

Brevet **86019**  
 du 24 juillet 1985  
 Titre délivré : **12 FEV. 1986**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre  
 de l'Économie et des Classes Moyennes  
 Service de la Propriété Intellectuelle  
 LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société dite: COOKSON GROUP plc, 14 Gresham Street, (1)  
LONDON EC2V 7AT, Grande-Bretagne, représentée par  
Monsieur Jacques de Muysen, agissant en qualité de (2)  
mandataire

dépose(nt) ce vingt-quatre juillet 1985 quatre-vingt cinq (3)  
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
"Procédé d'extraction de zircone à partir de zircon (4)  
dissocié."

2. la délégation de pouvoir, datée de London le 18 juillet 1985

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. // planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,  
 le 24 juillet 1985

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

- John Stewart CAMPBELL, Hambleton, Camp Road, Gerrards Cross, (5)  
Buckinghamshire, Grande-Bretagne

- Brian NORTHAM BAKER, 85 Cannon Lane, Pinner, Middlesex, Grande-  
Bretagne

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
 (6) brevet déposée(s) en (7) Grande-Bretagne  
 le 27 juillet 1984 (No. 84 19226) (8)

au nom de la déposante (9)

élit(é lisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

35, boulevard Royal (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les  
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à // mois. (11)

Le mandataire

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des  
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

24 juillet 1985

à 15 heures



Pr. le Ministre  
 de l'Économie et des Classes Moyennes.

p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu — (3) agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt  
 en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)  
 pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois

**REVENDEICATION DE LA PRIORITE**

D. 52.433

de la demande de brevet / du modèle d'utilité

En GRANDE-BRETAGNE

Du 27 juillet 1984



**Mémoire Descriptif**

déposé à l'appui d'une demande de

**BREVET D'INVENTION**

au

**Luxembourg**

au nom de: COOKSON GROUP plc

pour: Procédé d'extraction de zircone à partir de zircon dissocié.

Procédé d'extraction de zircone à partir de zircon dissocié.

Il est bien connu de dissocier le zircon en zircone et en silice en le chauffant à une température élevée dans un four à arc, à résistance ou au plasma, ce chauffage étant suivi d'une trempe. Au cours de ce traitement, une certaine quantité de silice est perdue sous forme de vapeur, en particulier, dans le cas d'un four à arc. On sait également qu'il est possible de récupérer la zircone du zircon dissocié en extrayant la silice par traitement avec de la soude caustique. Ce procédé présente un inconvénient du fait que la zircone récupérée dans le résidu peut avoir une teneur intolérablement élevée en silice.

C'est ainsi que, par analyse fluoroscopique aux rayons X, la Demanderesse a examiné un échantillon spécifique de zircon dissocié obtenu dans un four au plasma et elle a trouvé que cet échantillon avait la composition suivante (en parties en poids) :

	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	68,3%
	SiO <sub>2</sub>	31,8%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33
	CaO	0,02
25	TiO <sub>2</sub>	0,26
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05

Lorsqu'on a agité 50 g de cette matière avec une solution à 50% en poids de soude caustique pendant environ 6 heures à 95°C, par analyse fluoroscopique aux rayons X, on a trouvé que le résidu contenait :

	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	98,05%
	SiO <sub>2</sub>	1,04

Toutefois, pour de nombreuses applications industrielles de la zircone, par exemple, dans l'in-

industrie des matières céramiques, l'électronique et l'industrie technique, une teneur en silice inférieure à 0,1% est exigée.

5 En conséquence, la Demanderesse a tenté de séparer les constituants du zircon dissocié d'une manière différente, c'est-à-dire en lixiviant la zircone du produit dissocié et en laissant subsister la silice dans le résidu. Cette façon de procéder s'est avérée être extrêmement difficile, étant donné  
10 que le zircon dissocié est un produit vitreux constitué de petits morceaux de silice dans lesquels sont enfermées des particules de zircone.

La Demanderesse a tenté de réaliser une lixiviation sélective de la zircone à partir de ce produit par traitement avec des acides, mais ces tentatives n'ont pas été couronnées de succès. Seul l'acide fluorhydrique a assuré l'extraction de la zircone, mais cet acide a également extrait la silice.

20 Finalement, les tentatives de la Demanderesse ont été couronnées de succès lorsqu'elle a découvert qu'en broyant le zircon dissocié à une granularité suffisamment faible pour exposer la zircone provenant de la silice vitreuse environnante, la zircone pouvait être lixiviée efficacement avec l'acide sulfurique  
25 en laissant subsister la silice.

La présente invention fournit un procédé en vue d'extraire la zircone du zircon dissocié, ce procédé comprenant les étapes consistant à broyer le zircon dissocié à une granularité suffisamment  
30 faible pour libérer la zircone de la silice vitreuse environnante et chauffer le produit broyé à une température se situant dans l'intervalle allant de 200 à 350°C avec un excès d'acide sulfurique concentré afin de convertir la zircone en sulfate de zirconium.  
35

Le degré d'extraction de la zircone dépend du degré de finesse auquel le zircon dissocié est broyé, de l'excès d'acide sulfurique concentré (98%) vis-à-vis de la quantité stoechiométrique requise pour la réaction avec la zircone présente, du temps imparti pour la réaction, ainsi que de la température réactionnelle.

Au cours des expériences initiales de la Demanderesse, on a soumis du zircon dissocié ayant la composition indiquée à l'exemple 1 ci-après à un broyage par voie humide en particules d'une granulométrie (évaluée au microscope optique) se situant entre 1 et 8 microns. Lors du chauffage dans les conditions de l'exemple 1, la quantité de zircone (plus oxyde de hafnium) entrant en solution était de 85%. Lors d'un broyage davantage prolongé en vue d'obtenir une poudre contenant une proportion considérable de particules d'un diamètre inférieur à 1 micron et légèrement au-delà de 5 microns (à nouveau évalué par microscopie) avec chauffage comme indiqué ci-dessus, le rendement était de 96%.

Dans les expériences ci-dessus, la quantité d'acide utilisé était de 6,7 fois la quantité stoechiométrique. En adoptant le même excès considérable et les mêmes conditions, les autres résultats ci-après (obtenus cette fois avec un zircon dissocié différent) de la composition :

	$ZrO_2 + HfO_2$	68,3%
	$SiO_2$	31,8%
30	$Al_2O_3$	0,33%
	CaO	0,02%
	$TiO_2$	0,26%
	$Fe_2O_3$	0,05%

illustrent l'avantage qu'offre un broyage en fines particules. En broyant différentes proportions de

cette matière en particules ayant des granularités moyennes (approximatives) différentes, le rendement a varié de la manière suivante :

	Granularité moyenne des particules	Pourcentage d'agent d'extraction de $ZrO_2$
5	Non broyé	0,0
	20 microns	36,6
	15 microns	56,4
10	3 microns	88,6

Des travaux ultérieurs ont indiqué qu'une température plus élevée et une période de chauffage davantage prolongée permettaient d'obtenir une extraction satisfaisante en utilisant un plus faible excès stoechiométrique de l'acide.

C'est ainsi que, lorsqu'on l'a chauffée pendant 3 heures à  $300^\circ C$ , une matière broyée à l'échelle industrielle en particules ayant la granulométrie suivante (déterminée par sédimentation) :

20	80% en dessous de 38 microns
	60% en dessous de 35 microns
	40% en dessous de 15 microns
	20% en dessous de 7 microns
	10% en dessous de 3 microns

a donné une extraction de 90,3% de la zircone contenue en utilisant un excès quadruplé de l'acide, ainsi qu'une extraction de 85% avec un excès double. Ce dernier chiffre a été porté à 91,7% par chauffage pendant 6 heures.

En conséquence, il est préférable que la granularité moyenne des particules du zircon dissocié ne dépasse pas 10 microns, que l'on utilise au moins deux fois la quantité stoechiométrique d'acide sulfurique, que la température réactionnelle soit d'au moins  $300^\circ C$  et que le temps de réaction dépasse 3

heures.

Au terme de la réaction, on peut récupérer le sulfate de zirconium en séparant l'acide sulfurique par évaporation et en ajoutant de l'eau froide à la pâte formée pour obtenir une solution acide contenant du sulfate de zirconium, ainsi qu'un résidu contenant de la zircone et de la silice non traitées. Le sulfate de zirconium à 4 molécules d'eau peut être cristallisé sélectivement hors de cette solution afin de le séparer de faibles quantités de sulfates d'autres métaux extraits par l'acide sulfurique.

Dès lors, ce procédé fournit du sulfate de zirconium chimiquement pur qui peut être transformé en d'autres sels ou oxydes de zirconium, ainsi qu'on l'exige. En conséquence, lors d'un chauffage à 1100°C, le sulfate de zirconium à 4 molécules d'eau est transformé en zircone de haute pureté.

Le procédé selon l'invention sera décrit ci-après plus en détail en se référant aux exemples suivants.

#### EXEMPLE 1

Du zircon dissocié par fusion dans un four à arc et en soumettant le produit obtenu à une trempe dans l'eau, a été soumis à un broyage par voie humide dans un broyeur classique de laboratoire et dans les conditions suivantes :

Longueur interne du broyeur	100 mm
Diamètre interne du broyeur	95 mm
Milieu de broyage	Boulets de haute densité de 19,05 mm
Charge d'échantillon	400 g
Volume d'eau	250 cm <sup>3</sup>
Temps de broyage	24 heures
Granularité des particules de la matière de départ	1-4 mm

Granularité des particules  
de la matière broyée

> 1,0-8  $\mu\text{m}$   
(c'est-à-dire :  
granularité maxi-  
male : 8 microns -  
éventuellement très  
peu de particules  
de moins de 1 micron).

5

L'analyse (en proportions pondérales) de  
la matière de départ, effectuée par spectrométrie  
fluoroscopique aux rayons X, était la suivante :

10

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$  84,87%

$\text{SiO}_2$  13,1%

$\text{Al}_2\text{O}_3$  1,2%

$\text{CaO}$  0,03%

15

$\text{TiO}_2$  0,14%

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,29%

Après séchage, on a agité le zircon dissocié  
et broyé (20 g) dans un récipient fermé muni d'un  
condenseur à reflux, à 220°C, avec 100 cm<sup>3</sup> d'acide  
sulfurique concentré pendant 3 heures, après quoi  
on a enlevé le condenseur à reflux et on a séparé  
la majeure partie de l'acide sulfurique par évapora-  
tion pour obtenir une pâte. Après refroidissement,  
on a ajouté 300 cm<sup>3</sup> d'eau, on a agité le mélange et  
on l'a filtré. Lors de l'évaporation d'une quantité  
suffisante d'eau, on peut récupérer des cristaux de  
sulfate de zirconium à 4 molécules d'eau. 85% de  
la zircone et de l'oxyde de hafnium présents dans  
la matière de départ ont réagi avec l'acide sulfuri-  
que et on les a extraits en solution. On a analysé  
le résidu (5,6 g) par spectrométrie fluoroscopique  
aux rayons X :

20

25

30

	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	43,4%
	SiO <sub>2</sub>	46,96%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,27%
	CaO	0,13%
5	TiO <sub>2</sub>	0,31%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26%

On a analysé les cristaux de sulfate de zirconium à 4 molécules d'eau par la même technique :

	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	81,5%
10	SiO <sub>2</sub>	0,02%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08%
	CaO	0,04%
	TiO <sub>2</sub>	0,00%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03%

15 Ces résultats représentent une extraction de 86% en poids de la zircone dans le zircon dissocié.

#### EXEMPLE 2

Dans les mêmes conditions et pendant 24 heures, on a soumis, à un broyage complémentaire, 20 la matière broyée obtenue en broyant le zircon dissocié comme décrit ci-dessus.

Granularité des particules avant le deuxième broyage :  
> 1,0 - 8,0 μm.

Granularité des particules après le deuxième broyage :  
25 < 1,0 - 5,0 μm

(c'est-à-dire que la poudre obtenue à la suite du deuxième broyage contenait une proportion considérable de particules d'un diamètre inférieur à 1 μm et quelques particules d'un diamètre supérieur à 30 5 μm). On a fait réagir cette poudre avec de l'acide sulfurique concentré exactement comme décrit à l'exemple 1.

35 96% de la zircone plus l'oxyde de hafnium présents dans la matière de départ ont réagi avec l'acide sulfurique.

Le résidu (3,7 g) a été analysé comme décrit précédemment :

	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	8,02%
	SiO <sub>2</sub>	71,9%
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,72%
	CaO	0,23%
	TiO <sub>2</sub>	0,31%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27%

Les cristaux de sulfate de zirconium à 4 moléculaires d'eau obtenus à partir de la solution par évaporation de la quantité nécessaire d'eau ont répondu à l'analyse suivante :

	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	81,76%
	SiO <sub>2</sub>	0,03%
15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04%
	CaO	0,05%
	TiO <sub>2</sub>	0,00%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02%

Tandis que le zircon dissocié non broyé ne réagit pas avec l'acide sulfurique concentré chaud, le procédé selon l'invention permet la solubilisation de 96% de la zircone contenue, les cristaux obtenus de sulfate de zirconium ne contenant que 0,02-0,03% de silice.

### 25 EXEMPLE 3

Dans cet exemple, la matière de départ était du zircon dissocié obtenu dans un four à résistance électrique en particules d'une granularité de 1-2 mm avant le broyage. On a soumis ce zircon à un broyage par voie humide de la même manière que celle décrite dans les deux premiers exemples pour obtenir une matière broyée dont la majeure partie des particules avaient une granularité se situant entre 2 et 7 microns. L'analyse chimique de cette matière était la suivante (exprimée en % en poids) :

	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	66,4
	SiO <sub>2</sub>	32,9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41
	CaO	0,05
5	TiO <sub>2</sub>	0,20
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28

On a fait réagir une portion de 20 g à 220°C pendant 3 heures avec 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. Lorsque le sulfate de zirconium est entré en solution aqueuse, le résidu répondait à l'analyse suivante :

	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	11,0
	SiO <sub>2</sub>	84,0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,77
15	CaO	0,15
	TiO <sub>2</sub>	0,20
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10

#### EXEMPLE 4

Une quantité d'une deuxième charge de zircon dissocié que l'on a broyée par voie sèche à l'échelle industrielle, était caractérisée par la granulométrie et l'analyse chimique suivantes :

Analyse chimique (% en poids)

	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	76,7
25	SiO <sub>2</sub>	21,6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48
	CaO	0,06
	TiO <sub>2</sub>	0,12
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09

30 Granulométrie des particules (% en poids de particules sous-dimensionnées)

	100 μm	100
	50	90
	20	50
35	10	30

6 $\mu\text{m}$	18
3	10
2	7

On a chauffé une portion de 1 kg avec  
 5 2.500 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré (98%) (quatre  
 fois la quantité stoechiométrique) à 300°C pendant  
 3 heures tout en agitant dans un ballon muni d'un  
 condenseur destiné à éliminer l'eau formée au cours  
 de la réaction. On a dissous le sulfate de zirconium  
 10 formé par la réaction dans l'eau et on a déterminé  
 le pourcentage d'extraction de zirconium en analysant  
 la solution. L'extraction était de 90,3%.

#### EXEMPLE 5

Tout en agitant à 300°C, on a chauffé une  
 15 portion de 2 kg du même zircon dissocié broyé que  
 celui utilisé à l'exemple 4 avec 2.500 cm<sup>3</sup> d'acide  
 sulfurique concentré (98%) (deux fois la quantité  
 stoechiométrique) pendant 4 heures et demie, à nou-  
 veau de façon à éliminer l'eau de la réaction.  
 20 L'extraction de zircone, déterminée par analyse de  
 la solution après dissolution du sulfate de zirconium  
 dans l'eau, était de 85,3%.

#### EXEMPLE 6

On a fait réagir du zircon dissocié et broyé,  
 25 ainsi que de l'acide sulfurique dans les mêmes quan-  
 tités et de la même manière qu'à l'exemple 5, avec  
 cette exception que la période de chauffage a été  
 portée à 6 heures. La proportion de zircone entrant  
 en solution s'est accrue à 91,7%.

30 On a combiné les solutions de sulfate de  
 zirconium obtenues comme décrit dans les exemples  
 4, 5 et 6. On a évaporé une portion de la solution  
 afin de concentrer le sulfate de zirconium à 4 molé-  
 cules d'eau.

On a séché et calciné une portion de 3,5 kg (poids à sec) des cristaux pendant une heure à 1.200°C et on a obtenu 1 kg de zircone répondant à l'analyse suivante :

5	HfO <sub>2</sub>	2,33
	SiO <sub>2</sub>	0,04
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
	CaO	0,01
	TiO <sub>2</sub>	0,04
10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
	SO <sub>3</sub>	moins de 0,04

Dans les exemples ci-dessus, le produit obtenu, à savoir le sulfate de zirconium à 4 molécules d'eau, contient une faible proportion de sulfate de hafnium provenant du zircon minéral initial, qu'il est difficile de séparer, mais dont la présence n'est pas préjudiciable. Hormi le zirconium métallique utilisé dans l'industrie nucléaire, il est de pratique courante de prendre le zirconium et le hafnium ensemble en considération, étant donné que les propriétés chimiques de ces deux éléments et de leurs composés sont à ce point semblable qu'ils sont pratiquement identiques.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'extraction de zircone du zircon dissocié, caractérisé en ce qu'on broie le zircon dissocié à une granularité suffisamment faible pour libérer la zircone de la silice vitreuse environnante,  
5 puis on chauffe le produit broyé à une température se situant dans l'intervalle allant de 200 à 350°C avec un excès d'acide sulfurique concentré afin de convertir la zircone en sulfate de zirconium.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la granularité moyenne des particules du zircon dissocié et broyé ne dépasse pas 10 microns.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise au moins deux fois  
15 la quantité stoechiométrique d'acide sulfurique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température réactionnelle est d'au moins 300°C.
- 20 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le temps de chauffage est d'au moins 3 heures.
- 25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes complémentaires consistant à séparer l'acide sulfurique du mélange réactionnel par évaporation, ajouter de l'eau froide à la pâte obtenue pour former une solution acide et cristalliser le sulfate de zirconium à 4 molécules d'eau hors de cette solution.