

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88401175.0**

⑤① Int. Cl.⁴: **G 21 F 9/16**

㉔ Date de dépôt: **13.05.88**

③① Priorité: **15.05.87 FR 8706871**

④③ Date de publication de la demande:
07.12.88 Bulletin 88/49

⑧④ Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB IT LI

⑦① Demandeur: **SOCIETE GENERALE POUR LES
TECHNIQUES NOUVELLES S.G.N. Société anonyme dite:**
1, rue des Hérons Montigny-le-Bretonneux
F-78184 Saint-Quentin-en-Yvelines Cédex (FR)

⑦② Inventeur: **Magnin, Guy**
Résidence Daniel 68 rue du Petit Bois
F-78370 Plaisir (FR)

Magnin, Marie-Françoise
Résidence Daniel 68 rue du Petit Bois
F-78370 Plaisir (FR)

Aubert, Véronique
11 rue Tristan Bernard
F-78340 Les Clayes-sous-Bois (FR)

⑦④ Mandataire: **Combe, André et al**
CABINET BEAU DE LOMENIE 55, rue d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)

⑤④ **Procédé d'immobilisation de résines échangeuses d'ions radioactives par liant hydraulique.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé d'immobilisation de résines échangeuses d'ions radioactives par un liant hydraulique, notamment des résines boratées. Selon le procédé, les résines sont décantées puis mises en contact pendant 3 h au plus avec une solution éluante de 100 à 300 g/l en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à raison de 1 à 2 l/kg de résines décantées et que, au milieu de $\text{pH} \geq 9$ est ajouté un liant hydraulique à faible chaleur d'hydratation de façon à ce que le rapport Eau de la solution éluante/liant(en poids) soit compris entre 0,3 et 0,5 et que le taux d'incorporation résines décantées/enrobé (en poids) soit compris entre 3 et 10 %.

Description

Procédé d'immobilisation de résines échangeuses d'ions radioactives par un liant hydraulique.

L'invention concerne un procédé d'immobilisation de résines échangeuses d'ions (REI) radioactives, par un liant hydraulique.

Les REI radioactives à traiter proviennent essentiellement des réacteurs nucléaires dans lesquels elles sont utilisées pour purifier l'eau de divers circuits du réacteur et quelquefois l'eau des piscines de stockage des éléments combustibles irradiés. En particulier, dans les réacteurs à eau pressurisée PWR, des REI anioniques sont placées sur le circuit primaire dont l'eau est additionnée d'acide borique jouant le rôle de modérateur.

Les REI anioniques peuvent servir alors de "poumon de bore" pour maintenir dans le circuit la concentration en bore désirée.

Les exploitants de centrales estiment que les REI usées à traiter peuvent contenir en borates jusqu'à l'équivalent de 1000 g d'acide borique par kg de REI sèches.

Outre les borates, ces REI (cationiques, anioniques, lit mélangé) peuvent contenir les cations lithium, ammonium, fer, cobalt, chrome, nickel, césium et les anions hydroxyde, sulfate, phosphate, silicate, fluorure, chlorure, bicarbonate.

Des REI sont également employées dans les installations de retraitement des éléments combustibles irradiés pour la purification de l'eau des piscines de stockage et pour le traitement des liquides.

Les REI sont placées dans des colonnes ou des cartouches.

Actuellement, elles sont régénérées en place avant immobilisation. Elles contiennent alors essentiellement H^+ , OH^- et des cations métalliques actifs non élués.

Pour éviter la dissémination dans l'environnement des substances radioactives, on cherche à immobiliser les déchets les contenant dans une matrice résistante aux agents mécaniques, chimiques ... susceptibles de l'endommager lors du stockage de ces déchets.

Un moyen pour ce faire, consiste à mélanger lesdits déchets à un liant hydraulique qui, par sa prise suivie de durcissement, confère une certaine résistance mécanique au mélange et une certaine résistance aux attaques chimiques.

Les valeurs de ces résistances mécanique et chimique que doit atteindre le déchet immobilisé (encore appelé produit final ou enrobé) pour que son stockage assure une sécurité suffisante pour l'homme et l'environnement, sont fixées par des normes de sûreté nucléaire.

Celles-ci sont établies par les autorités nationales et peuvent par conséquent varier d'un pays à l'autre.

Les normes de sûreté françaises pour les déchets immobilisés dans un liant hydraulique sont parmi les plus contraignantes : peu de pays ont réussi à atteindre de telles normes avec des déchets contenant des REI. En France, depuis 1982, le traitement des REI par bétonnage a d'ailleurs été interrompu, les procédés utilisés ne conduisent pas

à des enrobés acceptables selon les critères de sûreté.

Le traitement des REI par un liant hydraulique pose en effet deux problèmes essentiels qu'on ne rencontre pas avec d'autres types de déchets nucléaires.

Le premier problème est celui de l'échange ionique entre les REI et le milieu contenant le liant hydraulique.

Les ions du milieu qui présentent pour les REI une affinité supérieure à celle qu'ont des ions contenus dans ces REI pour elles, se fixent sur les REI à la place des ions qu'elles contenaient, ces ions étant relargués dans le milieu. Il y a fixation d'ions et simultanément relargage d'autres ions. De sorte que le milieu s'appauvrit en ions du liant hydraulique (Ca^{++} et SO_4^{--} essentiellement) et par contre s'enrichit en ions provenant des installations nucléaires (cations métalliques actifs, phosphates, sulfates .. H^+ , OH^- et borates).

L'appauvrissement en ions du liant, notamment en Ca^{++} et SO_4^{--} , provoque une modification de la prise (retard, incontrôlabilité, prise incomplète). Par ailleurs, les ions amenés par les REI et relargués dans le milieu peuvent gêner la prise, le durcissement ou influencer la tenue dans le temps des déchets immobilisés.

- Zn^{++} a une action de retardateur ou même d'inhibiteur de prise ;

- Mg^{++} peut s'échanger avec Ca^{++} des hydrates de calcium, après la prise et donc modifie la tenue dans le temps du produit ;

- H^+ les réactions d'hydratation du liant ont lieu en milieu basique, un abaissement du pH à des valeurs acides, retarde la prise voir l'inhibe ;

- les phosphates ont également un effet retardateur sur la prise.

Les ions de loin les plus gênants sont les borates. Leur effet est connu sur les liants hydrauliques, et selon leur concentration dans le milieu ils retardent ou inhibent la prise, qu'ils soient sous forme libre ou associés à certains ions tels que le lithium pour former $Li_2B_4O_7$.

Les échanges ioniques peuvent se poursuivre après la prise, notamment lors des essais de lixiviation, entre le milieu lixiviant et les REI rendues accessibles dans l'enrobé par diverses causes (matrice perméable, mauvaise homogénéité, porosité importante ...). Les ions libérés peuvent générer des réactions nocives pour l'enrobé, c'est le cas par exemple des sulfates.

Le second type de difficulté rencontré dans le traitement des REI spécifiquement résulte de la migration d'eau des REI vers le milieu contenant le liant hydraulique. Les REI cèdent une fraction de leur eau selon le principe de l'équilibre entre l'eau des REI et l'eau du milieu. Les réactions d'hydratation du liant étant exothermiques, le départ d'eau se poursuit pendant la prise. A l'issue de la prise, les grains de REI partiellement déshydratés peuvent, si le produit final est mis au contact d'eau, reprendre de

l'eau.

C'est le phénomène bien connu de gonflement et de fissuration des enrobés immergés après prise et même durcissement : le gonflement dû à la reprise d'eau provoque la fissuration du matériau et peut se traduire par un délitage total de la matière.

A ces deux catégories de problème, des solutions industrielles doivent être apportées dans lesquelles :

1) le volume des enrobés à stocker à long terme doit être aussi réduit que possible pour minimiser les coûts des installations de stockage ;

2) la mise en oeuvre du procédé d'immobilisation doit être technologiquement faisable par des moyens aussi simples que possible, fiable et rapide ;

Dans le brevet FR-A-75 33 518 sont ajoutés des additifs ayant pour fonction d'empêcher la pénétration de l'eau dans les grains de REI. De telles substances additives forment une couche protectrice autour du grain de REI. Ce sont des composés organiques (ester organique, propionate de polyvinyle) ou minéraux (silicate alcalin).

Mais il n'est pas sûr que les ions borates contenus éventuellement dans les REI ne puissent pas passer dans le milieu aqueux. De plus, la mise en oeuvre et le coût rendent ce procédé peu intéressant.

Afin de limiter le transfert d'eau entre les REI et le liant lors de la prise, un autre brevet FR-A-80 21 524 préconise l'emploi de ciment de haut-fourneau dans des conditions précises et la saturation par l'eau des REI. Les conditions : Eau de gâchage/ciment (en poids) = 0,20 à 0,40 et taux d'incorporation = Résine sèche/Enrobé (en poids) \leq 15 % pour une REI en poudre et \leq 25 % pour une REI en grains. Précisons que l'eau de gâchage est l'eau ajoutée aux REI saturées d'eau pour assurer la prise du ciment.

Il n'est absolument pas tenu compte dans un tel procédé des échanges ioniques susceptibles d'intervenir entre le ciment et les REI. un tel procédé ne peut pas être appliqué aux REI boratées : les ions boratés relargués inhibent la prise du ciment dans les conditions ci-dessus.

Par ailleurs, la solidification par liant hydraulique des effluents boratés est connu par le brevet FR-A-85 04 222 qui décrit un procédé dans lequel avant l'ajout de ciment, les effluents boratés sont traités par de la chaux pour faire précipiter des borates de calcium de structure déterminés dans des conditions précises.

Une solution s'imposait alors pour traiter les REI boratées consistant à les éluer pour extraire des REI les ions boratés et les remettre en solution, puis à séparer les REI de la solution éluante, à rincer pour éliminer au mieux les traces de borates, et enfin à bétonner les REI d'un côté et les effluents boratés de l'autre suivant les procédés décrits plus haut.

L'élution des REI radioactives a déjà été employée avant la solidification pour bitumage ou par polymérisation d'une résine thermodurcissable.

Dans le brevet FR-A-76 24 624, la solution éluante est une solution de soude, ammoniacale, chaux chlorure d'aluminium, citrate, oxalate ou acétate de

sodium, ou bien une amine. Les REI obtenues sont décantées ou essorées puis mélangées à la résine thermodurcissable dont on provoque la polymérisation.

Un tel prétraitement permet d'éliminer les ions H^+ des REI cationiques, ces ions agissant sur l'accélérateur de réticulation ajouté à la résine thermodurcissable : les ions H^+ sont extraits des REI, mis en solution puis séparés des REI.

Dans le brevet EP-157 683 l'élution s'effectue avec une solution de sels de Ca^{++} , Be^{++} ou Sr^{++} (anions nitrates, formiates ou acétates), les REI sont séparées de la solution éluante, rincées, mises en suspension dans l'eau puis bitumées.

Le prétraitement a pour fonction de remplacer les ions H^+ , Na^+ , OH^- , Cl^- des REI par les ions de la solutions éluante plus volumineux qui modifient le réseau tridimensionnel des REI de façon à empêcher la pénétration de l'eau dans les enrobés bitumineux plongés dans le milieu de lixiviation. Ainsi le risque de gonflement est extrêmement réduit.

Selon ces procédés de traitement des REI employant une élution pour éliminer les ions gênants des REI - ces ions étant gênants ou bien par leur action sur le milieu solidifiant ou bien par leur aptitude à permettre la reprise d'eau par les REI- les REI sont séparées de la solution éluante avant d'être immobilisées.

La présente demande propose un procédé à l'échelle industrielle pour traiter les REI éventuellement chargées en borates par un liant hydraulique en une seule fois, sur le même lieu, au même moment et ce pour obtenir des enrobés répondant aux normes de sûreté en vigueur dans le pays.

Ledit procédé comporte une étape de prétraitement par élution suivie d'une étape de solidification par prise de liant hydraulique, les conditions de l'élution permettant d'obtenir de façon surprenante un milieu solidifiable, tel que obtenu, par un liant hydraulique bien qu'étant chargé en divers ions, en particulier en borates.

Plus précisément, l'objet de l'invention est un procédé d'immobilisation par un liant hydraulique de résines échangeuses d'ions (REI) radioactives pouvant contenir des borates dans une quantité pouvant aller jusqu'à l'équivalent de 1000 en g $H_3 BO_3$ /kg de REI sèche, caractérisé en ce que les REI sont décantées puis mises au contact pendant 3 h au plus, avec une solution éluante de 100 à 300 g/l en $Ca(NO_3)_2$ à raison de 1 à 2 l/kg REI décantées et que, au milieu de pH ≥ 9 est ajouté un liant hydraulique faible chaleur d'hydratation de façon à ce que le rapport Eau de la solution éluante/liant (en poids) soit compris entre 0,3 et 0,5 et que le taux d'incorporation $F = REI \text{ décantées/Enrobé (en poids)}$ soit compris entre 3 et 10 %.

Les résines échangeuses d'ions issues des installations nucléaires (cationiques, anioniques ou en lit mélangé) sont collectées, stockées puis envoyées à l'unité de traitement. On ne connaît donc pas, de façon précise, en général avant de la traiter, leur composition, la nature et la quantité des ions qu'elles contiennent.

De toute façon, il n'est pas facile d'indiquer une limite précise de la quantité de borates pouvant être

fixée puisque des molécules condensées peuvent se former et se fixer. On a estimé à 1000 g eq H_3BO_3 une quantité importante, une quantité moyenne serait de 500 g eq H_3BO_3 .

Les REI stockées sont sous forme de suspension. Selon le procédé objet de l'invention, les REI à traiter sont dans un premier temps laissées à décanter, le surnageant est ôté (pompage, ...). Les REI saturées en eau obtenues (dites 100 % décantées) sont alors pesées. Le poids de REI 100 % décantées introduites pour le traitement sera la référence à partir de laquelle seront calculées les quantités de matière ajoutées par la suite.

La mise en contact des REI avec la solution éluante a pour but :

- de fixer sur les REI les ions de la solution éluante, ions favorables à l'immobilisation par le liant hydraulique ;
- de mettre en solution les ions des REI parmi lesquels des ions gênants pour l'immobilisation par le liant hydraulique ;
- de faire précipiter dans la solution lesdits ions gênants sous forme de solides insolubles dans les conditions de l'immobilisation par le liant hydraulique.

La précipitation se combine à l'élution de telle sorte que l'efficacité de l'élution est nettement améliorée : les ions élués précipitant, leur concentration dans la solution diminuant, l'équilibre entre les borates dans les REI et les borates en solution est déplacé.

La solution éluante choisie est une solution aqueuse de nitrate de calcium faisant précipiter des borates de calcium.

L'effet favorable sur l'élution de la précipitation permet un temps rapide de contact : moins de 3 h, et de préférence 1 h.

Ce temps de contact a été déterminé, ainsi que la quantité d'équivalents -g cation ou anion et la quantité d'eau apportées par la solution éluante par kg de REI à partir de nombreux essais effectués par la demanderesse.

Il n'était en effet pas possible de choisir des valeurs de procédé ne connaissant ni la composition, ni la capacité d'échange théorique des REI de départ, ni leur teneur en borates.

Par ailleurs, le volume de solution éluante introduit pour cette élution a une influence directe sur l'étape suivante de traitement par le liant hydraulique, car tout le volume est conservé pour ce traitement.

En effet, le rapport Eau de la solution éluante (en poids)/liant (en poids) doit être compris dans des limites strictes.

De sorte que le poids du liant ajouté dépend du volume de la solution éluante, donc le poids de l'enrobé (liant + solution éluante + REI) en dépend également.

Or, il n'est pas possible d'augmenter inconsidérément le poids de l'enrobé, des problèmes de manutention et de stockage se posent.

Il fallait donc choisir la concentration et le volume de solution éluante de façon à ce que :

- l'élution soit efficace (précipitation effective et fixation) ;
- il n'y ait pas besoin de rajouter d'eau pour

respecter les rapports E/C et F ;

- le poids de l'enrobé final ne soit pas démesuré ;
- le volume de solution ne soit pas trop important pour que élution et traitement par le liant puissent avoir lieu dans le même appareil.

Simultanément, il fallait déterminer le temps de contact compatible avec les contraintes de procédé :

- élution et précipitation suffisantes pour que l'effet retardant sur la prise des borates ne soit plus sensible.

- les contraintes industrielles : temps de contact le plus court possible pour pouvoir produire le plus d'enrobés possible par jour.

Les expériences faites par la demanderesse montrent que l'optimum est atteint avec une solution aqueuse de $Ca(NO_3)_2$ contenant 100 à 300 g/l de nitrate de calcium à raison de 1 à 2 l/Kg de REI 100 % décantées et un temps de contact de 3 h au plus.

Il est bien évident que le temps de contact et la quantité d'ions amenés dépendent de la teneur en borates qui est inconnue en général.

Les valeurs préférées correspondent à des enrobés en accord avec les normes de sûreté françaises : concentration de la solution éluante = environ 200 g/l ; environ 1 l/kg REI 100 % décantées ; temps de contact de 1 h.

L'exploitant pourra choisir d'autres valeurs dans les plages données selon les normes qu'il aura à respecter : pour des normes moins contraignantes, il pourra avantageusement abaisser le temps de contact. Il est certain que plus le temps de contact se prolonge plus l'élution est importante donc les ions gênants sont bloqués dans la solution par précipitation.

Pour augmenter l'efficacité de l'élution, il est avantageusement ajouté en même temps que la solution éluante de la chaux (de préférence sous forme solide pour ne pas rajouter d'eau) à raison de moins de 200 g/kg de REI 100 % décantées.

L'élution a donc lieu selon un processus discontinu en une seule étape : aux REI 100 % décantées est ajoutée, sous agitation, la solution éluante. Avantageusement, la décantation, l'élution et le traitement par le liant hydraulique ont lieu dans le même appareil (un malaxeur-mélangeur).

C'est une caractéristique importante du procédé de traiter la totalité du mélange obtenu à l'issue de l'étape d'élution. En effet, ainsi que le montre l'art antérieur, lorsqu'il y a élution sur des REI, il y a ensuite séparation des REI de la solution.

Au mélange obtenu est donc ajouté sous agitation le liant hydraulique à faible chaleur d'hydratation, le milieu étant à un pH au moins égal à 9.

De préférence, il s'agit d'un ciment de laitier, qui présente de plus lorsqu'il est durci une faible porosité et une faible perméabilité. Les ciments de laitier contiennent des taux variables de clinker (le clinker étant responsable de l'exothermicité de la réaction d'hydratation), citons à titre d'exemple :

En France ciment : CLK > 80 % laitier, < 3 % additifs

CHF 40 à 75 % laitier, < 3 % additifs

CLC 20 à 45 % laitier, < 3% additifs, 20-45 % cendres.

Aux U.S.A. : Portland Blast furnace 25-65 % laitier
En R.F.A. : Eisenportland cement > 40 % laitier
Au Japon : Blast furnace cement type C 60-70 % laitier

Parmi ces ciments, ceux à forte proportion de laitier (> 60%) sont préférés. En France, le choix se portera sur le ciment CLK.

Avec le liant hydraulique, d'autres additifs peuvent être introduits tels que des charges, des plastifiants... La matrice finale dans laquelle sont immobilisées les REI, est à base de liant hydraulique mais peut contenir d'autres éléments en moindre quantité.

La quantité de liant ajoutée est telle que le rapport poids d'eau de la solution éluante/poids de liant soit compris entre 0,3 et 0,5 et de préférence 0,4 pour un taux d'incorporation des REI $F = \text{poids des REI décantées} / \text{poids de l'enrobé}$ compris entre 3 et 10 %.

Le poids de l'enrobé sera égal à la somme du poids de la solution éluante plus celui des REI 100 % décantées plus celui du liant.

Des exemples illustreront mieux l'invention.

Exemple 1

Soit un lot de REI boratées en suspension à traiter - Ni la composition de ce lot, ni le type exact de REI, ni leur contenu en borates ne sont connus pour le traitement.

En fait ces REI contiennent 350 g. éq H_3BO_3/kg REI sèches, ce sont des REI anioniques Amberlites IRN 78 LCL.

Le lot de REI est amené dans un malaxeur mélangeur construit par la société GUEDU, audit appareil est associé un dispositif de pesée. Après repos pendant lequel les REI décantent, la solution surnageante est pompée.

L'appareil est pesé, le poids des REI 100 % décantées est déterminé.

Aux 16,5 kg de REI 100 % décantées obtenus, 30 l de solution aqueuse de $Ca(NO_3)_2$ à 200 g/l est ajouté ainsi que 0,8 kg de chaux solide, le tout est agité 1 h.

75 kg de ciment CLK sont ensuite ajoutées sous agitation. L'ensemble est malaxé, déversé dans un conteneur selon les conditions habituelles du traitement des déchets par un liant hydraulique.

Le poids de l'enrobé obtenu est de 120 kg environ, ce qui représente un taux d'incorporation F' de 4 % en résines sèches, un rapport Eau totale/ciment = 0,5 (eau totale = eau de la solution saturante + eau de constitution des REI + eau interstitielle présente dans les REI 100 % décantées) et un facteur d'augmentation de volume f de 4,7.

Des carottages sont effectués dans cet enrobé et les échantillons prélevés sont testés en résistance mécanique.

La résistance mécanique à la compression est de plus de 100 bars à 7 jours, plus de 200 bars à 14 jours, et plus de 300 bars à 2 x 28 jours.

Exemple 2

Le même lot que précédemment est décanté, pesé (16,5 kg) et élué par 21,5 l d'une solution

aqueuse à 200 g/l de $Ca(NO_3)_2$ - 51 kg de ciment CLK sont ajoutés.

On a alors $F' = 8 \%$ (en résines sèches)
 $f = 3,5$

En contre-partie d'une meilleure incorporation on a un moindre durcissement puisque la résistance à la compression est de moins de 10 bars à 7 jours et de plus de 200 bars à 28 jours.

Ce procédé, nécessitant pour être mis en oeuvre un appareillage unique composé d'un malaxeur, applicable à toute REI utilisée en milieu nucléaire, apporte une simplification très importante au niveau industriel dans le bétonnage des REI radioactives.

Le procédé objet de l'invention présente donc plusieurs avantages essentiels pour une exploitation industrielle en milieu nucléaire.

Le premier est d'éviter les transferts de matériaux actifs : il suffit d'amener les déchets à traiter. Aucun soutirage, hors la coulée du produit final dans un conteneur, n'est nécessaire, ni des traitements parallèles d'effluents extraits.

Ceci parce que tout le traitement peut être effectué dans un seul appareil : le malaxeur.

Le second avantage est la simplicité de mise en oeuvre du procédé.

Une REI arrive, on ne connaît rien de son passé. Elle peut être immobilisée de façon à être acceptable selon les critères de sûreté. Il suffit de déterminer son poids à l'état décanté et se placer dans les plages de valeurs indiquées par le procédé objet de l'invention.

Par ailleurs, l'élution est une opération facile.

Toutes les opérations faciles, tous les appareillages simples sont recherchés en milieu nucléaire où le moindre problème soulève des difficultés quant à l'invention humaine (la manipulation manuelle sur place) et quant à la décontamination ou confinement des matières radioactives.

Un troisième avantage est de pouvoir traiter n'importe quelle REI provenant d'une installation nucléaire, qu'elle contienne ou non des borates et même en grande quantité. Il y a là encore une unicité dans le traitement.

Revendications

1. Procédé d'immobilisation par un liant hydraulique de résines échangeuses d'ions (REI) radioactives pouvant contenir des borates dans une quantité pouvant aller jusqu'à l'équivalent de 1000 g H_3BO_3/kg de REI sèche, caractérisé en ce que les REI sont décantées puis mises au contact pendant 3 h au plus avec une solution éluante de 100 à 300 g/l en $Ca(NO_3)_2$ à raison de 1 à 2 l/kg de REI décantées, et que, au milieu de $pH \geq 9$ est ajouté un liant hydraulique à faible chaleur d'hydratation de façon à ce que le rapport $E/C = \text{Eau de la solution éluante} / \text{Liant (en poids)}$ (E/C) soit compris entre 0,3 et 0,5 et que le taux d'incorporation $F = \text{REI décantées} / \text{Enrobé (en poids)}$ soit compris entre 3 % et 10 %.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que pour augmenter l'efficacité de l'élution et pour obtenir un $\text{pH} > 9$, de la chaux est ajoutée à la solution éluante à raison de 200 g/kg de REI 100 % décantées.

5

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le liant hydraulique est un ciment de laitier.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un ciment CLK.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

6



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 1175

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	DE-A-2 827 030 (ASEA) * Revendications 1,5 * ---	1,3	G 21 F 9/16
A	DE-A-2 603 116 (NUKEM) * Revendications 1,5 * ---	1,3	
A	EP-A-0 157 683 (C.E.A.) * Revendications 1,2 * ---	1	
A	FR-A-2 333 331 (GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			G 21 F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29-08-1988	Examineur NICOLAS H.J.F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	