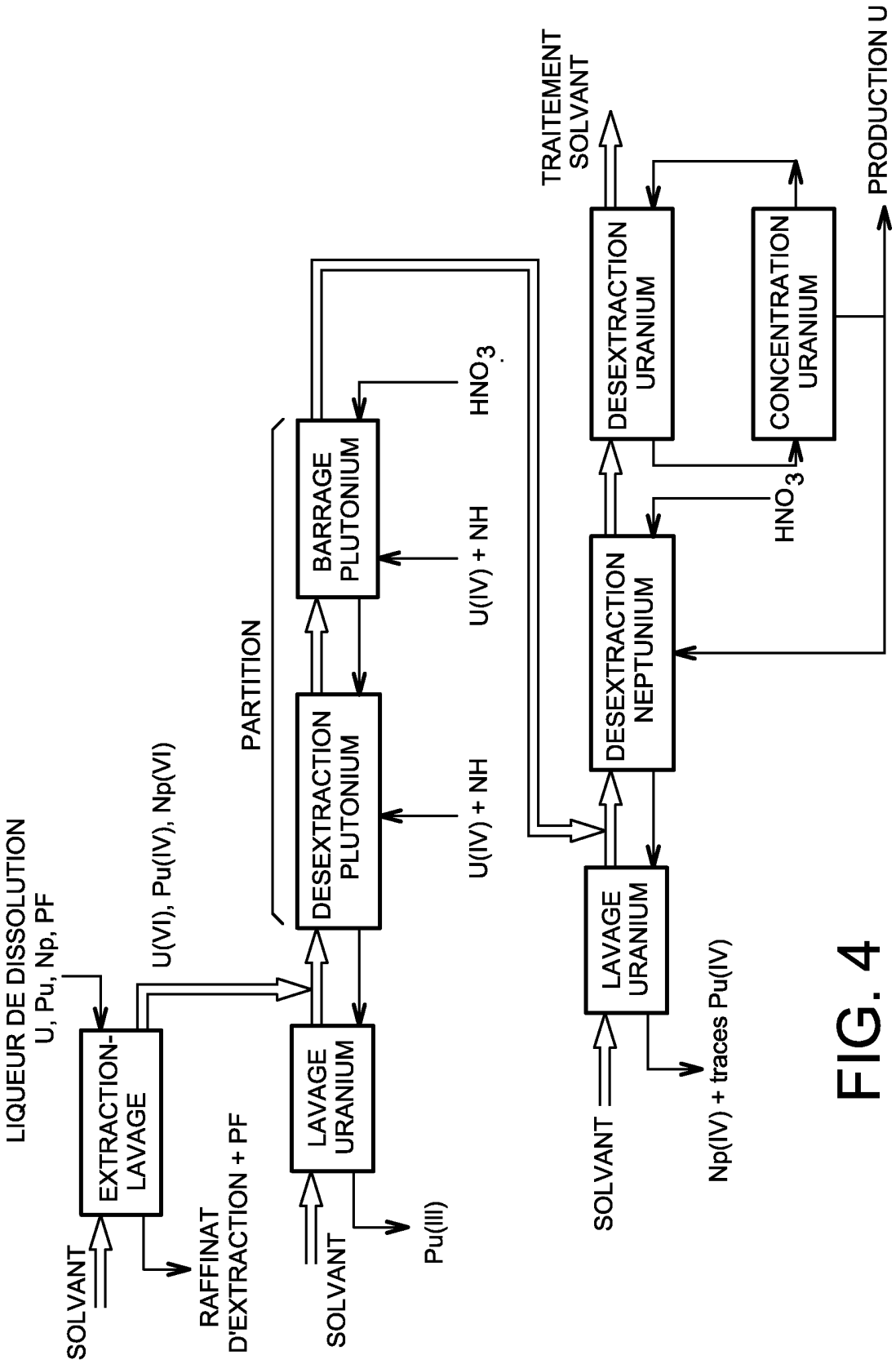

LIQUEUR DE DISSOLUTION
U, Pu, Np, PF
EXTRACTION-LAVAGE
SOLVANT
RAFFINAT D'EXTRACTION + PF
U(VI), Pu(IV), Np(VI)
LAVAGE URANIUM
SOLVANT
Pu(III)
PARTITION
DESEXTRACTION PLUTONIUM
BARRAGE PLUTONIUM
U(IV) + NH
U(IV) + NH
HNO3
DESEXTRACTION NEPTUNIUM
LAVAGE URANIUM
SOLVANT
Np(IV) + traces Pu(IV)
DESEXTRACTION URANIUM
CONCENTRATION URANIUM
HNO3
TRAITEMENT SOLVANT
PRODUCTION U U(VI)

FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2005/051146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G21C19/46

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)
C01G G21C B01D G21F

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.
X	US 4 131 527 A (FRIEDMAN ET AL) 26 December 1978 (1978-12-26) column 2, line 10 - column 6, line 46	1-15
X	US 4 787 979 A (KOLARIK ET AL) 29 November 1988 (1988-11-29) column 2, line 30 - column 5, line 57; figure 2	1-15
A	WO 99/23668 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC; GAUBERT, EMMANUEL, THOMAS; TOWLER, GAVIN, P) 14 May 1999 (1999-05-14) the whole document	1-15
A	WO 99/62824 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC; WALLWORK, ANDREW, LINDSAY) 9 December 1999 (1999-12-09) page 3, line 7 - page 8, line 3	1-15

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 April 2006	11/05/2006

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2005/051146

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4131527 A	26-12-1978	NONE	
US 4787979 A	29-11-1988	DE 3546128 A1	02-07-1987
		FR 2591910 A1	26-06-1987
		GB 2184956 A	08-07-1987
		JP 62168502 A	24-07-1987
WO 9923668 A	14-05-1999	NONE	
WO 9962824 A	09-12-1999	EP 1091908 A1	18-04-2001
		JP 2002516810 T	11-06-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2005/051146

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
G21C19/46

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)
C01G G21C B01D G21F

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 131 527 A (FRIEDMAN ET AL) 26 décembre 1978 (1978-12-26) colonne 2, ligne 10 - colonne 6, ligne 46	1-15
X	US 4 787 979 A (KOLARIK ET AL) 29 novembre 1988 (1988-11-29) colonne 2, ligne 30 - colonne 5, ligne 57; figure 2	1-15
A	WO 99/23668 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC; GAUBERT, EMMANUEL, THOMAS; TOWLER, GAVIN, P) 14 mai 1999 (1999-05-14) le document en entier	1-15
A	WO 99/62824 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC; WALLWORK, ANDREW, LINDSAY) 9 décembre 1999 (1999-12-09) page 3, ligne 7 - page 8, ligne 3	1-15

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 avril 2006	11/05/2006

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2005/051146

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4131527	A	26-12-1978	AUCUN		
US 4787979	A	29-11-1988	DE	3546128 A1	02-07-1987
			FR	2591910 A1	26-06-1987
			GB	2184956 A	08-07-1987
			JP	62168502 A	24-07-1987
WO 9923668	A	14-05-1999	AUCUN		
WO 9962824	A	09-12-1999	EP	1091908 A1	18-04-2001
			JP	2002516810 T	11-06-2002