

(19)



(11)

**EP 3 065 140 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**07.09.2016 Bulletin 2016/36**

(51) Int Cl.:  
**G21F 9/28 (2006.01) G21F 9/30 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **16158296.0**

(22) Date de dépôt: **02.03.2016**

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Etats d'extension désignés:  
**BA ME**  
Etats de validation désignés:  
**MA MD**

(30) Priorité: **05.03.2015 FR 1551877**

(71) Demandeur: **Commissariat à l'Énergie Atomique  
et aux Énergies Alternatives  
75015 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **LAMBERTIN, David  
84860 CADEROUSSE (FR)**  
• **GOETTMANN, Frédéric  
84350 COURTHEZON (FR)**  
• **FRIZON, Fabien  
30400 VILLENEUVE LES AVIGNON (FR)**  
• **BLACHERE, Adrien  
84320 ENTRAIGUES SUR SORGUES (FR)**

(74) Mandataire: **Brevalex  
56, Boulevard de l'Embouchure  
B.P. 27519  
31075 Toulouse Cedex 2 (FR)**

(54) **PROCÉDÉ DE DISSOLUTION D'UN MÉTAL ET MISE EN EUVRE POUR CONDITIONNER LEDIT MÉTAL DANS UN GÉOPOLYMÈRE**

(57) La présente invention concerne un procédé de préparation d'un milieu comprenant au moins un hydroxyde métallique consistant à mettre un métal à un degré d'oxydation de zéro en contact avec un milieu comprenant au moins un sel fondu du type hydroxyde, en présence d'un élément plus oxydant que ledit métal à un

degré d'oxydation de zéro, moyennant quoi un milieu comprenant au moins un hydroxyde métallique est obtenu. La présente invention concerne l'utilisation dudit milieu pour préparer une solution d'activation en vue du conditionnement dudit métal dans un géopolymère.

**EP 3 065 140 A1**

## Description

## DOMAINE TECHNIQUE

5 [0001] La présente invention appartient au domaine technique de l'élimination et du conditionnement des déchets tels que des déchets nucléaires métalliques contenant notamment un métal à un degré d'oxydation de zéro comme du magnésium métal.

[0002] La présente invention propose une méthode de stabilisation d'un métal à un degré d'oxydation de zéro éventuellement radioactif tel que du magnésium métal éventuellement radioactif par une étape d'oxydation dans un sel fondu  
10 comme un milieu hydroxyde. Le mélange ainsi obtenu peut être, par la suite, utilisé pour un conditionnement dans une matrice minérale du type géopolymère.

## ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

15 [0003] Les installations nucléaires de type UNGG pour « Uranium Naturel - Graphite - Gaz » sont basées sur des réacteurs à uranium naturel modérés au graphite et refroidis. Dans ces installations, la matière fissile mise en oeuvre est un uranium naturel sous forme métallique, alors que le matériau de gainage est en magnésium métallique se présentant notamment sous forme d'un alliage.

[0004] L'exploitation de ce type d'installations a été arrêtée en France et leur démantèlement est en cours. En Angle-  
20 terre, au contraire, ces installations ont connu un développement important sous le nom de MAGNOX (pour « MAGnesium Non OXidising ») en référence à l'alliage de magnésium utilisé dans ces dernières qui est un alliage de magnésium avec des métaux tels que l'aluminium, le zirconium et le manganèse. De même, en Russie, certains réacteurs nucléaires, qu'ils soient plutonigènes, expérimentaux ou de recherche, ont utilisé des combustibles avec des gaines à base de magnésium.

25 [0005] Aussi bien le démantèlement que l'exploitation de telles installations produisent des déchets métalliques réactifs contenant du magnésium métallique (ou magnésium métal). Plusieurs procédés pour permettre le conditionnement de ces déchets ont été envisagés. A noter que tous ces procédés ont été exclusivement développés en milieux aqueux.

[0006] Ainsi, en Angleterre, un procédé de dissolution carbonique a été développé par le Central Electricity Generating Board. La solubilité du magnésium dépendant de la température et du pH de la solution, le procédé de dissolution  
30 carbonique consiste donc à mettre le magnésium sous eau et à injecter du dioxyde de carbone dans la solution produisant ainsi de l'acide carbonique [1]. La solution résultante qui contient du bicarbonate de magnésium ( $Mg(HCO_3)_2$ ) est ensuite filtrée en deux étapes et rejetée à la mer.

[0007] Le procédé de dissolution carbonique est toutefois un processus lent qui génère des effluents peu riches en magnésium et donc un volume important d'effluents. En outre, la dissolution de l'hydroxyde de magnésium et du carbonate  
35 de magnésium est très limitée.

[0008] La dissolution du magnésium métal dans les acides forts comme l'acide sulfurique a également été envisagée. Il s'agit cependant d'une réaction violente en termes de dégagement de chaleur et d'hydrogène. Un tel dégagement peut être dommageable pour la stabilité des équipements et entraîner des risques d'accident lors du procédé de dissolution.

40 [0009] La demande de brevet GB 2 437 864 [2] vise à résoudre les inconvénients du procédé de dissolution carbonique du magnésium métal et du procédé de dissolution du magnésium métal dans les acides forts. Ainsi, la solution alternative proposée par ce brevet est une dissolution par du bisulfate de magnésium ou de sodium. Dans le cas du bisulfate de magnésium, le procédé revendiqué est le suivant :

45 (i) obtention du premier chargement de bisulfate de magnésium à partir de sulfate de magnésium et d'acide sulfurique dilué selon l'équation (I)



50 (ii) dissolution de l'alliage Magnox par le bisulfate selon l'équation (II)



(iii) rejet de la moitié du sulfate de magnésium obtenu à la mer et  
55 (iv) récupération de l'autre moitié du sulfate de magnésium pour conversion en bisulfate de magnésium à l'aide d'acide sulfurique dilué (étape (i) ci-dessus).

[0010] En Russie, l'usine de retraitement Mayak a publié la demande de brevet RU 2 316 387 [3] décrivant une

dissolution en deux étapes des éléments combustibles métalliques avec gaines en alliage magnésium/aluminium :

- première étape : dissolution du magnésium dans une solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) (8 à 12 mol/L) à une température inférieure à 30°C. En effet, les études de Mayak ont montré que la vitesse de dissolution du magnésium est proportionnelle à la concentration d'acide et qu'elle décroît fortement avec une élévation de la température de la solution, de plus le dégagement d'hydrogène augmente lui aussi avec la température ;
- seconde étape : une fois le magnésium dissous, la solution d'acide nitrique est chauffée jusqu'à ébullition pour dissoudre le combustible métallique.

**[0011]** Au vu de cet art antérieur, les inventeurs se sont fixé pour but de proposer un procédé pour la stabilisation du magnésium métal qui évite voire empêche les inconvénients des procédés de l'art antérieur. Plus particulièrement, les inventeurs se sont fixé pour but de proposer un procédé pour la stabilisation du magnésium métal ne générant que peu voire aucun effluent liquide, présentant des risques moindres pour les équipements et le personnel en charge de cette stabilisation et susceptible d'être mis en oeuvre dans des installations compactes et avec des cinétiques rapides.

## EXPOSÉ DE L'INVENTION

**[0012]** La présente invention permet de résoudre les problèmes techniques des procédés de stabilisation du magnésium métal et d'atteindre les buts fixés par les inventeurs.

**[0013]** En effet, par leurs travaux, les inventeurs ont montré qu'il était pertinent de combiner, en vue de la stabilisation du magnésium métal, un procédé pyrochimique présentant des cinétiques de réaction très rapides et une compacité des installations avec un procédé de cimentation particulier et ce, en portant une attention particulière pour obtenir une compatibilité maximale entre les deux procédés.

**[0014]** La combinaison de ces deux procédés permet qu'aucun effluent et notamment qu'aucun effluent contenant du magnésium ne soit généré puisque le déchet solide obtenu suite au procédé pyrochimique est utilisé, en totalité, pour préparer la solution d'activation et donc pour l'immobilisation ultérieure dans le géopolymère.

**[0015]** De plus, la présente invention est remarquable car, à partir de résultats obtenus pour la stabilisation du magnésium métal, elle est généralisable à de nombreux autres métaux. En effet, d'une part, le milieu utilisé lors du procédé pyrochimique est un milieu oxydant permettant de traiter de nombreux métaux plus réducteurs que ledit milieu. D'autre part, comme le métal à stabiliser dissous après le procédé pyrochimique peut ne pas être obligatoirement inséré dans la structure du matériau de conditionnement i.e. dans la structure du géopolymère, ce conditionnement peut être réalisé sur de nombreux métaux.

**[0016]** Aussi, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un milieu comprenant au moins un hydroxyde métallique consistant à mettre un métal à un degré d'oxydation de zéro en contact avec un milieu comprenant au moins un sel fondu du type hydroxyde, en présence d'un élément plus oxydant que ledit métal à un degré d'oxydation de zéro, moyennant quoi un milieu comprenant au moins un hydroxyde métallique est obtenu.

**[0017]** Ce procédé est également défini dans la présente sous l'appellation de procédé pyrochimique. De même, ce procédé peut être défini comme un procédé de dissolution ou de solubilisation d'un métal à un degré d'oxydation de zéro.

**[0018]** Comme précédemment expliqué, différents métaux à un degré d'oxydation de zéro sont utilisables dans le cadre du procédé selon la présente invention. Cependant, ce métal à un degré d'oxydation de zéro appartient typiquement aux éléments que l'on souhaite stabiliser et conditionner, notamment dans le cadre de l'élimination et du traitement des déchets nucléaires métalliques.

**[0019]** Avantageusement, le métal à un degré d'oxydation de zéro est choisi dans le groupe constitué par le magnésium métal, l'aluminium métal, un actinide métal, un de leurs alliages ou un de leurs mélanges.

**[0020]** Plus particulièrement, le métal à un degré d'oxydation de zéro est choisi dans le groupe constitué par le magnésium métal, l'aluminium métal, l'uranium métal, le neptunium métal, l'actinium métal, le thorium métal, le plutonium métal, l'américium métal, le curium métal, un de leurs alliages ou un de leurs mélanges.

**[0021]** Par « alliage », on entend aussi bien un alliage de deux métaux différents cités dans l'une quelconque des listes ci-dessus qu'un alliage d'un métal cité dans l'une quelconque des listes ci-dessus avec un métal non présent dans ces listes.

**[0022]** Par « mélange », on entend un mélange d'au moins deux métaux différents cités dans l'une quelconque des listes ci-dessus.

**[0023]** Dans un mode de réalisation particulier, le métal à un degré d'oxydation de zéro est du magnésium métal se présentant soit sous forme de magnésium métal pur, soit sous forme d'un alliage de magnésium métal.

**[0024]** Un alliage de magnésium métal est plus particulièrement choisi dans le groupe constitué par le magnésium/aluminium, le magnésium/zirconium et le magnésium/manganèse. Dans ces alliages, la quantité de magnésium est supérieure à 80%, à 90% et à 95% exprimée en masse par rapport à la masse totale de l'alliage. Les alliages magnésium/zirconium et magnésium/manganèse issus des filières UNGG sont, plus particulièrement, utilisés dans le cadre de la

présente invention, l'alliage magnésium/aluminium étant issu de la filière MAGNOX.

**[0025]** Les expressions « magnésium métal » et « magnésium métallique » sont équivalentes et peuvent être utilisées de façon interchangeable. Il en est de même pour tous les autres métaux cités dans les listes ci-dessus.

**[0026]** Le métal à un degré d'oxydation de zéro et notamment le magnésium métal sont avantageusement contenus dans un déchet technologique en provenance d'un atelier de démantèlement d'une installation de type UNGG ou d'un atelier de démantèlement, d'exploitation, de maintien ou d'entretien d'une installation de type MAGNOX.

**[0027]** Lors de la mise en contact avec le milieu comprenant au moins un sel fondu de type hydroxyde, le métal à un degré d'oxydation de zéro se présente sous forme solide du type poudres, fines, dépôt, fragment ou morceau. Ce dernier peut présenter une taille et une forme très variables. Avantageusement, la taille maximale que peut présenter un fragment ou morceau de métal à un degré d'oxydation de zéro est comprise entre 0,1 cm et 150 cm, notamment entre 1 cm et 100 cm et, en particulier, entre 2 cm et 50 cm.

**[0028]** Par « milieu comprenant au moins un sel fondu du type hydroxyde », on entend un liquide anhydre résultant de la fusion d'au moins un sel du type hydroxyde.

**[0029]** Le milieu comprenant au moins un sel fondu du type hydroxyde mis en oeuvre dans le procédé selon la présente invention est uniquement constitué d'un sel fondu du type hydroxyde comme, par exemple, de l'hydroxyde de potassium (KOH), de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou de l'hydroxyde de plomb (Pb(OH)<sub>2</sub>).

**[0030]** En variante, le milieu comprenant au moins un sel fondu du type hydroxyde mis en oeuvre dans le procédé selon la présente invention peut être un mélange eutectique. Par « mélange eutectique », on entend un mélange d'au moins deux produits dans des proportions définies possédant des caractéristiques physico-chimiques essentiellement identiques à celles d'un produit seul ou « corps pur ».

**[0031]** Un tel mélange eutectique peut être binaire et donc être constitué d'un mélange de deux produits mais peut aussi comporter plus de deux produits. A noter qu'il peut être avantageux d'utiliser un tel mélange eutectique pour obtenir une température de fusion inférieure à la température de fusion d'au moins un des produits présents dans le mélange et utilisé seul.

**[0032]** Un mélange eutectique susceptible d'être mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention peut comprendre au moins deux sels fondus de type hydroxyde différents. A titre d'exemple particulier, un tel mélange eutectique peut être un mélange d'hydroxyde de potassium (KOH) et d'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)<sub>2</sub>), notamment un mélange le KOH + Mg(OH)<sub>2</sub> avec le KOH présent en un pourcentage massique de 65 à 95%, avantageusement de 70 à 90% et le Mg(OH)<sub>2</sub> présent en un pourcentage massique de 5 à 35%, avantageusement de 10 à 30%, les pourcentages massiques étant exprimés par rapport à la masse totale du mélange. Un exemple plus particulier de mélanges d'hydroxydes utilisables dans le cadre de la présente invention est un mélange de KOH à 80% massique et de Mg(OH)<sub>2</sub> à 20% massique, les pourcentages massiques étant exprimés par rapport à la masse totale du mélange.

**[0033]** De façon alternative, un mélange eutectique susceptible d'être mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention peut comprendre au moins un sel fondu de type hydroxyde et au moins un autre sel fondu différent d'un hydroxyde et notamment tel qu'un sel fondu du type chlorure, fluorure, nitrate ou carbonate. Avantageusement, dans cette variante, il convient que le mélange obtenu reste compatible avec une utilisation ultérieure pour préparer une matrice d'immobilisation. Par des tests de routine, l'homme du métier saura déterminer le pourcentage massique de sel de type hydroxyde et celui de sel différent d'un hydroxyde adaptés pour garantir une telle compatibilité.

**[0034]** La mise en contact du métal à un degré d'oxydation de zéro avec le milieu comprenant au moins un sel fondu de type hydroxyde se fait en présence d'un élément plus oxydant que ledit métal à un degré d'oxydation de zéro. En effet, au cours du procédé selon l'invention, le métal à un degré d'oxydation de zéro est oxydé et transformé en un métal présentant un degré d'oxydation supérieur à zéro et typiquement un degré d'oxydation de 1, de 2, de 3 ou de 4. Suite à cette oxydation, le métal présentant un degré d'oxydation supérieur à zéro se présente donc sous forme ionique dans le milieu comprenant au moins un sel fondu de type hydroxyde et est capable de former un sel de type hydroxyde métallique avec les ions hydroxyde présents dans ledit milieu.

**[0035]** Tout élément plus oxydant que ledit métal à un degré d'oxydation de zéro est utilisable dans le cadre de la présente invention. L'homme du métier peut trouver à partir d'ouvrages de référence un tel élément, une fois le métal à un degré d'oxydation de zéro connu. Il est également facile, pour l'homme du métier, de déterminer et d'identifier par des tests de routine un élément plus oxydant qu'un métal à un degré d'oxydation de zéro, une fois ce dernier connu.

**[0036]** Dans un 1<sup>er</sup> mode de réalisation, l'élément plus oxydant que ledit métal à un degré d'oxydation de zéro est de l'eau.

**[0037]** Cette eau peut se présenter sous forme d'un gaz neutre humide. Par « gaz neutre humide », on entend un gaz neutre ou inerte, i.e. un gaz ne réagissant pas avec les différents composés avec lesquels il est en contact, chargé en vapeur d'eau.

**[0038]** Le gaz neutre peut être un gaz rare, i.e. un gaz constitué d'un élément choisi parmi l'hélium, le néon, l'argon, le krypton, le xénon, le radon et un de leur mélange. Lorsque le gaz neutre est un gaz rare, ce dernier est avantageusement de l'argon. Les gaz rares sont particulièrement avantageux, en ce sens qu'ils ne se dissolvent pas dans le milieu comprenant au moins un sel fondu de type hydroxyde, et n'apportent, de ce fait, pas de nouveaux éléments dans ce

milieu, ce qui n'entraîne pas d'augmentation de volume de ce milieu. Il s'entend qu'au sens de l'invention, ce gaz rare est chargé en vapeur d'eau. Le gaz neutre chargé en vapeur d'eau peut être également de l'azote chargé en vapeur d'eau.

**[0039]** L'homme du métier choisira, de manière appropriée, la teneur en vapeur d'eau contenue dans le gaz neutre ainsi que le débit avec lequel il est mis en contact avec le milieu comprenant au moins un sel fondu de type hydroxyde, de sorte à induire l'oxydation du métal à un degré d'oxydation de zéro et, à partir de ce métal oxydé, la formation d'hydroxyde métallique.

**[0040]** En variante, l'eau utilisée comme élément plus oxydant que le métal à un degré d'oxydation de zéro peut être ajoutée au milieu contenant au moins un sel fondu de type hydroxyde. Cette variante peut être mise en oeuvre en utilisant au moins un des sels utilisés pour préparer le milieu comprenant au moins un sel fondu de type hydroxyde, sous forme d'un sel hydraté et/ou en ajoutant de l'eau au milieu comprenant au moins un sel fondu de type hydroxyde, une fois ce dernier préparé. Cette eau peut aussi bien être de l'eau du robinet, de l'eau désionisée, de l'eau distillée que de l'eau ultra-pure (18,2 M $\Omega$ ).

**[0041]** Dans ce cas également, l'homme du métier choisira, de manière appropriée, la quantité de sel(s) hydraté(s) et/ou la quantité d'eau à utiliser dans le milieu comprenant au moins un sel fondu de type hydroxyde, de sorte à induire l'oxydation du métal à un degré d'oxydation de zéro et, à partir de ce métal oxydé, la formation d'hydroxyde métallique.

**[0042]** Dans un 2<sup>nd</sup> mode de réalisation, l'élément plus oxydant que ledit métal à un degré d'oxydation de zéro est un cation métallique plus oxydant que le métal à un degré d'oxydation de zéro, ledit cation métallique étant présent dans le milieu comprenant au moins un sel fondu de type hydroxyde. Il est clair que les notions de « plus oxydant » s'entendent un élément ou un cation métallique appartenant à un couple redox plus oxydant que le couple redox formé par le métal à un degré d'oxydation de zéro et son cation correspondant.

**[0043]** A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs, lorsque le métal à un degré d'oxydation de zéro est du magnésium métallique, le cation métallique peut être du Zn<sup>2+</sup>, du Fe<sup>2+</sup>, du Pb<sup>2+</sup> ou du Cu<sup>2+</sup>. Ce cation métallique peut être présent dans le milieu sous forme d'un sel fondu d'hydroxyde, de chlorure, de fluorure, de nitrate ou de carbonate.

**[0044]** L'homme du métier choisira, de manière appropriée, la quantité de cation métallique à utiliser dans le milieu comprenant au moins un sel fondu de type hydroxyde, de sorte à induire l'oxydation du métal à un degré d'oxydation de zéro et, à partir de ce métal oxydé, la formation d'hydroxyde métallique.

**[0045]** Le procédé pyrochimique est mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention à pression atmosphérique (i.e. à 1013 hPa) et à une température modérée. Par « température modérée », on entend une température comprise entre 100°C et à 400°C, et notamment entre 150°C et 350°C.

**[0046]** La température est choisie de façon à ce que le ou les sel(s) présent(s) dans le milieu réactionnel se présentent sous forme de sel(s) fondu(s). Ainsi, l'homme du métier saura déterminer la température de réaction la mieux adaptée en fonction du ou des sel(s) présent(s) dans ce milieu.

**[0047]** Dans le cadre de la présente invention, le procédé pyrochimique est mis en oeuvre pour une durée suffisante pour obtenir une complète dissolution du métal à un degré d'oxydation de zéro dans le milieu comprenant au moins un sel fondu de type hydroxyde. Cette durée est donc fonction de la taille des poudres, des fines, du dépôt, du fragment ou du morceau du métal à un degré d'oxydation de zéro. Elle peut être déterminée de façon macroscopique en suivant la disparition desdits poudres, fines, dépôt, fragment est morceau dans ledit milieu. En variante, cette durée peut être extrapolée par des tests de routine tels que présentés dans l'exemple 1 ci-après et utilisés pour déterminer la vitesse de corrosion dudit métal à un degré d'oxydation de zéro dans ledit milieu réactionnel.

**[0048]** Il est évident que le milieu obtenu suite au procédé pyrochimique selon l'invention peut comprendre outre un sel du type hydroxyde métallique (i.e. hydroxyde du cation correspondant au métal à un degré d'oxydation de zéro), un ou plusieurs autre(s) élément(s) tel(s) qu'un sel fondu du type hydroxyde initialement présent dans ledit milieu et éventuellement un sel fondu du type chlorure, fluorure, nitrate ou carbonate.

**[0049]** La présente invention concerne également un procédé de conditionnement d'un métal à un degré d'oxydation de zéro, comprenant les étapes consistant à :

- a) préparer un milieu comprenant au moins un sel du type hydroxyde dudit métal selon un procédé tel que précédemment défini ;
- b) refroidir le milieu obtenu suite à l'étape (a) ;
- c) mettre le milieu refroidi obtenu suite à l'étape (b) en présence d'eau moyennant quoi une solution alcaline est obtenue ;
- d) ajouter à la solution alcaline obtenue à l'étape (c) au moins une source alumino-silicatée,
- e) soumettre le mélange obtenu à l'étape (d) à des conditions permettant le durcissement d'un géopolymère.

**[0050]** Comme déjà évoqué, le procédé de conditionnement d'un métal présentant un degré d'oxydation de zéro implique l'utilisation d'un procédé pyrochimique tel que précédemment défini pour préparer un milieu comprenant au moins un sel du type hydroxyde métallique i.e. hydroxyde du métal se présentant sous forme oxydée et utilisation de ce milieu pour préparer une solution d'activation telle que définie dans le domaine des géopolymères.

**[0051]** Par « géopolymère » ou « matrice géopolymère », on entend dans le cadre de la présente invention un matériau solide et poreux à l'état sec, obtenu suite au durcissement d'un mélange contenant des matériaux finement broyés (i.e. la source aluminosilicatée) et une solution saline (i.e. la solution d'activation), ledit mélange plastique étant capable de faire prise et de durcir au cours du temps. Ce mélange peut également être désigné sous les termes « mélange géopolymérique » ou « composition géopolymérique ». Le durcissement du géopolymère est le résultat de la dissolution/polycondensation des matériaux finement broyés du mélange géopolymérique dans une solution saline telle qu'une solution saline de fort pH (i.e. la solution d'activation).

**[0052]** Plus particulièrement, un géopolymère ou matrice géopolymère est un polymère inorganique aluminosilicaté amorphe. Ledit polymère est obtenu à partir d'un matériau réactif contenant essentiellement de la silice et de l'aluminium (i.e. la source aluminosilicatée), activé par une solution fortement alcaline, le rapport massique solide/solution dans la formulation étant faible. La structure d'un géopolymère est composée d'un réseau Si-O-Al formé de tétraèdres de silicates ( $\text{SiO}_4$ ) et d'aluminates ( $\text{AlO}_4$ ) liés en leurs sommets par partage d'atomes d'oxygène. Au sein de ce réseau, se trouve(nt) un ou plusieurs cation(s) compensateur(s) de charge également appelé(s) cation(s) de compensation qui permettent de compenser la charge négative du complexe  $\text{AlO}_4^-$ . Ledit ou lesdits cation(s) de compensation est(sont) avantageusement choisi(s) dans le groupe constitué par les métaux alcalins tels que le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K), le rubidium (Rb) et le césium (Cs), les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le strontium (Sr) et le barium (Ba) et leurs mélanges.

**[0053]** Ainsi, dans le cadre du procédé de conditionnement selon la présente invention, l'étape (a) correspond à un procédé pyrochimique tel que précédemment défini. De fait, tout ce qui a été précédemment décrit pour ce procédé s'applique à l'étape (a) du procédé de conditionnement.

**[0054]** L'étape (b) consiste à ramener le milieu comprenant au moins un sel du type hydroxyde métallique à la température ambiante (i.e. à une température comprise entre  $23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ). Comme précédemment décrit, la température du milieu suite à l'étape (a) est avantageusement comprise entre  $100^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ , et notamment entre  $150^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$ . Ce refroidissement entraîne une solidification, ainsi le milieu refroidi obtenu suite à l'étape (b) est un milieu solide.

**[0055]** Dans le cadre de l'étape (c) du procédé de conditionnement selon la présente invention, une solution alcaline et notamment une solution fortement alcaline i.e. une solution saline à fort pH est préparée à partir du milieu solide refroidi obtenu suite à l'étape (b) du procédé et ce, en mettant en contact ledit milieu avec de l'eau.

**[0056]** Par « eau », on entend, dans le cadre de la présente invention, aussi bien l'eau du robinet, l'eau désionisée, l'eau distillée que l'eau ultra-pure ( $18,2 \text{ M}\Omega$ ), toutes ces eaux pouvant éventuellement être basiques.

**[0057]** Les expressions « solution d'activation », « solution saline de fort pH » et « solution fortement alcaline » sont, dans la présente invention, similaires et utilisables de façon interchangeable.

**[0058]** Par « fortement alcaline » ou « de fort pH », on entend une solution dont le pH est supérieur à 9, notamment supérieur à 10, en particulier, supérieur à 11 et, plus particulièrement supérieur à 12. En d'autres termes, la solution d'activation présente une concentration en  $\text{OH}^-$  supérieure à 0,01 M, notamment supérieure à 0,1 M, en particulier supérieure à 1 M et, plus particulièrement, comprise entre 5 et 20 M. L'homme du métier saura déterminer, par un travail de routine, la quantité adéquate d'eau à rajouter au milieu solide refroidi pour obtenir une solution alcaline du type solution d'activation.

**[0059]** De plus, dans le domaine de la géopolymérisation, la solution d'activation est définie une solution aqueuse fortement alcaline pouvant éventuellement contenir des composants silicatés notamment choisis dans le groupe constitué par la silice, la silice colloïdale et la silice vitreuse.

**[0060]** Par conséquent, il est possible d'ajouter un ou plusieurs composant(s) silicaté(s) notamment choisi(s) dans le groupe constitué par la silice, la silice colloïdale et la silice vitreuse lors de l'étape (c) du procédé selon l'invention. Cet ajout peut être effectué en utilisant de l'eau contenant un ou plusieurs de ces composants silicatés ou en ajoutant un ou plusieurs de ces composants silicatés à la solution obtenue suite à la dissolution du milieu solide refroidi dans l'eau.

**[0061]** Lorsque la solution alcaline obtenue suite à l'étape (c) contient un ou plusieurs composant(s) silicaté(s), ce ou ces dernier(s) est(sont) présent(s) en une quantité comprise entre 100 mM et 10 M, notamment entre 500 mM et 8 M et, en particulier, entre 1 et 6 M dans la solution alcaline.

**[0062]** L'étape (c) du procédé de conditionnement selon l'invention peut être réalisée sous agitation en utilisant un malaxeur, un agitateur, un barreau magnétique, un bain à ultrasons ou un homogénéisateur et ce, afin de faciliter la dissolution du milieu refroidi solide et l'éventuel mélange avec les composants silicatés. Le processus de dissolution/mélange/malaxage lors de la sous-étape (c) du procédé selon l'invention se fait à une vitesse relativement soutenue. Par « vitesse relativement soutenue », on entend, dans le cadre de la présente invention, une vitesse supérieure à 250 tr/min, notamment supérieure ou égale à 350 tr/min.

**[0063]** L'étape (c) du procédé selon l'invention est effectuée à une température comprise entre  $10^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$ , avantageusement entre  $15^\circ\text{C}$  et  $30^\circ\text{C}$  et, plus particulièrement, à température ambiante pendant une durée supérieure à 6 h, notamment supérieure à 10 h, en particulier comprise entre 10 h et 48 h et, plus particulièrement, entre 12 h et 36 h.

**[0064]** L'étape (d) du procédé selon l'invention consiste à mettre en contact la solution alcaline préparée à l'étape (c) et une source aluminosilicatée.

**[0065]** Les expressions « matériau réactif contenant essentiellement de la silice et de l'aluminium » et « source aluminosilicatée » sont, dans la présente invention, similaires et utilisables de façon interchangeable.

**[0066]** Le matériau réactif contenant essentiellement de la silice et de l'aluminium utilisable pour préparer la matrice géopolymère mise en oeuvre dans le cadre de l'invention est avantageusement une source solide contenant des aluminosilicates amorphes. Ces aluminosilicates amorphes sont notamment choisis parmi les minéraux d'aluminosilicates naturels tels que illite, stilbite, kaolinite, pyrophyllite, andalousite, bentonite, kyanite, milanite, grovénite, amésite, cordiérite, feldspath, allophane, etc... ; des minéraux d'aluminosilicates naturels calcinés tels que le métakaolin ; des verres synthétiques à base d'aluminosilicates purs; du ciment alumineux; de la ponce ; des sous-produits calcinés ou résidus d'exploitation industrielle tels que des cendres volantes et des laitiers de haut fourneau respectivement obtenus à partir de la combustion du charbon et lors de la transformation du minerai de fer en fonte dans un haut fourneau ; et des mélanges de ceux-ci.

**[0067]** La source aluminosilicatée peut être versée en une ou en plusieurs fois sur la solution alcaline. Dans une forme de mise en oeuvre particulière de l'étape (d), la source aluminosilicatée peut être saupoudrée sur la solution alcaline.

**[0068]** Avantageusement, l'étape (d) du procédé selon l'invention est mise en oeuvre dans un malaxeur dans lequel la solution alcaline a été préalablement introduite. Tout malaxeur connu de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la présente invention. A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer un mélangeur NAUTA<sup>®</sup>, un malaxeur HOBART<sup>®</sup> et un malaxeur HENSCHEL<sup>®</sup>.

**[0069]** L'étape (d) du procédé selon l'invention comprend donc un mélange ou malaxage de la solution alcaline avec la source aluminosilicatée. Le mélange/malaxage lors de l'étape (d) du procédé selon l'invention se fait à une vitesse relativement lente. Par « vitesse relativement lente », on entend, dans le cadre de la présente invention, une vitesse de rotation du rotor du malaxeur inférieure ou égale à 250 tr/min, notamment supérieure ou égale à 50 tr/min et, en particulier, comprise entre 100 et 250 tr/min. A titre d'exemple non limitatif, dans le cas d'un malaxeur normalisé, la vitesse d'agitation est de 200 tr/min.

**[0070]** L'étape (d) du procédé selon l'invention est effectuée à une température comprise entre 10°C et 40°C, avantageusement entre 15°C et 30°C et, plus particulièrement, à température ambiante pendant une durée supérieure à 2 min, notamment comprise entre 4 min et 1 h et, en particulier comprise entre 5 min et 30 min.

**[0071]** L'homme du métier saura déterminer la quantité de source aluminosilicatée à utiliser dans le cadre de la présente invention en fonction de ses connaissances dans le domaine de la géopolymérisation ainsi que de la nature de la solution alcaline mise en oeuvre.

**[0072]** Avantageusement, dans le procédé selon la présente invention, le rapport massique solution alcaline/MK avec solution d'alcaline représentant la masse de produit refroidi solide obtenu suite à l'étape (b) + l'eau ajoutée à l'étape (c) + éventuellement le ou les composant(s) silicaté(s) (exprimée en g) et MK représentant la masse de source aluminosilicatée (exprimée en g) utilisé est avantageusement compris entre 0,6 et 2 et notamment entre 1 et 1,7.

**[0073]** De plus, outre la source aluminosilicatée, du sable, un granulats et/ou des fines peu(ven)t être éventuellement ajouté(es) à la solution d'alcaline lors de ladite étape (d) du procédé selon l'invention.

**[0074]** Par « granulats », on entend un matériau granulaire, naturel, artificiel ou recyclé dont la dimension moyenne des grains est avantageusement comprise entre 10 et 125 mm.

**[0075]** Les fines également appelées « fillers » ou « fines d'addition » est un produit sec, finement divisé, issu de la taille, du sciage ou du travail de roches naturelles, de granulats tels que précédemment définis et des pierres ornementales. Avantageusement, les fines présentent une dimension moyenne des grains notamment comprise entre 5 et 200 µm.

**[0076]** Le sable, le granulats et/ou les fines est(sont) ajouté(es) pour mieux réguler la hausse de température lors de l'étape (d) du procédé mais également pour optimiser les propriétés physiques et mécaniques du géopolymère obtenu.

**[0077]** Le sable éventuellement ajouté lors de l'étape (d) peut être un sable calcaire ou un sable siliceux. Avantageusement, il s'agit d'un sable siliceux qui permet d'atteindre les meilleurs résultats en ce qui concerne l'optimisation des propriétés physiques et mécaniques du géopolymère obtenu. Par « sable siliceux », on entend, dans le cadre de la présente invention, un sable constitué à plus de 90%, notamment à plus de 95%, en particulier à plus de 98% et, plus particulièrement, à plus de 99% de silice (SiO<sub>2</sub>). Le sable siliceux mis en oeuvre dans la présente invention présente avantageusement une dimension moyenne des grains notamment inférieure à 10 mm, notamment inférieure à 7 mm et, en particulier, inférieure à 4 mm. A titre d'exemple particulier, on peut utiliser un sable siliceux présentant une dimension moyenne des grains comprise entre 0,2 et 2 mm.

**[0078]** Lorsque du sable est ajouté en plus de la source aluminosilicatée à la solution d'activation, le rapport massique entre sable et source aluminosilicatée est compris entre 2/1 et 1/2, notamment entre 1,5/1 et 1/1,5 et, en particulier, entre 1,2/1 et 1/1,2.

**[0079]** L'étape (e) du procédé selon l'invention consiste à soumettre le mélange obtenu à l'étape (d) à des conditions permettant le durcissement du mélange géopolymérique.

**[0080]** Toute technique connue de l'homme du métier pour faire durcir un mélange géopolymérique est utilisable lors de l'étape de durcissement du procédé.

**[0081]** Les conditions permettant le durcissement lors de l'étape (e) comprennent avantageusement une étape de cure éventuellement suivie d'une étape de séchage. L'étape de cure peut se faire à l'air libre, sous eau, dans des moules hermétiques divers, par humidification de l'atmosphère entourant le mélange géopolymérique ou par application d'un enduit imperméable sur ledit mélange. Cette étape de cure peut être mise en oeuvre sous une température comprise entre 10 et 80°C, notamment entre 20 et 60°C et, en particulier, entre 30 et 40°C et peut durer entre 1 et 40 jours, voire plus longtemps. Il est évident que la durée de la cure dépend des conditions mises en oeuvre lors de cette dernière et l'homme du métier saura déterminer la durée la plus adaptée, une fois les conditions définies et éventuellement par des tests de routine.

**[0082]** L'étape de durcissement peut éventuellement comprendre une étape de séchage, en plus de l'étape de cure. Ce séchage peut se faire à une température comprise entre 30 et 90°C, notamment entre 40 et 80°C et, en particulier, entre 50 et 70°C et peut durer entre 6 h et 10 jours, notamment entre 12 h et 5 jours et, en particulier, entre 24 et 60 h.

**[0083]** De plus, préalablement au durcissement du mélange géopolymérique, ce dernier peut être placé dans des moules de façon à lui conférer une forme prédéterminée suite à ce durcissement.

**[0084]** Le géopolymère obtenu suite au procédé de conditionnement selon la présente invention contient le métal à conditionner notamment sous forme oxydée et éventuellement jouant le rôle de cation de compensation tel que précédemment défini.

**[0085]** D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à la lecture des exemples ci-après donnés à titre illustratif et non limitatif et faisant référence aux figures annexées.

## BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

### **[0086]**

La Figure 1 est une vue d'un morceau de MgZr lors de la dissolution dans l'hydroxyde fondu  $Mg(OH)_2 + KOH$  à 230°C.

La Figure 2 présente des vues des échantillons de morceaux d'ailettes de MgZr avant et après passage dans l'hydroxyde fondu  $Mg(OH)_2 + KOH$  pendant 15 min (Figure 2A), 30 min (Figure 2B) et 45 min (Figure 2C).

La Figure 3 est une représentation des pertes de masse par unité de surface initiale des morceaux de MgZr en fonction du temps d'immersion.

La Figure 4 présente des vues des différentes étapes pour la dissolution/stabilisation de magnésium métal avec des copeaux de magnésium (Figure 4A), l'ajout de magnésium dans le réacteur (Figure 4B), vue de l'hydroxyde fondu lors de la dissolution (Figure 4C), bloc de sel d'hydroxyde après la réaction de dissolution (Figure 4D), la solution d'activation pour géopolymère préparée à partir des hydroxydes (Figure 4E) et éprouvettes de géopolymère obtenues à partir des hydroxydes  $KOH + Mg(OH)_2$  (Figure 4F).

## EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

### **I. Dissolution d'ailettes de Mg-Zr.**

**[0087]** Des essais de dissolution de morceaux d'ailettes de 4 à 5 cm de long de magnésium-zirconium (MgZr) ont été réalisés dans le mélange hydroxyde  $KOH + Mg(OH)_2$  (80/20% massique) à 230°C à différents temps d'immersion (15, 30 et 45 minutes) en maintenant un  $pH_2O$  (milieu acide) faible par un barbotage d'argon saturé en eau.

**[0088]** La Figure 1 est une vue de dessus du réacteur dans lequel l'ailette de MgZr est plongée dans l'hydroxyde fondu lors de l'oxydation. Des bulles de gaz qui se dégagent uniformément du bain fondu sont visibles, provenant probablement du dégagement d'hydrogène et du bullage d'argon humide.

**[0089]** Afin de déterminer la vitesse de corrosion de MgZr dans le mélange d'hydroxyde  $KOH + Mg(OH)_2$ , des mesures de pertes de masses ont été réalisées sur les échantillons après oxydation (Figure 2) et ce, à différents temps d'immersion. Les pertes de masse par unité de surface initialement introduite en fonction du temps d'immersion sont présentées à la Figure 3. L'extrapolation de la pente à l'origine permet de déterminer une vitesse de corrosion de  $2.4 \text{ kg.m}^{-2}.\text{heure}$ .

### **II. Dissolution et conditionnement du magnésium métal.**

#### **II.1 Dissolution du magnésium métal.**

**[0090]** Après la détermination de la cinétique de dissolution de MgZr massifs, un essai de dissolution puis immobilisation de copeaux de magnésium **métal** a été réalisé dans le mélange hydroxyde  $KOH + Mg(OH)_2$  (80/20 % massique) à 230°C en maintenant un  $pH_2O$  (milieu acide) faible par le barbotage d'argon saturé en eau. Les copeaux de magnésium présentent une surface spécifique de  $0,028 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**[0091]** A la Figure 4, sont présentées des vues lors des différentes étapes de la dissolution/stabilisation de magnésium

## EP 3 065 140 A1

métal. Après l'étape de dissolution du magnésium métal (Figure 4A, 4B et 4C), l'hydroxyde fondu a été remis à température ambiante et démoulé (Figure 4D) en un bloc de sel d'hydroxyde massif.

### II.2. Conditionnement du magnésium métal.

[0092] Le bloc de sel d'hydroxyde de la Figure 4D a été ensuite utilisé pour préparer la solution d'activation d'un géopolymère (Figure 4E). La composition de la pâte de géopolymère est indiquée dans le Tableau 1 ci-après :

Tableau 1 : Composition du géopolymère préparé à partir de la dissolution de magnésium métal et résultats des résistances mécaniques et variations dimensionnelles à 28 jours

	Masse (en g)	Rm/V <sub>dim</sub> (sous air)	Rm/V <sub>dim</sub> (sous sac)	Rm/V <sub>dim</sub> (sous eau)
eau	354	46 MPa	51 MPa	50 M Pa
KOH	184 <sup>1</sup>	-1075 $\mu\text{m/m}$	-343 $\mu\text{m/m}$	-775 $\mu\text{m/m}$
SiO <sub>2</sub>	118			
Métakaolin	435			

[0093] La quantité d'hydroxyde de potassium<sup>1</sup> provient exclusivement du bloc de sel de dissolution du magnésium dans KOH + Mg(OH)<sub>2</sub>. L'hydroxyde de magnésium n'a pas été pris en compte dans le calcul de la formulation du géopolymère, par conséquent la composition finale du géopolymère est :



[0094] Les éprouvettes (Figure 4F) ont été conservées avec les trois modes de conservation (eau, air, sac) pendant 28 jours. Les résultats en compression et variations dimensionnelles sont reportés dans le Tableau 1. Il apparaît que les pâtes de géopolymères présentent de très bonnes propriétés mécaniques à 28 jours et sont largement supérieures aux exigences de 8MPa demandées par l'ANDRA pour le conditionnement de déchets homogènes.

### RÉFÉRENCES

#### [0095]

[1] Squires et Hotchkiss, 1986, « Carbonate dissolution process for the management of Magnox fuel element debris », Waste Management conférence, pages 273-279.

[2] Demande de brevet GB 2 437 864 au nom de Brody et Entwistle, publiée le 7 novembre 2007.

[3] Demande de brevet RU 2 316 387 au nom de FEDERAL NOE GUP PROIZV OB MAJA, publiée le 10 septembre 2006.

### Revendications

1. Procédé de préparation d'un milieu comprenant au moins un hydroxyde métallique consistant à mettre un métal à un degré d'oxydation de zéro en contact avec un milieu comprenant au moins un sel fondu du type hydroxyde, en présence d'un élément plus oxydant que ledit métal à un degré d'oxydation de zéro, moyennant quoi un milieu comprenant au moins un hydroxyde métallique est obtenu.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit métal à un degré d'oxydation de zéro est choisi dans le groupe constitué par le magnésium métal, l'aluminium métal, l'uranium métal, le neptunium métal, l'actinium métal, le thorium métal, le plutonium métal, l'américium métal, le curium métal, un de leurs alliages ou un de leurs mélanges.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit milieu est uniquement constitué d'un sel fondu du type hydroxyde.

## EP 3 065 140 A1

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit milieu comprend au moins deux sels fondus de type hydroxyde différents.
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit milieu comprend au moins un sel fondu de type hydroxyde et au moins un autre sel fondu différent d'un hydroxyde.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** ledit élément plus oxydant que ledit métal à un degré d'oxydation de zéro est un gaz neutre humide.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** ledit élément plus oxydant que ledit métal à un degré d'oxydation de zéro est de l'eau ajoutée au milieu contenant au moins un sel fondu de type hydroxyde.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** ledit élément plus oxydant que ledit métal à un degré d'oxydation de zéro est un cation métallique plus oxydant que le métal à un degré d'oxydation de zéro, ledit cation métallique étant présent dans le milieu comprenant au moins un sel fondu de type hydroxyde.
9. Procédé de conditionnement d'un métal à un degré d'oxydation de zéro, comprenant les étapes consistant à :
- a) préparer un milieu comprenant au moins un hydroxyde dudit métal selon un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8 ;
  - b) refroidir le milieu obtenu suite à l'étape (a) ;
  - c) mettre le milieu refroidi obtenu suite à l'étape (b) en présence d'eau moyennant quoi une solution alcaline est obtenue ;
  - d) ajouter à la solution alcaline obtenue à l'étape (c) au moins une source alumino-silicatée,
  - e) soumettre le mélange obtenu à l'étape (d) à des conditions permettant le durcissement d'un géopolymère.
10. Procédé de conditionnement selon la revendication 9, **caractérisé en ce qu'**un ou plusieurs composant(s) silicaté(s) notamment choisi(s) dans le groupe constitué par la silice, la silice colloïdale et la silice vitreuse est(sont) ajouté(s) lors de ladite étape (c).
11. Procédé de conditionnement selon la revendication 9 ou 10, **caractérisé en ce que** ladite source alumino-silicatée est une source solide contenant des alumino-silicates amorphes, notamment choisis parmi les minéraux d'alumino-silicates naturels tels que illite, stilbite, kaolinite, pyrophyllite, andalousite, bentonite, kyanite, milanite, grovénite, amésite, cordiérite, feldspath, allophane, etc... ; des minéraux d'alumino-silicates naturels calcinés tels que le métakaolin ; des verres synthétiques à base d'alumino-silicates purs ; du ciment alumineux ; de la ponce ; des sous-produits calcinés ou résidus d'exploitation industrielle tels que des cendres volantes et des laitiers de haut fourneau respectivement obtenus à partir de la combustion du charbon et lors de la transformation du minerai de fer en fonte dans un haut fourneau ; et des mélanges de ceux-ci.

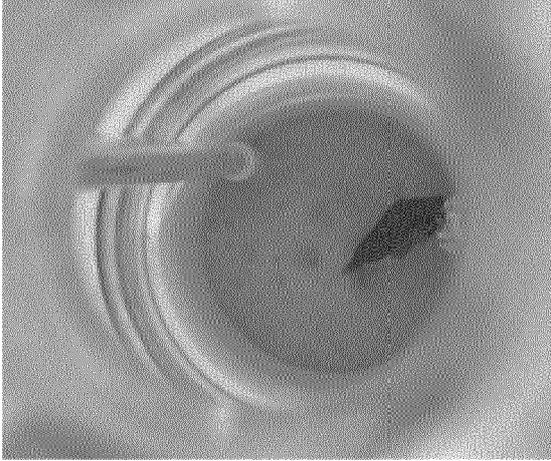


FIG. 1

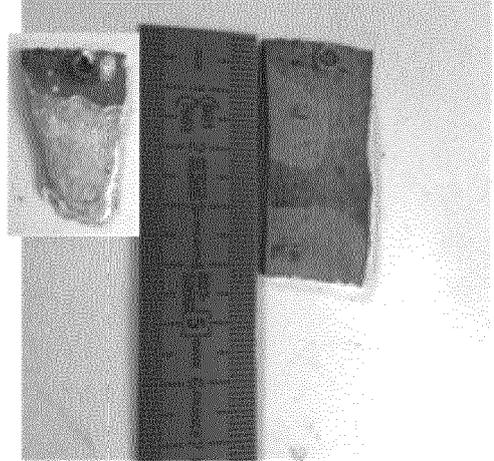


FIG. 2A

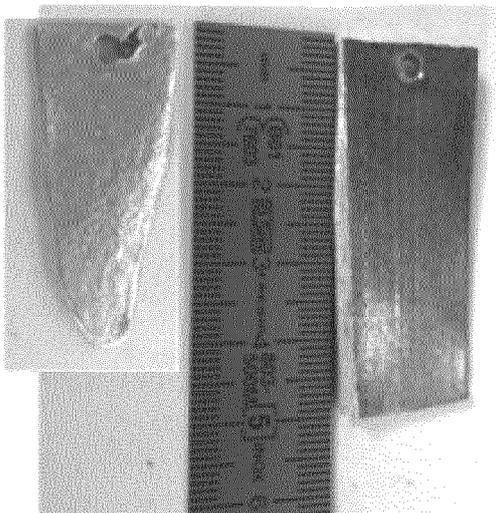


FIG. 2B

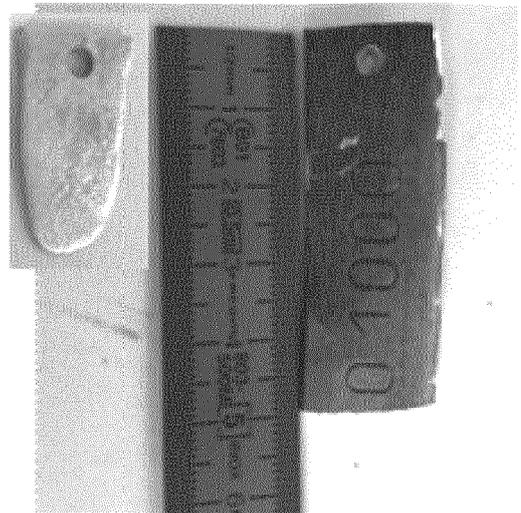


FIG. 2C

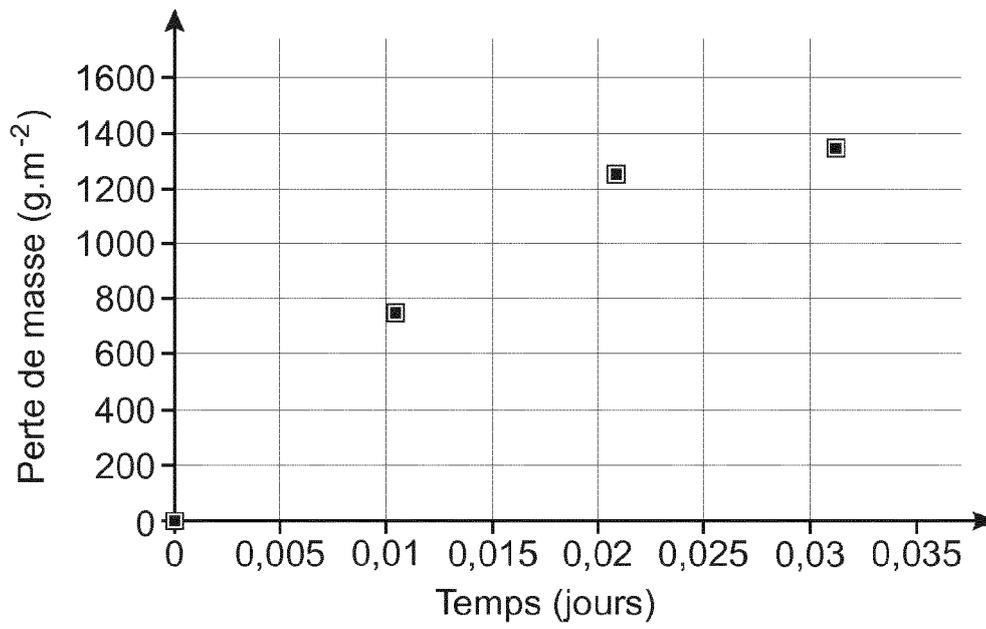


FIG.3



FIG.4A

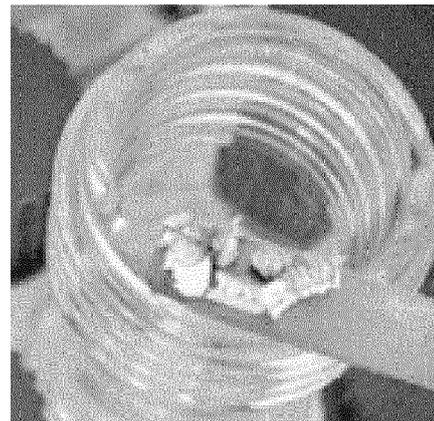


FIG.4B

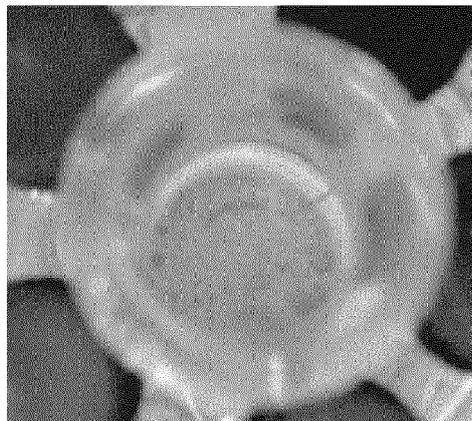


FIG.4C

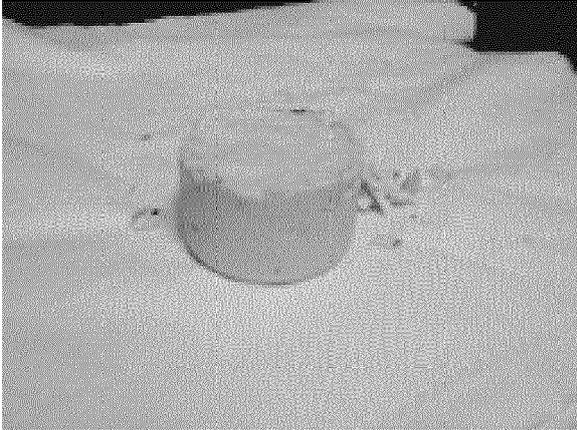


FIG. 4D



FIG. 4E

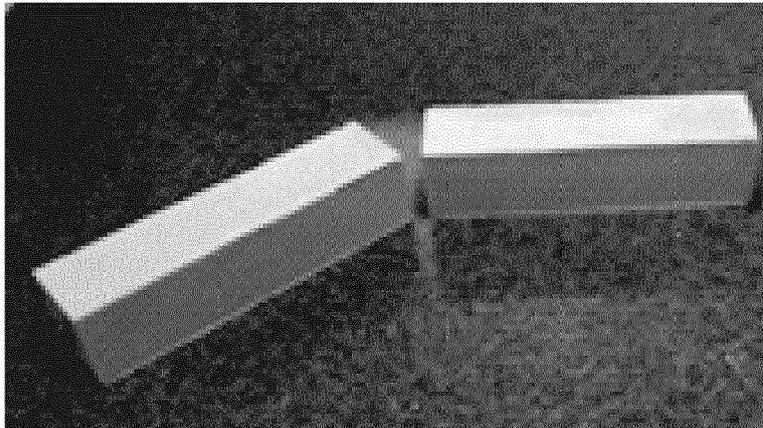


FIG. 4F



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 16 15 8296

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	Igor N Skryptun ET AL: "CORROSION OF MAGNESIUM, ALUMINIUM AND TITANIUM IN ALKALINE-SALT MELTS", 31 décembre 1981 (1981-12-31), XP055230536, Extrait de l'Internet: URL:http://www.electrochem.org/dl/ma/201/pdfs/1433.pdf [extrait le 2015-11-23]	1-5,8	INV. G21F9/28 G21F9/30
A	* le document en entier *	6,7,9-11	
A	GB 2 508 010 A (BRADTEC DECON TECHNOLOGIES LTD [GB]) 21 mai 2014 (2014-05-21) * revendications 1-25 *	1-11	
A	GB 2 437 864 A (BRODY MALCOLM [GB]; ENTWISTLE JAMES REUBEN [GB]) 7 novembre 2007 (2007-11-07) * page 4, alinéa 1; revendications 1-7 *	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			G21F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>Munich</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>1 août 2016</b>	Examineur <b>Lohberger, Severin</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 16 15 8296

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

01-08-2016

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2508010 A	21-05-2014	FR 2998409 A1 GB 2508010 A	23-05-2014 21-05-2014
GB 2437864 A	07-11-2007	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- GB 2437864 A [0009] [0095]
- RU 2316387 [0010] [0095]