

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/006974 A1

(43) Date de la publication internationale
20 janvier 2011 (20.01.2011)

PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C22B 59/00 (2006.01) G21C 19/44 (2006.01)
C22B 60/02 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/060245
- (22) Date de dépôt international :
15 juillet 2010 (15.07.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
09 54989 17 juillet 2009 (17.07.2009) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies
alternatives [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le
Ponant D", F-75015 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
GOETTMANN, Frédéric [FR/FR]; 12 Voie de
l'ancienne poste, F-30400 Villeneuve Les Avignon (FR).
CONOCAR, Olivier [FR/FR]; 2079 Chemin des
Falaises, F-30131 Pujaut (FR). GRANDJEAN, Agnès
[FR/FR]; Route d'Uzès, F-30330 Saint Marcel De
Careiret (FR). MEYER, Daniel [FR/FR]; 28 Chemin de
Montfaucon, F-30150 Saint Genies De Comolas (FR).
LACQUEMENT, Jérôme [FR/FR]; Chemin de Riailles,
F-30200 Saint Laurent De Carnols (FR).
- (74) Mandataire : ILGART, Jean-Christophe; Brevalex, 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,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR EXTRACTING AT LEAST ONE CHEMICAL ELEMENT FROM A MOLTEN SALT MEDIUM

(54) Titre : PROCEDE D'EXTRACTION D'AU MOINS UN ELEMENT CHIMIQUE D'UN MILIEU SEL FONDU

(57) Abstract : The invention relates to a method for extracting at least one chemical element contained in a molten salt medium, comprising the following steps: a) a step consisting in bringing the molten salt medium containing the chemical element into contact with a monomer including at least one group capable of complexing the chemical element, said monomer thus forming a coordination complex with the chemical element; and b) a step consisting in polymerizing the monomer thus complexed.

(57) Abrégé : L' invention a trait à un procédé d'extraction d'au moins un élément chimique contenu dans un milieu sel fondu comprenant les étapes suivantes : a) une étape de mise en contact dudit milieu sel fondu comprenant ledit élément chimique avec un monomère comprenant au moins un groupe apte à complexer ledit élément chimique, le monomère formant ainsi un complexe de coordination avec ledit élément chimique; b) une étape de polymérisation dudit monomère ainsi complexé.



WO 2011/006974 A1

**PROCEDE D'EXTRACTION D'AU MOINS UN ELEMENT CHIMIQUE
D'UN MILIEU SEL FONDU**

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé d'extraction d'au moins un élément chimique en milieu sel fondu, ce procédé pouvant avoir pour application de séparer au moins un élément chimique d'au moins un
10 autre élément chimique présent dans ce même milieu.

Dans ce qui précède et ce qui suit, on précise que par « élément chimique », on entend tout élément chimique répertorié dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev.

15 Ce procédé est susceptible d'être utilisé aussi bien pour séparer deux groupes distincts d'éléments chimiques que pour séparer deux éléments chimiques appartenant à un même groupe.

Aussi, il peut trouver tout
20 particulièrement son application dans le domaine du retraitement des combustibles nucléaires irradiés, en particulier pour extraire certains actinides et/ou produits de fission d'un milieu sel fondu comprenant de tels éléments.

25 ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

A ce jour, tous les schémas de retraitement des combustibles irradiés exploités commercialement sont fondés sur le procédé hydrométallurgique PUREX (acronyme correspondant à « Plutonium Uranium Refining
30 by Extraction »). Dans ce procédé, le combustible

irradié est tout d'abord dissous dans de l'acide nitrique. La solution résultante est ensuite mise en contact avec un solvant organique faisant office d'extractant non miscible avec l'acide nitrique
5 moyennant quoi l'on récupère à l'issue de ce procédé deux phases :

- une phase organique comprenant l'uranium et le plutonium ; et
- une phase aqueuse comprenant les
10 actinides mineurs (tels que l'américium et le curium) et les produits de fission, laquelle est appelée également « raffinat PUREX ».

La phase organique comprenant l'uranium et le plutonium subit une étape d'extraction, de sorte à
15 isoler l'uranium du plutonium, lesquels pourront être réutilisés pour réaliser des combustibles à base d'uranium et/ou de plutonium.

Le procédé PUREX mis au point durant la deuxième guerre mondiale est maintenant mis en œuvre
20 dans des usines commerciales de grande capacité, présentant typiquement un débit de retraitement de l'ordre de 1000 t/an. Il a bénéficié notamment de nombreux perfectionnements, qui en ont fait un procédé fiable, robuste et produisant peu de déchets
25 secondaires.

Le procédé PUREX présente toutefois de nombreux inconvénients :

- il est souvent considéré comme
30 potentiellement proliférant, car il permet d'obtenir

après l'extraction de la phase organique un flux de plutonium pur ;

- le solvant organique utilisé comme extractant est sensible à l'irradiation, ce qui impose
5 pour les combustibles à forts taux de combustion, des temps de refroidissement longs avant retraitement ;

- enfin, pour être soumis à un retraitement, le combustible doit être dissous préalablement dans de l'acide nitrique, ce qui pose un
10 problème dans le cas des combustibles réfractaires non solubles dans l'acide nitrique.

De façon alternative, des procédés pyrochimiques de retraitement des combustibles
15 nucléaires irradiés mettant en œuvre des techniques séparatives à haute-température en milieu sel fondu (principalement, des milieux chlorures fondus ou fluorures fondus). Ils ont été intensivement étudiés dans les années 70, soit pour le retraitement des
20 combustibles usés issus des réacteurs classiques, soit pour le retraitement en ligne du combustible d'un réacteur à sel fondu. En effet, les sels fondus (généralement sous forme de chlorures ou de fluorures alcalins) peuvent dissoudre assez facilement les
25 combustibles, les cibles dédiées et matrices réfractaires envisagées pour les réacteurs du futur. Ils mettent en œuvre des réactifs insensibles à l'irradiation et transparents aux neutrons ce qui permet de retraiter des combustibles à fort taux de
30 combustion peu refroidis, sans contraintes de

criticité. Enfin, ils ne permettent pas d'obtenir directement un flux de plutonium pur.

D'autres procédés pyrochimiques de traitement des combustibles existent parmi lesquelles on peut citer :

- l'électrolyse ou l'électroraffinage des actinides ;
- la précipitation sélective des oxydes d'actinides par ajout d'ions oxydes O^{2-} dans le sel fondu ;
- l'extraction par un métal liquide réducteur (appelée également extraction sélective).

Dans la perspective, entre autres, de pouvoir limiter les flux aqueux lors de l'extraction d'un élément chimique, les auteurs se sont proposé de mettre au point un nouveau procédé d'extraction d'au moins un élément chimique en milieu sel fondu, dont le produit d'extraction puisse être facilement séparé du milieu sel fondu et être éventuellement transformé pour en faire un composé inerte, tel qu'une céramique (comme une céramique oxyde, une céramique nitrure ou une céramique carbure).

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ainsi, l'invention a trait à un procédé d'extraction d'au moins un élément chimique contenu dans un milieu sel fondu comprenant les étapes suivantes :

- a) une étape de mise en contact dudit milieu sel fondu comprenant ledit élément chimique avec un monomère comprenant au moins un groupe apte à

complexer ledit élément chimique, le monomère formant ainsi un complexe de coordination avec ledit élément chimique ;

b) une étape de polymérisation dudit monomère ainsi complexé.

Le procédé mis en place dans le cadre de cette invention présente les avantages suivants :

- il permet une extraction simple par un phénomène de complexation sans générer de flux aqueux d'extraction ;

- il permet une séparation simple du produit de complexation résultant après une réaction appropriée (en l'occurrence une réaction de polymérisation) par simple séparation physique.

Avant d'entrer plus en détail dans la description, nous précisons les définitions suivantes.

Par sel fondu, on entend un liquide anhydre résultant de la fusion d'au moins un sel, par exemple un sel alcalin.

Par complexation, on entend une réaction entre le monomère et l'élément chimique, impliquant le partage d'un doublet libre porté par un groupe du monomère avec l'élément chimique.

Par complexe de coordination, on entend un édifice polyatomique comprenant l'élément chimique autour duquel des groupes appartenant à au moins un monomère sont liés par des liaisons de coordination, la liaison de coordination étant créée par apport d'un

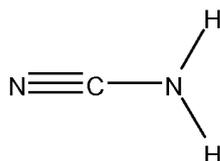
doublet d'électrons appartenant auxdits groupes dans une orbitale vide de l'élément chimique.

Comme mentionné ci-dessus, le procédé de
5 l'invention comprend une étape de mise en contact dudit milieu sel fondu comprenant ledit élément chimique avec un monomère comprenant au moins un groupe apte à complexer ledit élément chimique.

10 Le monomère peut comprendre au moins un groupe porteur d'un doublet libre, en particulier un groupe amine, lequel va pouvoir complexer l'élément chimique à extraire.

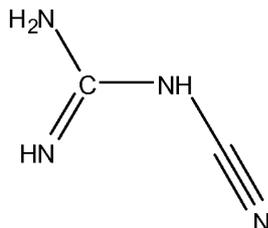
15 A titre d'exemples de tels monomères, on peut citer des monomères aliphatiques comprenant au moins un groupe amine et un groupe nitrile, tels que :

- le cyanamide de formule suivante :



20

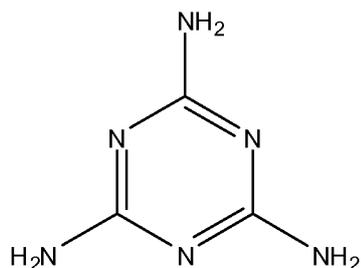
- le dicyanamide de formule suivante :



On peut citer également des monomères aromatiques comprenant au moins un groupe amine et/ou un groupe nitrile, tels que :

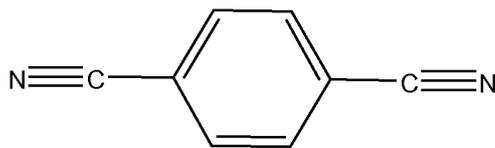
- la mélamine de formule suivante :

5

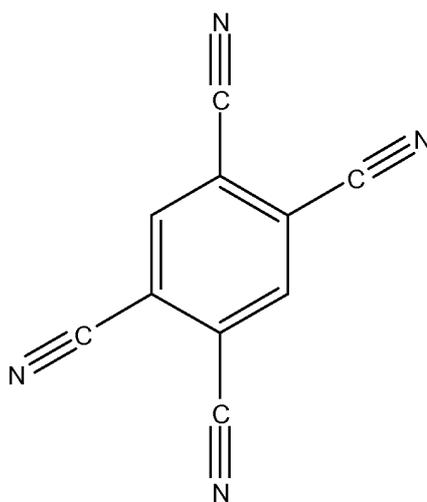


- le 1,4-dicyanobenzène de formule suivante :

10



- le 1,2,4,5-tétracyanobenzène de formule suivante :



15

Le milieu sel fondu comprenant l'élément chimique à extraire peut être à base d'au moins un sel alcalin, tel que du chlorure de sodium, du chlorure de lithium, du chlorure de potassium et un mélange de
5 ceux-ci.

Le milieu sel fondu comprenant l'élément chimique peut être également un mélange eutectique de sels tel qu'un mélange LiCl-KCl, l'avantage d'un tel mélange étant de présenter une température de fusion
10 moindre par rapport aux sels LiCl, KCl pris individuellement.

Le procédé comprend, ensuite, une étape de polymérisation du monomère ainsi complexé, cette étape
15 de polymérisation pouvant être induite par un chauffage du milieu comprenant le sel fondu et le monomère complexé.

Le polymère résultant piège ainsi l'élément chimique complexé initialement par les monomères.

20 Le polymère issu de l'étape de polymérisation peut être ensuite soumis à une étape de séparation du milieu sel fondu et éventuellement converti en un carbure, un nitrure ou un oxyde.

L'étape de séparation peut être réalisée
25 par filtration ou centrifugation.

A titre d'exemple, le procédé de l'invention peut être un procédé d'extraction du néodyme contenu dans un milieu sel fondu comprenant :

30 - une étape de mise en contact d'un milieu sel fondu comprenant du néodyme avec de la mélamine ;

- une étape de polymérisation de la
mélamine complexée avec le néodyme,
le milieu sel fondu pouvant être un mélange
eutectique comprenant du chlorure de lithium et du
5 chlorure de potassium, le néodyme se présentant sous
forme de chlorure de néodyme.

Comme mentionné ci-dessus, l'élément
chimique peut être tout élément de la classification
10 périodique de Mendeleïev. En particulier, il peut
s'agir d'un élément métallique, tel qu'un métal de
transition, d'un élément lanthanide tel que le néodyme,
d'un élément actinide ou des mélanges de ceux-ci.

En utilisant des monomères présentant des
15 groupes aptes à complexer sélectivement au moins un
élément chimique par rapport à un autre élément
chimique, le procédé de complexation de l'invention
pourrait être ainsi utilisé à des fins de séparation
d'au moins un élément chimique par rapport à au moins
20 un autre élément chimique.

Ainsi, l'invention a trait également à un
procédé de séparation d'au moins un premier élément
chimique E1 d'au moins un second élément chimique E2
25 comprenant une étape de mise en œuvre du procédé
d'extraction susmentionné, le ou les monomères choisis
étant des monomères comprenant au moins un groupe apte
à complexer sélectivement ledit élément E1 par rapport
à ledit élément E2.

30 A titre d'exemple, le procédé de séparation
peut consister en la séparation du néodyme d'un mélange

comprenant celui-ci et du cérium, ce procédé comprenant :

5 - une étape de mise en contact d'un milieu sel fondu comprenant du néodyme et du cérium avec de la mélamine, la mélamine étant apte à complexer sélectivement le néodyme par rapport au cérium ;

- une étape de polymérisation de la mélamine complexée avec le néodyme,

10 le milieu sel fondu pouvant être un mélange eutectique comprenant du chlorure de lithium et du chlorure de potassium, le néodyme se présentant sous forme de chlorure de néodyme et le cérium sous forme de chlorure de cérium ;

15 - une étape de séparation du polymère ainsi complexé du milieu sel fondu.

Il est à noter que le néodyme (III) n'est pas un actinide mais un lanthanide qui présente des propriétés chimiques extrêmement proches de celles des actinides (III) (comme le plutonium (III), l'américium (III) et le curium (III)) notamment en termes de solubilité et de complexation. Il est donc classique d'utiliser le néodyme (III) à la place des actinides trivalents dans l'élaboration de procédés destinés à être mis en œuvre avec ces actinides.

25 Du fait que le néodyme (III) est susceptible d'être séparé sélectivement par le procédé de l'invention, on peut en déduire que le procédé de l'invention pourrait s'appliquer à la séparation des actinides, tels que les actinides mineurs par rapport
30 aux lanthanides.

Ainsi, selon un mode de réalisation, le ou les éléments E1 sont choisis dans le groupe constitué par des éléments actinides (tels que les actinides mineurs comme l'américium, le curium et le neptunium),
5 tandis que le ou les éléments E2 sont choisis dans le groupe des lanthanides, des produits de fission non lanthanides.

En particulier, le procédé d'extraction et
10 le procédé de séparation de l'invention peuvent trouver une application dans le domaine du retraitement d'un combustible irradié notamment pour assurer la séparation des actinides et des produits de fission.

Dans ce cas, le procédé d'extraction ou le
15 procédé de séparation peut comprendre, avant l'étape de mise en contact, une étape de fusion du combustible irradié dans le milieu sel fondu.

Le procédé d'extraction et le procédé de
20 séparation peuvent comprendre, en outre, un procédé de traitement thermique du polymère obtenu à une température efficace pour le transformer en une céramique, qui peut être un carbure, un carbonitride, un nitrure, (si le monomère comprend au moins un atome
25 d'azote), ce traitement pouvant consister en un chauffage à une atmosphère inerte tel qu'une atmosphère d'azote et/ou d'argon ou qui peut être un oxyde comprenant l'élément extrait ou séparé sous réserve de pratiquer un chauffage sous air.

30 Lorsque les éléments chimiques retenus dans ces produits sont des actinides, tels que des actinides

mineurs, ils pourraient être utilisés en tant que cibles de transmutation.

Outre les avantages déjà susmentionnés, les
5 procédés de l'invention comprennent les avantages suivants :

- l'utilisation de réactifs, en l'occurrence, des monomères, souvent peu chers ;
- une mise en œuvre plus simple que des
10 techniques d'extraction telles que l'électroraffinage, l'extraction réductrice ou la précipitation par apport d'ions oxydes.

L'invention va maintenant être décrite par
15 rapport aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 est un diagramme d'analyse thermogravimétrique ATG obtenu pour la poudre réalisée
20 selon l'exemple 1.

La figure 2 est un diagramme EDS obtenu pour la poudre réalisée selon l'exemple 1.

La figure 3 est un diagramme EDS obtenu pour la poudre réalisée selon l'exemple 3.

25 La figure 4 est un diagramme DRX obtenu pour la poudre réalisée selon l'exemple 3.

La figure 5 est un diagramme EDS obtenu pour la poudre réalisée selon l'exemple 5.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERSEXEMPLE 1

Les réactifs utilisés dans le cadre de cet
5 exemple sont les suivants :

LiCl (8,7 g ; 0,2 mol)

KCl (11,2 g ; 0,15 mol)

NdCl₃ (2,0 g ; 8 mmol)

Mélatamine 1,4 g (11 mmol)

10

Les sels (à savoir KCl, LiCl, NdCl₃) sont
mélangés intimement dans un mortier puis séchés 2
heures sous vide à 120°C. L'ensemble est alors placé
dans un creuset en quartz dans un four tubulaire
15 permettant de travailler sous atmosphère contrôlée.
Après une nuit sous flux d'argon à température
ambiante, le creuset est porté à 400°C pendant 1 heure,
moyennant quoi l'on obtient un mélange de sel fondu se
présentant sous la forme d'une solution bleue. On
20 ajoute alors à 400°C la mélatamine puis l'on homogénéise
la solution. L'ensemble est alors porté à 450°C pour
une heure, puis à 550°C pendant 4 heures, moyennant
quoi l'on obtient la polymérisation de la mélatamine.

25 Après refroidissement, on obtient un bloc
présentant une phase blanche en surface et une phase
jaune au fond du creuset. L'ensemble est broyé puis
lavé à l'acide nitrique 1M et à l'eau puis filtré.
Cette poudre est nommée ci-après Nd@C₃N₄. L'analyse par
30 spectrométrie d'émission atomique ICP-AES des eaux de
lavage montre qu'environ 50% du néodyme de départ a été

incorporé dans la poudre. La poudre obtenue a été caractérisée par différentes techniques : l'analyse thermogravimétrique et la spectrométrie aux rayons X par dispersion en énergie (dite EDS).

5

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique figurent sur le diagramme représenté figure 1 représentant en première ordonnée l'évolution de la masse de la poudre TG (en %), en
10 seconde ordonnée la température T (en °C) et en abscisse la durée t (en min).

La courbe (a) illustre le traitement thermique qui a été appliqué à la poudre Nd@C₃N₄ préparée selon le mode opératoire exposé ci-dessus et à
15 une poudre C₃N₄ préparée selon un mode opératoire similaire à celui exposé ci-dessus, si ce n'est qu'il n'est pas procédé à l'ajout d'un sel de néodyme. Le traitement thermique se compose d'une montée en température jusqu'à 800°C pendant 40 minutes suivi d'un
20 maintien de cette température à 800°C pendant 30 minutes.

La courbe (b) illustre l'évolution de la perte de masse TG (en %) de la poudre Nd@C₃N₄ pendant le traitement thermique susmentionné. L'on constate
25 qu'après 30 minutes à 800°C, il subsiste une masse résiduelle significative par rapport à la poudre synthétisée sans néodyme C₃N₄, qui s'est décomposée totalement dans les mêmes conditions (comme l'atteste la courbe (c) illustrant la perte de masse TG (en %) de
30 la poudre C₃N₄ pendant le traitement thermique susmentionné).

Les résultats de la spectrométrie aux rayons X par dispersion en énergie (dite EDS) sont reportés sur la figure 2 (l'abscisse représentant l'énergie E(en keV)) effectué avec la poudre Nd@C₃N₄ permet d'identifier la présence de néodyme.

L'analyse élémentaire a été effectuée avec le poudre Nd@C₃N₄ et avec la poudre de référence C₃N₄. Il ressort clairement du tableau ci-dessous que les poudres obtenues comprennent environ 20% en masse de néodyme.

Eléments	C ₃ N ₄	C ₃ N ₄	Nd@C ₃ N ₄	Nd@C ₃ N ₄
	% massique	Ratio molaire	% massique	Ratio molaire
C	27,6	6,0	19,0	6,0
H	1,1	2,9	1,8	6,8
N	46,5	8,7	31,9	8,6
Nd	-	-	20,1	0,5
Cl	8,9	0,7	5,9	0,6
Li	4,3	1,6	0,5	0,6
K	2,2	0,1	0,4	0,0
C/N	-	0,69	-	0,69

EXEMPLE 2

Les réactifs utilisés dans le cadre de cet exemple sont les suivants :

5

LiCl (8,7 g ; 0,2 mol)

KCl (11,2 g ; 0,15 mol)

NdCl₃ (2,0 g ; 8 mmol)

Mélatamine 1,4 g (11 mmol)

10

Les sels (à savoir KCl, LiCl, NdCl₃) sont mélangés intimement dans un mortier puis séchés 24 heures dans une étuve à 120°C. L'ensemble est alors porté à 400°C pendant 1 heure dans un creuset en alumine placé dans un four à moufle (c'est-à-dire sans contrôle de l'atmosphère), moyennant quoi l'on obtient un mélange de sel fondu se présentant sous la forme d'une solution bleue. On ajoute alors à 400°C la mélatamine puis l'on homogénéise la solution. L'ensemble est alors porté à 450°C pour une heure, puis à 550°C pendant 4 heures.

15

Après refroidissement, on obtient un bloc comprenant une phase blanche en surface et une phase jaune au fond du creuset. L'ensemble est broyé puis lavé à l'acide nitrique 1M et à l'eau puis filtré. La poudre obtenue présente les mêmes caractéristiques que celles obtenues dans l'exemple 1.

25

30

EXEMPLE 3

Cet exemple a trait à la conversion de la poudre $\text{Nd@C}_3\text{N}_4$ préparée selon l'exemple 1 en oxyde de néodyme Nd_2O_3 .

Pour ce faire, 1 g de $\text{Nd@C}_3\text{N}_4$ est chauffé sous air à 800°C pendant 4 heures. La poudre résultante est légèrement violette.

Les analyses par spectrométrie aux rayons X par dispersion en énergie (dite EDS) et diffraction aux rayons X (dite DRX) confirment qu'il s'agit bien d'oxyde de néodyme Nd_2O_3 .

En effet, le spectre EDS représenté sur la figure 3 (l'abscisse représentant l'énergie E (en keV)) montre, de façon significative, que des bandes de fluorescence correspondant au néodyme et à l'oxygène.

Quand au diffractogramme des rayons X représenté sur la figure 4 (l'ordonnée représentant l'intensité des pics I et l'abscisse l'angle 2θ), il correspond au diffractogramme de référence de Nd_2O_3 .

EXEMPLE 4

25

Cet exemple a trait à la conversion de la poudre $\text{Nd@C}_3\text{N}_4$ préparée selon l'exemple 1 en carbure de néodyme Nd_2C_3 .

Pour ce faire, 1 g de $\text{Nd@C}_3\text{N}_4$ est chauffé sous air à 800°C pour 4 heures.

30

La poudre obtenue présente un diffractogramme des rayons X typique de Nd_2C_3 .

EXEMPLE 5

5

Cet exemple a pour visée de démontrer l'extraction sélective du néodyme d'un mélange de chlorures métalliques.

10

Les réactifs utilisés dans le cadre de cet exemple sont les suivants :

LiCl (8,7 g ; 0,2 mol)

KCl (11,2 g ; 0,15 mol)

NdCl_3 (2,0 g ; 8 mmol)

15

CeCl_3 (2,6 g ; 10 mmol)

Mélatamine 1,4 g (11 mmol)

20

Les sels (à savoir KCl, LiCl, NdCl_3 et CeCl_3) sont mélangés intimement dans un mortier puis séchés 24 heures dans une étuve à 120°C. L'ensemble est alors porté à 450°C pendant 1 heure dans un creuset en alumine, moyennant quoi l'on obtient un mélange de sel fondu se présentant sous la forme d'une solution bleue. On ajoute alors à 450°C la mélatamine puis l'on homogénéise la solution. L'ensemble est alors porté à 25 450°C pour une heure, puis à 550°C pendant 4 heures.

30

Après refroidissement, on obtient un bloc présentant une phase blanche en surface et une phase jaune au fond du creuset. L'ensemble est broyé puis lavé à l'acide nitrique 1M et à l'eau puis filtré. La poudre obtenue présente les mêmes caractéristiques que

celles obtenues à l'exemple 1, ce qui atteste de l'extraction sélective du néodyme par rapport au cérium. En particulier, le diagramme EDS (l'abscisse représentant l'énergie E(en keV)) représenté sur la
5 figure 5 montre que le néodyme est en large excès par rapport au cérium.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'extraction d'au moins un élément chimique contenu dans un milieu sel fondu comprenant les étapes suivantes :

5 a) une étape de mise en contact dudit milieu sel fondu comprenant ledit élément chimique avec un monomère comprenant au moins un groupe apte à complexer ledit élément chimique, le monomère formant ainsi un complexe de coordination avec ledit élément
10 chimique ;

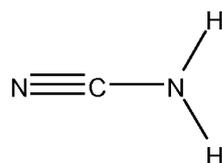
b) une étape de polymérisation dudit monomère ainsi complexé.

2. Procédé selon la revendication 1, dans
15 lequel le monomère comprend au moins un groupe porteur d'un doublet libre.

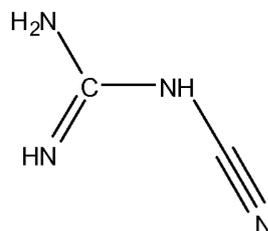
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le monomère est un monomère aliphatique
20 comprenant au moins un groupe amine et un groupe nitrile.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le monomère est choisi parmi :

25 - le cyanamide de formule suivante :



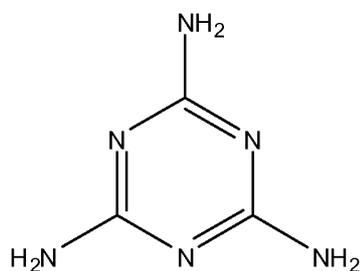
- le dicyanamide de formule suivante :



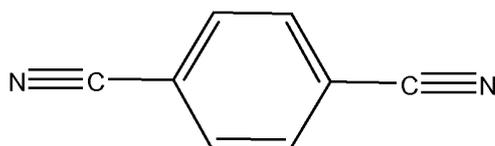
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2,
dans lequel le monomère est un monomère aromatique
5 comprenant au moins un groupe amine et/ou un groupe
nitrile.

6. Procédé selon la revendication 5, dans
lequel le monomère aromatique est choisi parmi :
10

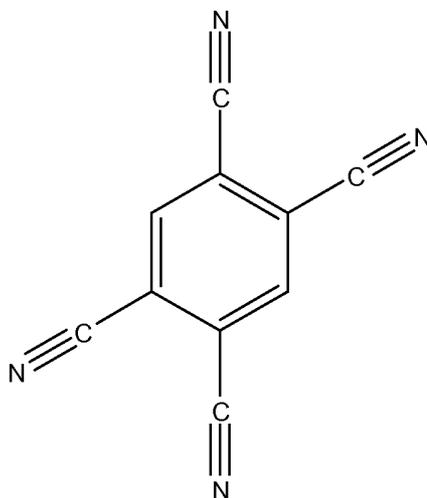
- la mélamine de formule suivante :



15 - le 1,4-dicyanobenzène de formule
suivante :



- le 1,2,4,5-tétracyanobenzène de formule suivante :



5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le monomère est la mélamine.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le milieu sel fondu est à base d'au moins un sel alcalin.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le milieu sel fondu est un sel alcalin choisi parmi le chlorure de sodium, le chlorure de lithium, le chlorure de potassium et les mélanges de ceux-ci.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le milieu sel

fondu est un mélange eutectique, tel qu'un mélange LiCl-KCl.

11. Procédé selon l'une quelconque des
5 revendications précédentes, comprenant :

- une étape de mise en contact d'un milieu sel fondu comprenant du néodyme avec de la mélamine ;

- une étape de polymérisation de la mélamine complexée avec le néodyme,

10 le milieu pouvant être un mélange eutectique comprenant du chlorure de lithium et du chlorure de potassium, le néodyme se présentant sous forme de chlorure de néodyme.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élément chimique est un élément métallique, un élément lanthanide et/ou un élément actinide.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre, après l'étape b), une étape de séparation du milieu sel fondu du polymère résultant de l'étape b).

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, en outre, une étape de traitement thermique du polymère obtenu à l'issue de l'étape b) à une température efficace pour le transformer en une céramique.

30

15. Procédé de séparation d'au moins un premier élément chimique E1 d'au moins un second élément chimique E2 comprenant une étape de mise en œuvre du procédé d'extraction tel que défini selon
5 l'une quelconque des revendications 1 à 14, le ou les monomères choisis étant des monomères comprenant au moins un groupe apte à complexer sélectivement ledit élément E1 par rapport à ledit élément E2.

10 16. Procédé selon la revendication 15, consistant en la séparation du néodyme d'un mélange comprenant celui-ci et du cérium, ce procédé comprenant :

15 - une étape de mise en contact d'un milieu sel fondu comprenant du néodyme et du cérium avec de la mélamine, la mélamine étant apte à complexer sélectivement le néodyme par rapport au cérium ;

- une étape de polymérisation de la mélamine complexée avec le néodyme,

20 le milieu sel fondu pouvant être un mélange eutectique comprenant du chlorure de lithium et du chlorure de potassium, le néodyme se présentant sous forme de chlorure de néodyme et le cérium sous forme de chlorure de cérium ;

25 - une étape de séparation du polymère ainsi complexé du milieu sel fondu.

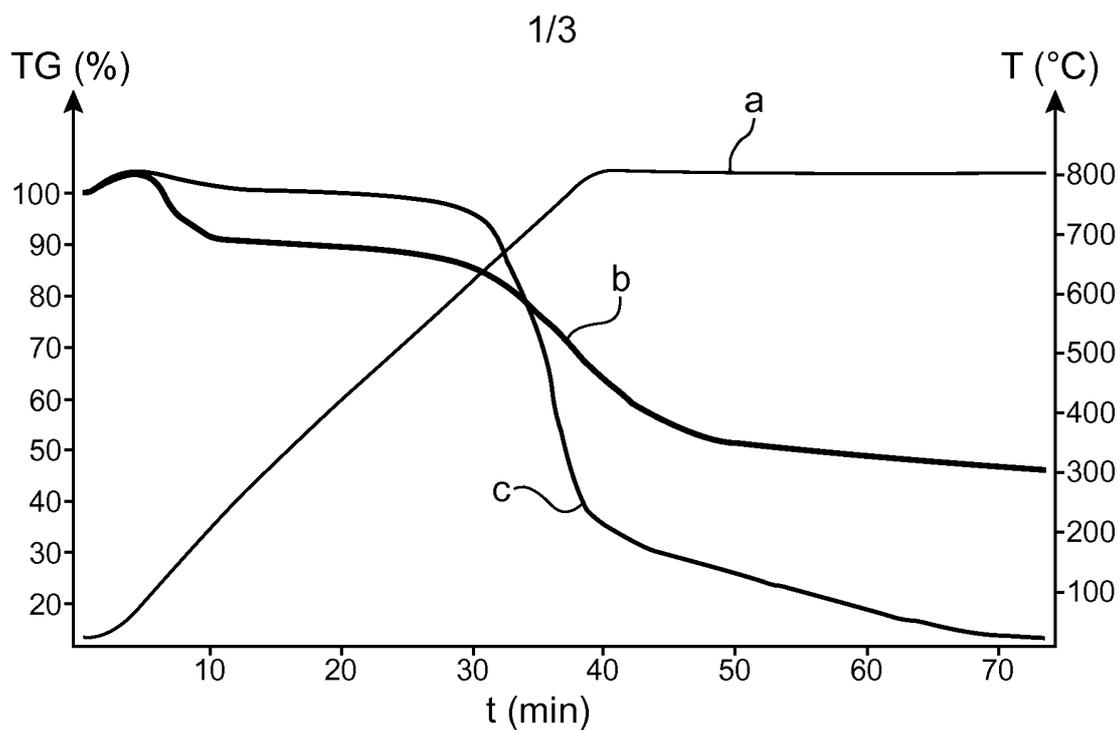


FIG.1

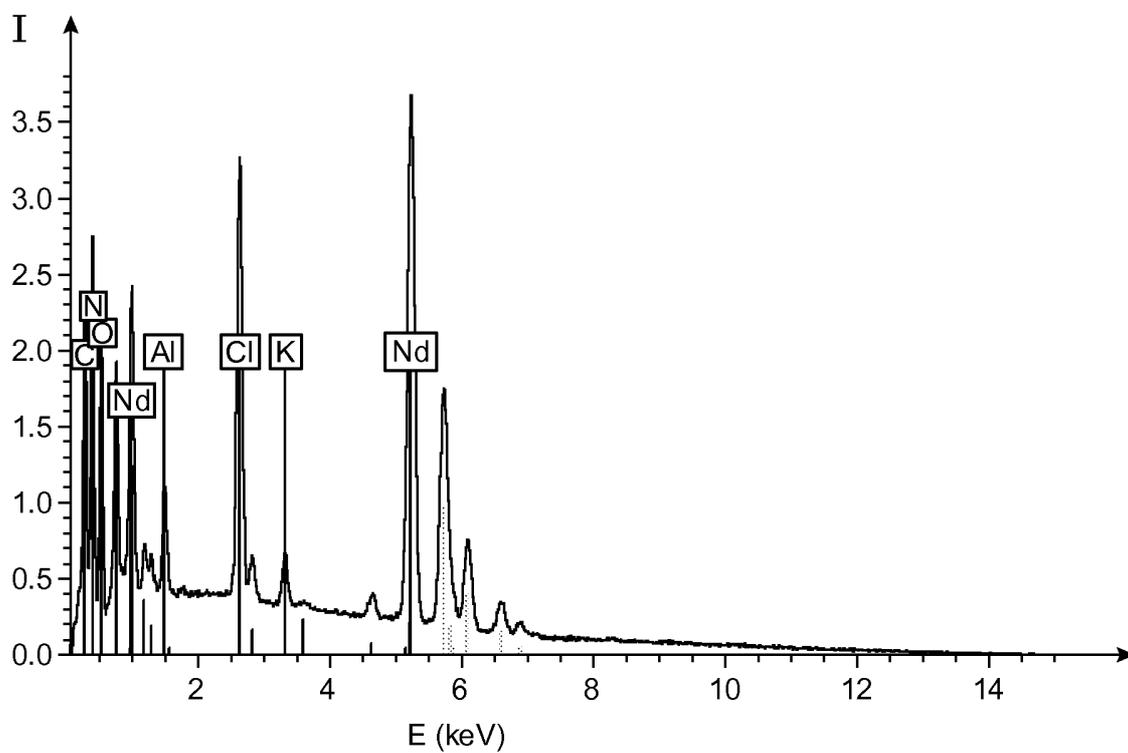


FIG.2

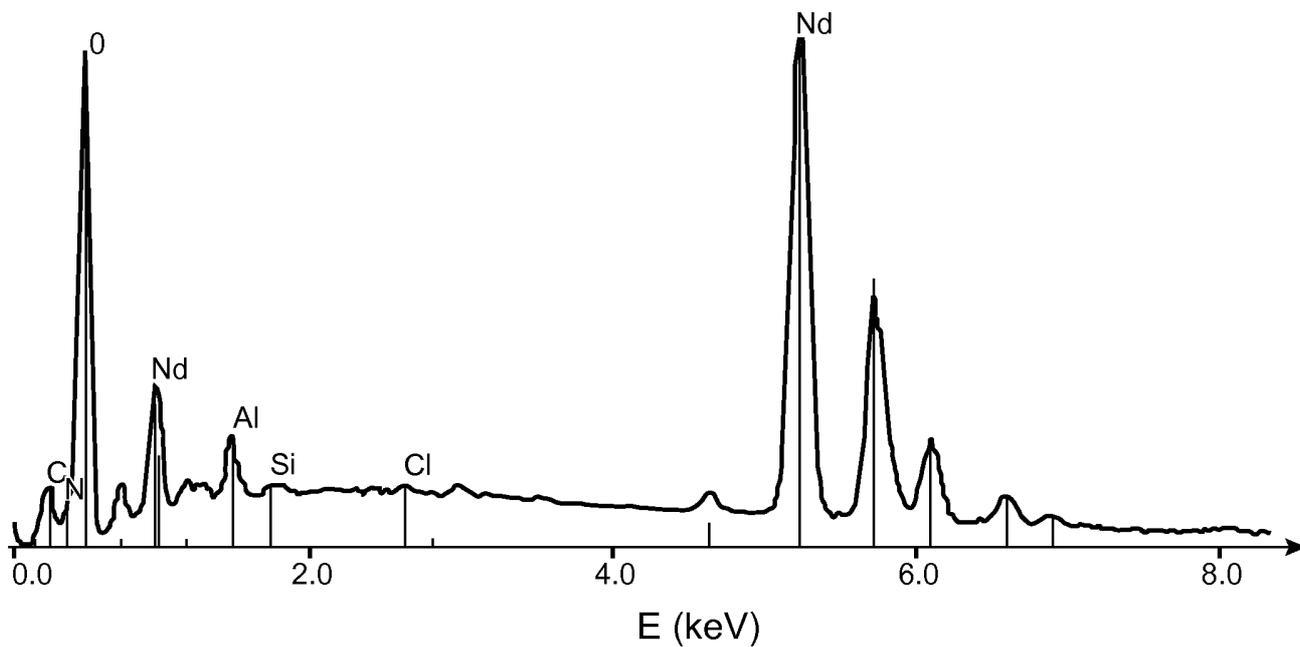


FIG.3

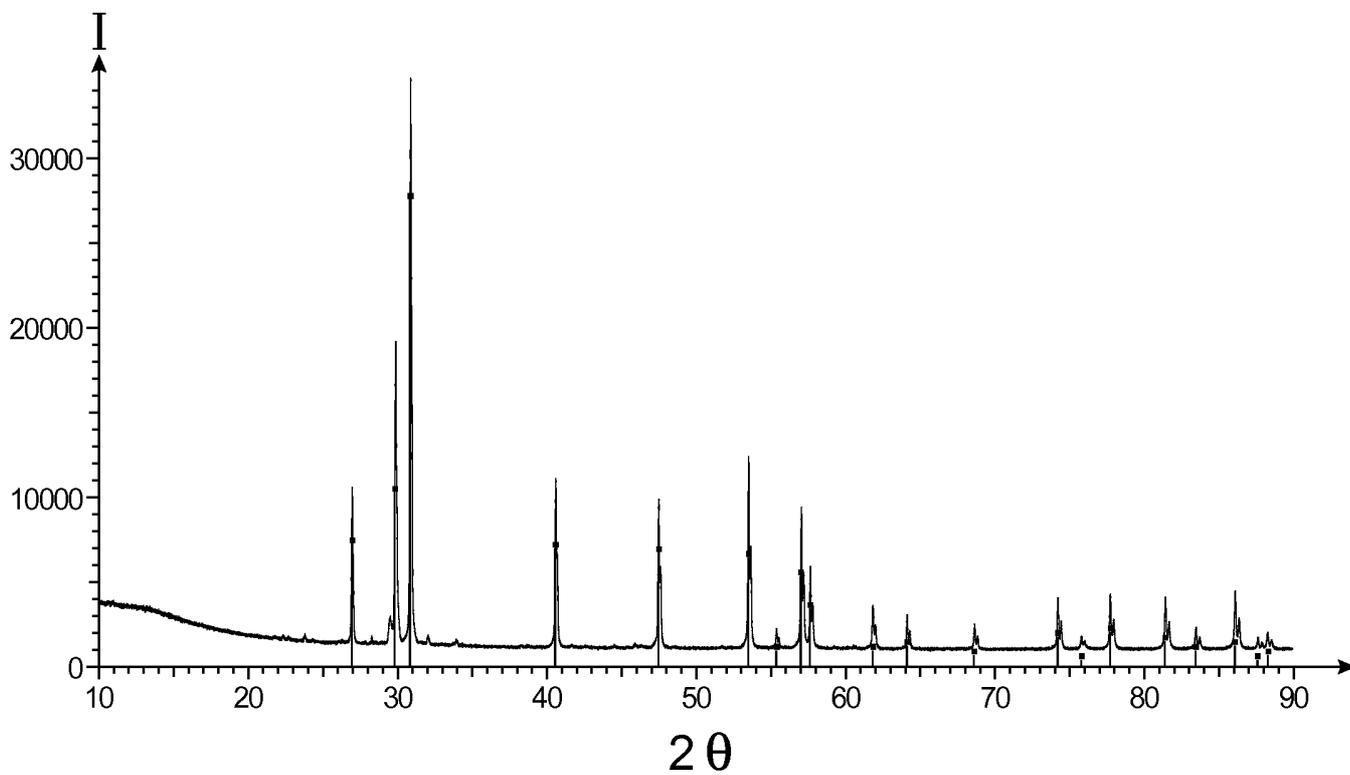


FIG.4

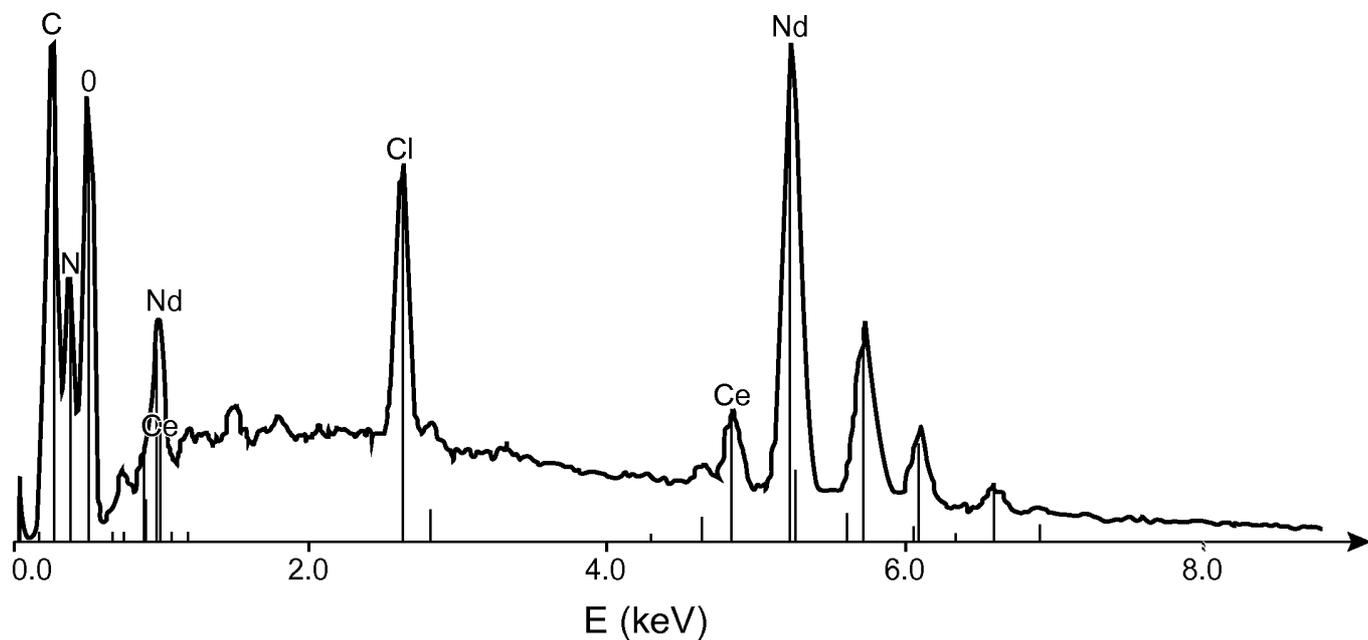


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/060245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C22B59/00 C22B60/02 G21C19/44
 ADD.
 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)
C22B G21C
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 149 942 A (VON STUTTERHEIM FRIEDRICH) 17 April 1979 (1979-04-17) column 3, line 43 - line 47; example 8 column 2, line 50 - line 57	1-10, 12-15
A	Z. KOLARIK AND E.V. RENARD: "Recovery of Value Fission Platinoids from Spent Nuclear Fuel" PLATINUM METALS REV., vol. 47, no. 2, 2003, pages 74-87, XP002566612 page 84 - page 85	1-16
A	JP 61 178004 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 9 August 1986 (1986-08-09) Patent Abstracts of Japan	1-16
	-/--	

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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 6 October 2010	Date of mailing of the international search report 19/10/2010
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Juhart, Matjaz
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/060245

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 663 250 A (POTTER MICHAEL WAYNE [US] ET AL) 2 September 1997 (1997-09-02) figures 1,2	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/060245

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4149942	A	17-04-1979	NONE
JP 61178004	A	09-08-1986	JP 1941900 C 23-06-1995 JP 6071521 B 14-09-1994
US 5663250	A	02-09-1997	ZA 9704150 A 09-12-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2010/060245

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C22B59/00 C22B60/02 G21C19/44
ADD:

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)
C22B G21C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

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 4 149 942 A (VON STUTTERHEIM FRIEDRICH) 17 avril 1979 (1979-04-17) colonne 3, ligne 43 - ligne 47; exemple 8 colonne 2, ligne 50 - ligne 57 -----	1-10, 12-15
A	Z. KOLARIK AND E.V. RENARD: "Recovery of Value Fission Platinoids from Spent Nuclear Fuel" PLATINUM METALS REV., vol. 47, no. 2, 2003, pages 74-87, XP002566612 page 84 - page 85 -----	1-16
A	JP 61 178004 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 9 août 1986 (1986-08-09) Patent Abstracts of Japan -----	1-16
	-/--	

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 octobre 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/10/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Juhart, Matjaz

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/060245

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 663 250 A (POTTER MICHAEL WAYNE [US] ET AL) 2 septembre 1997 (1997-09-02) figures 1,2 -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/060245

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4149942	A	17-04-1979	AUCUN	
JP 61178004	A	09-08-1986	JP 1941900 C JP 6071521 B	23-06-1995 14-09-1994
US 5663250	A	02-09-1997	ZA 9704150 A	09-12-1997