

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 872 811

②① N° d'enregistrement national : **04 07721**

⑤① Int Cl⁸ : C 01 G 27/04 (2006.01), C 01 G 25/04, B 01 D 3/40,
C 22 B 34/14

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 09.07.04.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.01.06 Bulletin 06/02.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *COMPAGNIE EUROPEENNE DU
ZIRCONIUM-CEZUS Société anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : DELONS LAURENCE, LAGARDE
STEPHANE, FAVRE REGUILLON ALAIN, PELLET
ROSTAING STEPHANE, LEMAIRE MARC et PORIEL
LUDOVIC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ **PROCEDE DE SEPARATION ET PURIFICATION DU HAFNIUM ET DU ZIRCONIUM.**

⑤⑦ Procédé pour la séparation du hafnium et du zirco-
nium, à partir d'un mélange contenant $ZrCl_4$ et $HfCl_4$, le pro-
cédé comprenant les étapes suivantes:

1. introduire le mélange de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ sous forme va-
peur dans une colonne de distillation extractive en continu;
2. procéder à l'absorption sélective des vapeurs de
 $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ par un solvant d'extraction circulant à contre-
courant desdites vapeurs dans la colonne de distillation;
3. soutirer un mélange liquide ou gazeux de $ZrCl_4$ et
 $HfCl_4$ enrichi en $ZrCl_4$;
4. soutirer un mélange liquide ou gazeux de $ZrCl_4$ et
 $HfCl_4$ enrichi en $HfCl_4$;
5. hydrolyser le mélange obtenu à l'étape (4) dans une
solution aqueuse d'acide inorganique fort, de manière à for-
mer une solution aqueuse ayant de 7 à 12 moles d'acide par
litre;
6. faire passer la solution obtenue à l'étape (5) dans une
résine échangeuse d'anions;
7. laisser éluier et récupérer une fraction enrichie en
hafnium.

FR 2 872 811 - A1



La présente invention est relative à un procédé permettant la séparation et la purification du hafnium et du zirconium.

5 Le minerai zircon contient du zirconium, de façon majoritaire, et du hafnium (généralement de 1 à 3% en poids). Pour son usage dans la filière nucléaire, après carbochloration du minerai, le zirconium doit être débarrassé au maximum du hafnium, lequel se retrouve donc dans les fractions résiduelles des procédés de purification du zirconium. Le hafnium peut être valorisé à son tour, ce qui nécessite sa propre purification.

10

A titre d'exemple, l'un des procédés les plus performants employés actuellement pour la purification du zirconium est celui connu sous le nom de procédé de séparation en sels fondus, ou distillation extractive en sels fondus (FR-A-2 250 707 et FR-A-2 629 360). Ce procédé utilise une colonne de distillation à plusieurs plateaux, supportant chacun une
15 couche de sels fondus. Un mélange de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$, issu de la carbochloration du minerai zircon, est introduit dans la colonne à l'état gazeux. Une fraction $ZrCl_4$ est récupérée dans la phase solvant en pied de colonne, tandis qu'une fraction résiduelle enrichie en $HfCl_4$ est entraînée avec la phase vapeur en tête de colonne. Cette fraction résiduelle peut ainsi comporter par exemple de l'ordre de 70% de $ZrCl_4$ et de 30% de
20 $HfCl_4$ (% massique). Une installation industrielle fonctionnant selon ce principe peut être reconconditionnée pour retraiter cette fraction résiduelle et récupérer le hafnium, ce qui se traduit par un fonctionnement discontinu de l'installation.

Par ailleurs, la demande de certaines industries en hafnium toujours plus pur induit aussi
25 un besoin en un procédé permettant de purifier des quantités importantes de hafnium très pur.

Un objectif de l'invention est de proposer un perfectionnement au procédé industriel de séparation zirconium/hafnium par distillation extractive en sels fondus, permettant en sus
30 la récupération et purification du hafnium.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé industriel permettant à la fois de purifier efficacement, et en volumes importants, le hafnium et le zirconium. L'invention a ainsi pour objectif de proposer un tel procédé permettant de produire des fractions
35 enrichies en hafnium ayant des teneurs en zirconium métal inférieures ou égales à

100 ppm mole, et même inférieures ou égales à 50 ppm mole, exprimé par rapport à l'hafnium métal.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un tel procédé qui soit susceptible de
5 fonctionner en continu.

La déposante a trouvé que les meilleures performances pour la séparation du hafnium à partir d'un mélange pulvérulent de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ issu de la distillation extractive étaient obtenues à condition d'opérer de la manière suivante : hydrolyser ce mélange dans une
10 solution aqueuse d'acide inorganique fort, de manière à former une solution aqueuse ayant de 7 à 12 moles d'acide par litre ; faire passer la solution obtenue à l'étape précédente dans une résine échangeuse d'anions, de préférence une résine portant des groupements amine, ammonium ou azine, la résine utilisée étant de préférence pré-conditionnée avec une solution aqueuse d'acide inorganique fort ayant de 7 à 12
15 moles d'acide par litre, puis laisser éluer et récupérer une fraction de ladite solution aqueuse ayant de 7 à 12 moles d'acide par litre, enrichie en hafnium.

L'invention a donc pour objet un procédé pour la séparation et la purification du hafnium et du zirconium à partir d'un mélange contenant $ZrCl_4$ et $HfCl_4$, comprenant :

- 20 (1) introduire le mélange de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ sous forme vapeur dans une colonne de distillation extractive en continu ;
- (2) procéder à l'absorption sélective des vapeurs de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ par un solvant d'extraction circulant à contre-courant desdites vapeurs dans la colonne de distillation ;
- 25 (3) soutirer un mélange liquide ou gazeux de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ enrichi en $ZrCl_4$;
- (4) soutirer un mélange liquide ou gazeux de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ enrichi en $HfCl_4$;
- (5) hydrolyser le mélange obtenu à l'étape (4) dans une solution aqueuse d'acide inorganique fort, de manière à former une solution aqueuse ayant de 7 à 12 moles d'acide par litre ;
- 30 (6) faire passer la solution obtenue à l'étape (5) dans une résine échangeuse d'anions ;
- (7) laisser éluer et récupérer une fraction enrichie en hafnium.

On notera que dans toute la description et les revendications, les termes « comprend »,
35 « comprenant » et similaires dérivés du verbe « comprendre », ont la signification

usuellement attribuée en droit des Etats-Unis d'Amérique ; ces termes signifient que d'autres caractéristiques peuvent être ajoutées; ils ont le même sens que « inclure », « incluant », etc.

- 5 Suivant un aspect de l'invention, le procédé de séparation zirconium/hafnium a pour point de départ un mélange $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ issu de la carbochloration du minerai zircon. Ce minerai contient usuellement un ratio pourcentage en poids hafnium/zirconium compris entre 1/99 et 3/97. Suivant une modalité de l'invention, le mélange de chlorures issu de la carbochloration, a subi un ou des traitements destinés à éliminer certains métaux ou
10 impuretés.

- Les opérations (1) à (4) correspondent à un procédé de purification du zirconium par distillation extractive. Des exemples d'un tel procédé sont décrits dans FR-A-2 250 707, FR-A-2 629 360 et FR-A-2 823 740, documents auxquels l'homme du métier peut se
15 référer pour mettre en œuvre ces étapes. A l'étape (1), on introduit le mélange de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ sous forme de vapeur. Suivant une première modalité, on part d'un mélange solide de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$, que l'on sublime, et l'on introduit les vapeurs de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ dans la colonne de distillation. Typiquement, la température de sublimation est de l'ordre de 330 °C pour une pression de 1 atm. Suivant une deuxième modalité, on part d'une solution de
20 $ZrCl_4$ et $HfCl_4$, que l'on évapore, et l'on introduit les vapeurs de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ dans la colonne de distillation. La température d'évaporation dépend du solvant de dissolution des tétrachlorures, et est généralement comprise entre 200 et 550°C.

- Suivant une modalité avantageuse, cette introduction sous forme vapeur dans la colonne
25 et la distillation dans la colonne à l'étape (2) sont réalisées sous une surpression par rapport à la pression atmosphérique, et cette surpression peut être typiquement comprise entre 0,0005 et 0,5 MPa, et de préférence entre 0,0005 et 0,15 MPa.

- Suivant une modalité avantageuse, l'étape (1) comporte (suivant l'enseignement de
30 FR-A-2 629 360) :

a) dissolution desdits chlorures dans un solvant liquide à pression atmosphérique et à la température Θ_1 pour obtenir une solution de concentration donnée, c'est-à-dire calculable et réglable ; on emploie un solvant permettant la dissolution des tétrachlorures, par exemple l'un de ceux décrits ci-après à titre de solvant d'extraction ;

- b) transfert de cette solution, éventuellement avec stockage intermédiaire, dans un bac de réserve ;
- c) mise sous pression et réglage du débit de cette solution à des valeurs constantes par des moyens connus, par exemple par utilisation d'une pompe volumétrique, ou par utilisation d'une pompe centrifuge complétée par un débitmètre et un régulateur de débit ;
- d) introduction de cette solution mise sous pression et à débit constant dans un évaporateur relié à la colonne de distillation, ledit évaporateur étant à la pression de la colonne au point d'alimentation;
- e) réchauffage de la solution dans cet appareil à une température choisie Θ_2 supérieure à Θ_1 et suffisante pour vaporiser l'essentiel desdits chlorures contenus dans la solution, les vapeurs passant alors avec un débit stable et connu dans ladite colonne.

La température de dissolution Θ_1 peut être comprise entre 200 et 400°C, typiquement entre 250 et 350°C. La pression à partir de l'étape c) peut aller typiquement jusqu'à 0,5 MPa, de préférence jusqu'à 0,15 MPa, et être notamment comprise entre 0,0005 et 0,15 MPa. La température d'évaporation Θ_2 peut être comprise entre 200 et 550°C, notamment entre 430 et 550 °C, typiquement entre 450 et 500°C.

FR-A-2 629 360 décrit en détail, en liaison avec sa figure 1, un procédé et un dispositif d'introduction des tétrachlorures sous forme vapeur, basé sur la modalité qui vient d'être décrite. Ce procédé et ce dispositif sont utilisables pour mettre en œuvre l'invention.

Suivant un aspect de l'invention, on utilise un solvant d'extraction liquide choisi pour avoir une différence de volatilité entre les tétrachlorures de Zr et les tétrachlorures de Hf qui soit la plus élevée possible.

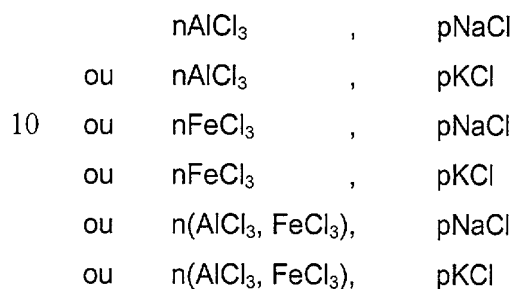
Le solvant d'extraction comprend de préférence un sel fondu. La température de fusion du sel conditionne la température de dissolution des tétrachlorures dans le sel et la température dans la colonne de distillation. La température est choisie de manière que le sel soit au moins substantiellement fondu. Cette température sera généralement comprise entre 200 et 400°C, typiquement entre 250 et 350°C.

Suivant un premier type, le solvant d'extraction comprend un chlorure de métal alcalin et un chlorure métallique acide (chlorure de métalloïde ou de métal de transition). Le chlorure de métal alcalin peut comprendre comme métal Li, Na, K, Cs. On préfère K et Na

pour former KCl et NaCl. Le chlorure métallique acide est de préférence AlCl_3 ou FeCl_3 , ou un mélange de ces deux espèces. Le rapport molaire chlorure d'aluminium et/ou chlorure ferrique sur chlorure de métal alcalin est typiquement supérieur à 0,95 et inférieur à 1,30.

5

Suivant une première modalité avantageuse tirée de FR-A-2 250 707, on utilise un solvant quasi-stoechiométrique de formule



- 15 Le rapport n/p est de préférence maintenu supérieur à 0,95 et de manière préférée entre 1,04 et 1,10.

Suivant une modalité préférentielle tirée de FR-A-2 250 707, on emploie les solvants ci-dessus qui comprennent des sels de potassium.

20

- Suivant une modalité encore plus préférée, tirée de FR-A-2 629 360, on utilise le chloroaluminate de potassium KAlCl_4 ou $(\text{AlCl}_3, \text{KCl})$. Le rendement d'évaporation par réchauffage de la solution entre 430 et 550° C, de préférence entre 450 et 500°C, est supérieur à 70 % et typiquement compris entre 80 et 95 % pour une pression dans l'évaporateur où est fait ce préchauffage, comprise entre 0,0005 et 0,5 MPa, de préférence entre 0,0005 et 0,15 MPa. Grâce à une concentration et un débit de solution stables et à une température de réchauffage stable, on arrive aisément à obtenir un débit de vapeurs de ZrCl_4 hafnié dans la colonne, sous une pression stable et connu à mieux que 1 % près.

30

- Suivant un autre aspect, on emploie un autre type de solvant, conforme à l'enseignement de FR-A-2 823 740. Ce solvant d'extraction comprend au moins un solvant métallique alcalin du type de ceux habituellement utilisés en distillation extractive du zirconium, c'est-à-dire préférentiellement au moins un sel d'un chlorure de métal alcalin et d'un chlorure métallique acide A, tel que AlCl_3 ou FeCl_3 (ce qui donne un chloroaluminate ou un

35

chloroferrate alcalin). A ce "solvant de base", on ajoute un ou plusieurs chlorures métalliques ou métalloïdiques acides B plus faibles que celui ou ceux entrant dans la composition dudit "solvant de base", conduisant ainsi à un sel fondu au moins ternaire. Par définition, un chlorure est dit acide s'il est susceptible de se lier avec des ions Cl^- . Par

5 "plus faible" parlant de l'acidité du chlorure métallique B, on entend que l'élément lié au chlore dans ce chlorure métallique (ou métalloïdique) acide B a une affinité pour les ions Cl^- inférieure à celle de l'élément lié au chlore dans le chlorure métallique acide A. L'acidité du chlorure ou d'un mélange de chlorures, c'est-à-dire son pCl défini par $\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-]$, peut être déterminée de manière simple à partir de la mesure du potentiel

10 libre du chlorure ou du mélange. Il suffit de le mesurer sur un fil d'aluminium et par rapport à une électrode de référence composée d'un fil d'aluminium trempant dans un mélange AlCl_3 -KCl saturé en KCl. Le pCl est obtenu par la formule : $E = E_0 - (4RT/3F)\ln[\text{Cl}^-]$ avec E_0 = potentiel libre du chlorure ou du mélange de chlorures, R = constante = 8,314, T = température en Kelvins, F = constante de Faraday, $\ln[\text{Cl}^-]$ = logarithme népérien de la

15 concentration en ion Cl^- .

Les chlorures métalliques ou métalloïdiques acides B sont notamment choisis parmi les chlorures d'alcalino-terreux (e.g. Mg), les chlorures de métaux de transition (e.g. Zn, Cu, Ni, Co, et éventuellement Fe ; Zn et Cu étant préférés parmi les métaux de transition), ou

20 certains métalloïdes tels que Pb et Sn. Préférentiellement, les chlorures métalliques acides B sont au degré d'oxydation II. Avantageusement ils possèdent en outre une coordinence de 4 dans le mélange. Il s'agit de préférence du chlorure de magnésium MgCl_2 et/ou du chlorure de zinc ZnCl_2 .

25 Dans le "solvant de base", le chlorure de métal alcalin peut comprendre comme métal Li, Na, K, Cs. On préfère KCl et NaCl. Le chlorure métallique acide A et le chlorure métallique ou métalloïdique acide B sont choisis de façon à respecter la règle de plus faible acidité de B/A énoncée ci-dessus. De préférence, le chlorure métallique acide A est AlCl_3 et/ou FeCl_3 . On préfère avoir les combinaisons $\text{AlCl}_3 + \text{KCl}$ et/ou $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$

30 comme solvant de base. Il est possible d'utiliser AlCl_3 dans le solvant de base et un chlorure de fer comme chlorure métallique ou métalloïdique acide B. Dans ce cas, le chlorure de fer est de préférence FeCl_2 .

Conformément aux modes de réalisation préférés concernant ce type de solvant

35 d'extraction, on a :

- solvant de base :

AlCl_3 et/ou FeCl_3 comme chlorure métallique acide A, de préférence avec KCl et/ou NaCl comme chlorure de métal alcalin ;

plus préférentiellement $\text{AlCl}_3 + \text{KCl}$ et/ou $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$;

5 - chlorure métallique acide B :

MgCl_2 et/ou ZnCl_2 et/ou CuCl_2 , de préférence MgCl_2 et/ou ZnCl_2 .

Avantageusement, le rapport molaire chlorure métallique acide A (e.g. chlorure d'aluminium et/ou chlorure ferrique) sur chlorure de métal alcalin est compris entre 0,7 et 1,3. Il est de préférence compris entre 0,8 et 1. Le rapport molaire chlorure métallique ou métalloïdique acide B sur chlorure métallique acide A (e.g. chlorure d'aluminium et/ou chlorure ferrique) est avantageusement compris entre 0,01 et 1,5, de préférence entre 0,1 et 0,3.

15 Avec ce type de solvant d'extraction, la distillation peut notamment être conduite à une température comprise entre 250 et 550 °C, de préférence entre 250 et 350 °C.

Suivant le solvant d'extraction utilisé, le mélange riche en zirconium peut être obtenu en tête de colonne, sous forme de vapeur, ou en pied de colonne, sous forme liquide. Le mélange riche en hafnium est obtenu à l'inverse, en pied de colonne, sous forme liquide, ou en tête de colonne, sous forme vapeur. Les mélanges sont ensuite de préférence traités avec passage dans un condenseur pour récupérer des mélanges pulvérulents.

25 Avec les solvants du premier type, par exemple décrits dans FR-A-2 250 707 et FR-A-2 629 360, le mélange riche en zirconium est obtenu à l'étape (3) en pied de colonne, tandis que des vapeurs enrichies en hafnium sont récupérées en tête de colonne (étape (4)). Le mélange gazeux ZrCl_4 et HfCl_4 enrichi en HfCl_4 est introduit dans un condenseur, d'où l'on récupère un mélange pulvérulent.

30 Avec les solvants du deuxième type décrits dans FR-A-2 823 740, le mélange riche en hafnium est obtenu à l'étape (3) en pied de colonne, tandis que les vapeurs enrichies en zirconium sont récupérées en tête de colonne (étape (4)). Le mélange gazeux ZrCl_4 et HfCl_4 enrichi en ZrCl_4 est introduit dans un condenseur, d'où l'on récupère un mélange pulvérulent.

La récupération du tétrachlorure enrichi en pied de colonne (hafnium ou zirconium suivant le solvant utilisé) peut être réalisée comme suit. La solution enrichie issue du pied de colonne est introduite dans une colonne, par exemple colonne dite de « stripping » ou colonne d'épuisement, où elle s'écoule contre un courant de gaz, par exemple de l'azote.

5 Le gaz entraîne les vapeurs du tétrachlorure enrichi vers le haut de cette colonne. Suivant un mode de réalisation préféré, ce flux est ensuite dirigé vers un condenseur pour récupérer le tétrachlorure enrichi sous forme solide. Ainsi, avec un solvant d'extraction du type chloroaluminate alcalin ou chloroferrate alcalin, e.g. KAlCl_4 ou $(\text{AlCl}_3, \text{KCl})$, le gaz entraîne des vapeurs enrichies en tétrachlorure de zirconium vers le condenseur. En

10 variante, on remplace l'entraînement par le gaz, par une légère dépression, par exemple appliquée dans le condenseur, e.g. au moyen d'une pompe à vide. Suivant une caractéristique, la solution en pied de colonne de stripping peut être recyclée en haut de la colonne de distillation, par exemple à travers l'absorbeur qui sera décrit plus loin. Suivant une autre caractéristique, entre le pied de colonne de distillation et la colonne de

15 stripping peut être disposé un bouilleur permettant une recirculation partielle du solvant en pied de colonne de distillation.

La récupération du tétrachlorure enrichi en tête de colonne peut être réalisée comme suit. Les vapeurs enrichies en hafnium ou en zirconium (suivant le solvant utilisé) passent de

20 la colonne de distillation dans un absorbeur muni d'un dispositif de refroidissement. Cet absorbeur permet de dissoudre dans le solvant une partie des vapeurs de tétrachlorures, tandis que les vapeurs restantes sont récupérées. Suivant un mode de réalisation préféré, ces vapeurs sont ensuite dirigées vers un condenseur pour récupérer sous forme solide une phase enrichie en tétrachlorure de hafnium ou de zirconium (suivant le solvant

25 d'extraction utilisé). Ainsi, avec un solvant d'extraction du type chloroaluminate alcalin ou chloroferrate alcalin, e.g. KAlCl_4 ou $(\text{AlCl}_3, \text{KCl})$, des vapeurs enrichies en tétrachlorure de hafnium sont dirigées vers le condenseur.

Suivant une caractéristique, on procède à une élimination de l'aluminium éventuellement

30 présent, de préférence à la fois de la fraction enrichie en hafnium et de la fraction enrichie en zirconium. Suivant un premier aspect, on élimine l'aluminium des vapeurs issues de la tête de colonne, en amont du condenseur lorsqu'il en est prévu un. Suivant un deuxième aspect, on élimine l'aluminium en aval de la colonne de stripping et en amont du condenseur lorsqu'il en est prévu un. De préférence, on exécute ces deux étapes. Un

35 exemple de dispositif d'élimination de l'aluminium est celui décrit dans FR-A-2 543 162.

Suivant une caractéristique de l'invention, la distillation extractive est conduite pour produire un mélange $Hf+Z_r$ de composition :

- 5 - $Z_r/(Z_r+Hf)$ allant de 70 à 85 % molaire (55 à 75 % massique),
- $Hf(Z_r+Hf)$ allant de 15 à 30 % molaire (25 à 45 % massique)

10 Suivant une première modalité de mise en œuvre de l'étape (5), on utilise une fraction enrichie en hafnium obtenue sous forme pulvérulente dans le condenseur. Suivant une caractéristique, la fraction enrichie solide obtenue dans le condenseur est soutirée en pied de condenseur pour alimenter l'étape (5) où l'on hydrolyse ladite fraction pulvérulente à l'aide de la solution acide, avant de la diriger vers la résine à l'étape (6). Dans un mode de réalisation avantageux, soutirage, hydrolyse et circulation vers la résine sont effectués en continu.

15 Suivant une deuxième modalité, ce sont les vapeurs enrichies obtenues à l'étape (4) qui sont utilisées pour l'étape (5). Suivant une caractéristique, on fait barbotter ces vapeurs dans la solution acide, de manière à assurer l'hydrolyse de la fraction, puis on envoie le produit de l'hydrolyse vers la résine à l'étape (6). Dans un mode de réalisation avantageux, les vapeurs sont envoyées en continu dans la solution d'hydrolyse, et la
20 solution obtenue est amenée en continu vers la résine.

 Suivant un aspect préféré, la résine utilisée à l'étape (6) est mouillée (conditionnée ou pré-conditionnée) avec une solution aqueuse d'acide inorganique fort ayant de 7 à 12 moles d'acide par litre. Une modalité préférée consiste à conditionner la résine avec
25 une solution comprenant le même acide qu'à l'étape (5), et ayant une concentration en acide proche ou identique à la solution obtenue à cette étape.

 Sans vouloir être lié par la théorie, on pense que la solution dite d'alimentation obtenue à l'étape (5) contient des composés du zirconium sous forme anionique, et des composés
30 du hafnium généralement sous forme non ionique, que lors du passage dans la résine, les anions principalement à base de zirconium sont retenus par la résine, par un processus d'échange d'ions, si bien que, avant saturation d'une certaine proportion des groupements de la résine par les ions à base de zirconium, l'éluat sortant de la résine contient surtout les composés du hafnium.

35

On fait donc passer la solution d'alimentation à travers la résine de manière à produire un éluat, et l'on récupère une fraction riche en hafnium dans la solution d'acide inorganique fort ayant de 7 à 12 moles d'acide par litre. Le degré de pureté ou d'enrichissement en hafnium peut varier en fonction de l'instant où le prélèvement est effectué, et l'on peut donc récupérer une fraction ou plusieurs fractions ayant des degrés de pureté différents. On peut ainsi récupérer, par exemple, une fraction ayant une teneur en zirconium métal inférieure ou égale à 100 ppm molaire exprimée par rapport à l'hafnium métal, une fraction ayant une teneur inférieure ou égale à 50 ppm, une fraction ayant une teneur inférieure ou égale à 30 ppm et éventuellement plusieurs de ces fractions. Suivant une modalité encore plus avantageuse, on récupère une fraction de pureté d'environ 20 ppm molaire de Zr métal par rapport à Hf métal.

Cette phase d'élution de fraction riche en hafnium peut être contrôlée pendant le processus de purification, auquel cas on procède à des prélèvements d'éluat et à un contrôle concernant leur teneur en composé du zirconium et/ou du hafnium. Les éluats peuvent être analysés par exemple par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) pour déterminer la pureté des fractions en hafnium ou en zirconium, ce qui permet notamment de sélectionner les fractions, s'il y a lieu. Davantage de précisions sont données dans la description détaillée. On peut aussi disposer d'un mode opératoire standardisé.

Une fois qu'un certain degré de saturation des groupements de la résine a été atteint, l'éluat sortant de la résine tend à correspondre globalement à la solution d'alimentation. La résine peut ensuite subir des traitements pour être re-conditionnée et/ou pour récupérer les métaux hafnium et zirconium encore présents.

Suivant un aspect de l'invention, après l'étape (7), on procède à un nettoyage [étape (8)] de la résine afin d'éliminer le zirconium et le hafnium qui étaient présents dans la résine, en interstitiel, sans y être accroché.

Suivant une première modalité de cette étape (8), on vide la résine de son contenu liquide, par exemple par gravité ou par une chasse au moyen d'air ou de gaz (e.g. azote).

Suivant une deuxième modalité de cette étape (8), on fait circuler dans la résine une solution de rinçage, qui a la particularité de ne pas entraîner le décrochage des composés

du zirconium liés à la résine par interaction ionique. On utilise de préférence une solution d'acide inorganique fort ayant de 7 à 12 moles d'acide par litre, et ayant un nombre de moles d'acide par litre supérieur ou sensiblement identique à la solution d'alimentation formée à l'étape (5). Par sensiblement identique, on entend que la concentration en acide peut varier par rapport à l'étape (5) y compris vers des valeurs inférieures, tout en restant dans des limites qui n'entraînent pas de décrochage sensible des composés du zirconium liés à la résine par interaction ionique. On préfère utiliser le même acide (e.g. HCl) qu'à l'étape (5). On préfère aussi utiliser la même concentration en acide. Le produit de rinçage peut être à son tour réintroduit dans le procédé à l'étape (5).

10

Suivant une troisième modalité de l'étape (8), on commence par vider la résine, e.g. par gravité ou par chasse, puis on la rince comme il vient d'être décrit.

15

Suivant une modalité préférée, l'étape (8) est effectuée juste après la récupération de la fraction riche ou de la dernière fraction riche en hafnium. Le suivi de la phase d'élution par analyse des éluats mentionné plus haut permet de déterminer ce moment où il devient inutile de poursuivre l'alimentation en mélange zirconium et hafnium.

20

Suivant un aspect de l'invention, après l'étape (8), on procède à un lavage à l'eau ou avec une solution aqueuse équivalente qui permet de décrocher les composés du zirconium liés à la résine par interaction ionique et la récupération d'une solution aqueuse riche ou purifiée en zirconium : étape (9).

25

Par « solution aqueuse équivalente », on entend une solution aqueuse capable de décrocher le composé du zirconium, par exemple une solution d'acide de force inférieure à la solution utilisée aux étapes précédentes, e.g. une solution aqueuse comportant de 0 à 7 moles, plus particulièrement de 0 à 6 moles d'acide par litre, choisie inférieure à la solution utilisée précédemment.

30

Suivant une modalité particulière de cette étape (9), on procède à un décrochage graduel à l'aide de solutions aqueuses ayant des concentrations en acide décroissantes. De préférence, on utilise de l'eau en dernier lieu. Par exemple on réalise au moins un premier décrochage à l'aide d'une solution aqueuse acide conforme (par exemple HCl 0,1 à 7, notamment 0,1 à 6 moles par litre) suivi d'un décrochage de finition à l'eau.

35

La ou les solutions de décrochage entraînent le décrochage des composés métalliques fixés à la résine par interaction ionique, et cette étape permet donc de récupérer une ou plusieurs fractions riches ou purifiées en zirconium avec des teneurs en Hf métal par exemple inférieures ou égales à 250, 50, 40, 25 ou 10 ppm molaire exprimé par rapport à Zr+Hf.

Lorsque la récupération d'une fraction riche en zirconium n'est pas retenue, l'étape (8) peut être omise et l'on passe directement de l'étape (7) à l'étape (9).

L'acide inorganique fort utilisé dans les différentes étapes est défini comme ayant un pKa par rapport à l'eau compris entre -12 et 4. Il est de préférence choisi parmi HCl et H₂SO₄. Suivant un mode de réalisation préféré, la solution acide formée à l'étape (5) et les solutions d'acide utilisées aux autres étapes contiennent de 7,5 à 9,5 moles d'acide par litre. De préférence, les solutions d'acide utilisées lors des différentes étapes sont similaires ou identiques. Suivant le mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise des solutions aqueuses de HCl à toutes les étapes, et notamment des solutions contenant de 7,5 à 9,5 moles d'acide par litre.

La résine utilisée comporte une phase solide qui résiste aux solutions acides employées dans la conduite du procédé. Convient toute résine organique usuelle portant des groupements fonctionnels cationiques, et dont le contre-ion (anion) est capable de s'échanger avec les composés anioniques du zirconium présents dans la solution acide d'alimentation conforme à l'invention. Les groupements sont avantageusement des groupements amine, ammonium et/ou azine.

Les résines organiques peuvent être des résines anioniques fortes ou faibles. Leurs groupements fonctionnels sont de préférence représentés par, ou comprennent :

- les amines primaires, secondaires ou tertiaires, les substituants autres que H étant préférentiellement choisis parmi alkyle linéaire ou ramifié en C₁ à C₆, phényle ou alkylphényle, avec alkyle comme défini supra, hydroxyalkyl linéaire ou ramifié en C₁ à C₆, et combinaisons ; dans un mode de réalisation préféré, les substituants autres que H sont des alkyles ;
- les ammoniums quaternaires dans lesquels les substituants peuvent être choisis parmi les alkyles, linéaires, ramifiés ou cycliques, en C₁ à C₆, phényle, ou alkylphényle, avec alkyle comme défini supra, hydroxyalkyl linéaire ou

ramifié en C₁ à C₆, et combinaisons ; dans un mode de réalisation préféré, les substituants sont des alkyles ;

- les azines : les hétérocycles azotés tels que pyridine, 1,2-diazabenzène (ou pyridazine), 1,3-diazabenzène (ou pyrimidine) et 1,4-diazabenzène (ou pyrazine), 1,2,3-triazabenzène (ou 1,2,3-triazine), 1,2,4-triazabenzène (1,2,4-triazine), 1,3,5-triazabenzène (ou 1,3,5-triazine), et les analogues ammoniums quaternaires correspondant obtenu par substitution des azotes par des groupements alkyles linéaires ou ramifiés en C₁ à C₆.

10 Il est préférable d'utiliser des résines dont le contre-ion est de même nature que l'acide utilisé pour la solution acide. Avec HCl, on préfère utiliser ces résines sous forme de chlorure (contre-ion Cl⁻). Avec l'acide sulfurique, on préfère utiliser ces résines sous forme de sulfate (contre-ion SO₄²⁻).

15 Suivant un premier mode de réalisation, la phase solide est formée de résine sous forme particulaire, e.g. sous forme de billes plus ou moins sphériques, ayant des dimensions moyennes de particule ou diamètres moyens appropriés, généralement compris entre 30 et 800 micromètres. L'homme du métier sait parfaitement choisir le polymère ou copolymère formant la phase solide, son degré de réticulation et la taille des particules.

20 Les résines utilisées dans les exemples ont montré que des dimensions moyennes de particule comprises entre 100 et 700, de préférence entre 200 et 600 micromètres étaient bien adaptées.

Parmi les polymères et copolymères utilisables, on peut citer ceux à base de motifs styréniques, acrylates et méthacrylates. Conformément à l'invention, on peut donc
25 employer des résines du type polystyrène, polyacrylate, polyméthacrylate et les copolymères polyacrylate/polyméthacrylate. Les résines à base de polystyrène constituent une modalité préférée.

30 Suivant un deuxième mode de réalisation, la résine comporte des particules minérales fonctionnalisées par des fonctions similaires à celles décrites pour les résines organiques, en particulier amines, ammoniums quaternaires et azines (supra). Les particules minérales composant une telle résine sont par exemple des particules de silice, zéolithes, aluminosilicates et leurs mélanges.

35

Suivant un troisième mode de réalisation, la résine comporte des particules minérales (e.g. silice, zéolithes, aluminosilicates et leurs mélanges), enrobées ou portant en surface un polymère ou copolymère organique fonctionnalisé tel que décrit supra.

- 5 La capacité de la résine à fixer les ions métalliques exprimée en milli-équivalent par mL de résine humide est de préférence supérieure à 0,5, mieux encore supérieure ou égale à 1.

- 10 Les étapes (4) et suivantes du procédé de l'invention ne nécessitent pas une installation complexe. Les étapes (5) et suivantes peuvent ainsi être conduites dans une colonne ou dans tout récipient (ci-après colonne ou analogue) de volume adapté au volume de résine employé, ce volume étant lui-même adapté à la solution à traiter, de manière à purifier le hafnium, à partir de la même colonne ou analogue.

- 15 Un paramètre de fonctionnement est le débit de la solution acide dans la colonne ou analogue. Le débit ne doit pas être trop rapide pour que l'échange d'ions puisse se faire convenablement. Mais il doit être suffisant pour favoriser une concentration en hafnium importante dans l'éluat à l'étape (7) dès que la résine est saturée en composés du hafnium. Ce paramètre peut donc être facilement appréhendé par de simples essais de
20 routine, et analyse des éluats par exemple par ICP-AES. On peut aussi disposer d'un procédé standardisé. On peut cependant préciser que convient bien, un débit compris entre 0,25 et 10, de préférence entre 2 et 5 volumes de solution acide par heure.

Dans la présente description, la notion de volume se réfère au volume de résine utilisé.

- 25 Ainsi, si l'on parle de 2 volumes de solution, cela signifie que l'on utilise un volume de solution représentant 2 fois le volume de la résine utilisée.

- Après rinçage à l'eau et/ou avec une solution acide de force réduite à l'étape (9), la résine peut être réutilisée pour une nouvelle phase de purification du hafnium. Suivant une
30 modalité préférée, la résine est re-conditionnée par la solution d'acide, ce qui permet d'éliminer l'eau ou solution aqueuse équivalente et de mettre la résine dans des conditions optimales pour un nouveau cycle de séparation/purification.

- Avant ce re-conditionnement, on peut procéder au préalable à l'élimination de l'eau ou
35 solution aqueuse équivalente par gravité (purge) ou par chasse au moyen d'air ou de gaz.

Quoique cela ne soit pas préféré, l'on peut se passer du conditionnement de la résine à l'étape (5). Dans ce cas, avant ré-utilisation de la résine, on peut éventuellement éliminer l'eau ou solution aqueuse équivalente issue de l'étape (9) par gravité (purge) ou par
5 chasse au moyen d'air ou de gaz.

La partie du procédé correspondant aux étapes (5) et suivantes où la résine est utilisée est remarquable en ce sens que les échanges d'ions et les décrochages/lavages sont effectués sans avoir recours à des milieux alcalins. Le procédé de l'invention se révèle
10 avantageux pour l'intégrité et la conservation de la résine, en ce que la résine n'est pas exposée à des changements de pH acide à pH alcalin.

Dans les conditions de fonctionnement des étapes (5) et suivantes, la température n'est pas un paramètre critique et l'on peut donc avantageusement travailler à une température
15 comprise entre 0 et 40°C, de préférence entre 15 et 25° C.

Un autre avantage de l'invention est que le procédé n'est pas sensible à la présence des ions que l'on trouve naturellement dans l'eau (alcalin, alcalino-terreux).

20 Dans une installation industrielle de purification du zirconium, on prévoit, selon une modalité préférée, d'installer plusieurs colonnes ou analogues disposées en parallèle et alimentées l'une après l'autre, de manière à disposer toujours d'une colonne ou analogue prête à l'emploi, de préférence conditionnée ou re-conditionnée, prête à recevoir la solution à traiter résultant de l'étape (5). De la sorte, il est possible d'opérer une
25 purification du hafnium en continu à partir de la solution issue de l'installation industrielle de purification du zirconium (étapes (1) à (4)). Les opérations de purification du hafnium, de nettoyage, e.g. de rinçage à la solution acide, de décrochage à la solution aqueuse et de re-conditionnement de la résine sont menées comme décrit supra.

30 L'installation employée aux étapes (5) et suivantes peut fonctionner par gravité, mais on préfère pousser les solutions au travers des colonnes ou analogues, et de manière plus préférée, les colonnes ou analogues sont alimentées par le bas et les solutions sont amenées à circuler de bas en haut.

Les étapes (5) et suivantes nécessitent un outillage réduit, à savoir une ou plusieurs colonne(s) ou dispositif(s) analogue(s) et pompe(s) d'injection et/ou d'extraction.

5 Le volume de résine, les dimensions des colonnes ou dispositif(s) analogue(s), la granulométrie des particules de résine, leur nature et le débit des solutions sont des paramètres de fonctionnement qui permettent à l'homme du métier d'optimiser une installation en fonction des quantités de métal à traiter.

10 Les composés purs du zirconium ou du hafnium obtenus se présentent sous la forme de solutions d'oxychlorures ZrOCl_2 et HfOCl_2 . Les méthodes pour obtenir le zirconium métal ou le hafnium métal, à partir de ces oxychlorures, existent et sont connues de l'homme du métier. Les oxychlorures peuvent ainsi être transformés en hydroxydes $(\text{Zr}(\text{OH})_4$ ou $\text{Hf}(\text{OH})_4$), déshydratés et calcinés en ZrO_2 et HfO_2 , puis carbochlorés et réduits par le procédé Kroll permettant de récupérer Zr et Hf métal (Nouveau Traité de Chimie minérale,
15 Paul Pascal, Tome IX, p 254-269). Suivant une autre méthode, on procède à l'évaporation de la solution d'oxychlorures, puis à la carbochloration et à la réduction en métal.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation de ce procédé pour la production de hafnium métal ayant une pureté correspondant à une teneur en Zr inférieure ou égale à
20 100 ppm, de préférence inférieure ou égale à 50, 30 et 20 ppm molaire par rapport à Hf.

Elle a également pour objet l'utilisation de ce procédé pour la production de zirconium métal ayant une pureté correspondant à une teneur en Hf métal inférieure ou égale à 250, 50, 40, 25 ou 10 pmm molaire exprimé par rapport à Zr+Hf.
25

Elle a encore pour objet l'utilisation de ce procédé pour la production de zirconium métal ayant une pureté correspondant à une teneur en Hf métal inférieure ou égale à 250, 50, 40, 25 ou 10 ppm molaire exprimé par rapport à Zr+Hf, et de hafnium métal ayant une pureté correspondant à une teneur en Zr inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence
30 inférieure ou égale à 50, 30 et 20 ppm mole par rapport à Hf.

L'invention va être maintenant décrite plus en détail, à l'aide des exemples et modes de réalisation décrits ci-après, présentés à titre d'exemples non limitatifs, et se référant au dessin annexé, dans lequel :

- la figure 1 présente, sous forme de graphe, les résultats d'analyse par ICP-AES des fractions éluées lors d'un processus de séparation d'un mélange Zr/Hf 70/30 molaire sur résine Dowex®1X8, avec les volumes de colonne analysés en abscisse, et les concentrations en Zr métal ou en Hf métal, en ordonnées ;
 - 5 - la figure 2 présente, sous forme de graphe, les résultats d'analyse par ICP-AES des fractions éluées lors d'un processus de séparation d'un mélange Zr/Hf 40/60 molaire sur résine Dowex®1X8, avec les volumes de colonne analysés en abscisse, et les concentrations en Zr métal ou en Hf métal, en ordonnées ;
 - la figure 3 présente, sous forme de graphe, les résultats d'analyse par ICP-AES des fractions éluées lors d'un processus de séparation d'un mélange Zr/Hf 70/30 molaire sur résine Reillex®HPQ, avec les volumes de colonne analysés en abscisse, et les concentrations en Zr métal ou en Hf métal, en ordonnées ;
 - 10 - la figure 4 présente, sous forme de graphe, les résultats d'analyse par ICP-AES des fractions éluées lors d'un processus de séparation d'un mélange Zr/Hf 70/30 molaire sur résine Reillex® 402 PVP, avec les volumes de colonne analysés en abscisse, et les concentrations en Zr métal ou en Hf métal, en ordonnées ;
 - la figure 5 est un diagramme simplifié du procédé de séparation du hafnium, après l'étape (4) ;
 - la figure 6 est un schéma d'une installation de séparation Zr/Hf ;
 - 20 - la figure 7 présente, sous forme de graphe, les résultats d'analyse par ICP-AES des fractions éluées lors d'un processus de séparation d'un mélange Zr/Hf 0,05/99,95 molaire sur résine Amberjet® 4200, avec les volumes de colonne analysés en abscisse, et les concentrations en Zr métal ou en Hf métal, en ordonnées.
- 25

1. Partie expérimentale

1.1. Produits organiques

1.1.1. Source de zirconium et de hafnium

Les études de séparation zirconium/hafnium ont été pour une part réalisées à partir de tétrachlorures de zirconium et de hafnium obtenus après carbochloration (rapport en poids Zr/Hf 97,5/2,5), puis distillation extractive.

La figure 6 schématise l'appareillage dans lequel est effectuée la distillation extractive conduisant à la séparation de $ZrCl_4$ et de $HfCl_4$, suivant l'enseignement de FR-A-2 250 707 et FR-A-2 629 360.

L'installation comporte un moyen 1 d'alimentation d'une colonne de distillation 2 en vapeurs de tétrachlorure de zirconium contenant du tétrachlorure de hafnium (température comprise entre 430 et 550°C). Une pompe 7 assure la circulation du solvant d'extraction selon l'invention de haut en bas dans la colonne de distillation, à contre-courant des vapeurs de tétrachlorures de zirconium et de hafnium. Ce solvant parcourt en circuit fermé l'absorbeur 8, la colonne 2, le bouilleur 3, la colonne de stripping 5 et le réservoir 6 d'où il est renvoyé à nouveau par la pompe 7 en direction de l'absorbeur 8.

Le solvant utilisé est un complexe chloroaluminate de potassium KAlCl_4 (mélange KCl , AlCl_3), très peu volatil.

Les vapeurs enrichies en tétrachlorure de hafnium au cours de leur ascension dans la colonne 2 par échange avec le solvant circulant à contre-courant, sortent de la colonne 2 à sa partie supérieure, puis traversent l'absorbeur 8 dans lequel elles saturent le solvant. Cet appareil est refroidi au moyen d'un circuit thermostatique qui régule sa température entre 300 et 350°C. Une fraction de ces vapeurs, non retenue par le solvant, se dégage de l'absorbeur 8. Cette fraction, pouvant contenir un résidu d' AlCl_3 , passe à travers un dispositif 4 de piégeage de l'aluminium tel que décrit par exemple dans FR-A-2 543 162, et vient se condenser dans le condenseur 13 qui est relié à l'atmosphère par une tubulure d'évent 14, et comporte un moyen de soutirage 12 qui permet de soutirer le condensat enrichi en tétrachlorure de hafnium.

A la base de la colonne 2, le bouilleur 3, dont la température est réglée à 500° C environ, reçoit la solution de tétrachlorure de zirconium dans le solvant qui s'est appauvri en tétrachlorure de hafnium au cours de sa descente à travers la colonne 2. Cette solution passe du bouilleur 3 dans la colonne de stripping ou d'épuisement 5. Dans la colonne de stripping 5, le tétrachlorure de zirconium appauvri en tétrachlorure de hafnium est extrait du solvant au moyen d'un courant d'azote, circulant de bas en haut dans cette colonne, à contre-courant du solvant, et entraînant à la partie supérieure les vapeurs de tétrachlorure de zirconium qui sont ainsi extraites du solvant. Ces vapeurs, pouvant contenir un résidu d' AlCl_3 , sont entraînées par le courant d'azote à travers un dispositif 11 de piégeage de l'aluminium tel que décrit par exemple dans FR-A-2 543 162. A la sortie de ce dispositif 11, les vapeurs de tétrachlorure de zirconium sont entraînées dans le condenseur 9 et le tétrachlorure de zirconium purifié est soutiré en 10.

Cet appareillage permet d'obtenir une poudre enrichie en hafnium (sous forme de tétrachlorure), selon des rapports Zr/Hf variant selon les conditions opératoires et la

configuration exacte de l'installation. Pour les besoins de l'expérience, il a été produit une poudre ayant un rapport Zr/Hf de 70/30 molaire.

1.1.2. Résines

- 5 Les résines utilisées pour l'extraction solide-liquide du zirconium et de l'hafnium sont des résines de type ammonium quaternaires et des azines:

* La résine Dowex[®] 1X8 est un chlorure d'ammonium triméthylé greffé sur une matrice styrène-DVB, avec un taux de fonctionnalisation de 3,5 meq/g de résine sèche. La résine Dowex[®] 1X8 est fournie par Aldrich. Granulométrie : 150-300 micromètres.

- 10 * La résine Reillex[™] HPQ est un chlorure de N-méthyl-poly-(4-vinylpyridine). Sa capacité maximale est de 4meq/g de résine sèche. Sa teneur en eau est de 67-75%. Granulométrie : 250-595 micromètres.

* La résine Reillex[™] PVP 402 est une polyvinylpyridine. Sa capacité maximale est de 5meq/g de résine sèche. Sa teneur en eau est de 50-60%.

- 15 * La résine Amberjet[®] 4200.

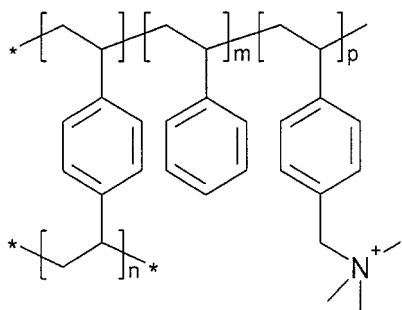
Les résines Reillex[™] HPQ et Reillex[™] HPQ proviennent de la société Reilly.

Structures des résines utilisées :

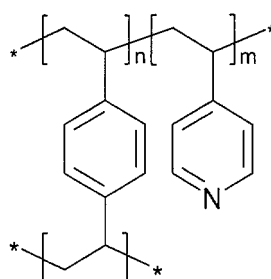
a-Dowex[®]1X8,

b-Reillex[™] HPQ,

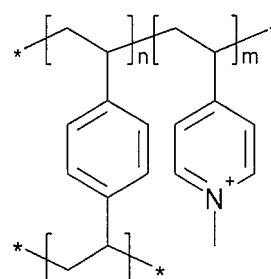
- 20 c-Reillex[™] PVP 402)



- a -



- b -



- c -

1.1.3. Solvant

acide chlorhydrique 37% en poids dans l'eau

1.2. Analyses par ICP-AES

- 5 Les phases aqueuses sont analysées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy). Les mesures sont réalisées sur un spectrophotomètre Spectro D de marque Spectro. Le zirconium est mesuré à une longueur d'onde de 339,198 nm et le hafnium à 282,022 nm. L'incertitude sur les mesures est de $\pm 0,2$ mg/L.

1.3. Définitions des constantes utilisées en extraction solide-liquide

- 10 C_i : concentration initiale en métal (mg/L)
 C_f : concentration finale en métal (mg/L)
 Vol_{aq} : volume de la phase aqueuse au contact de la résine
 m : masse de résine
 E : extraction (%)
 15 D : coefficient de distribution (mL/g)
 $D(Zr)$: coefficient de distribution du zirconium (mL/g).
 $D(Hf)$: coefficient de distribution de l'hafnium (mL/g).

Le pourcentage d'extraction se définit selon la formule suivante :

$$E = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100$$

- 20 L'évaluation des propriétés d'extraction des complexants utilisés vis-à-vis du zirconium et du hafnium s'effectue en coMParant les coefficients de distribution. Cette constante est déterminée expérimentalement par le dosage de la phase aqueuse avant et après extraction.

$$D = \left[\frac{C_i - C_f}{C_f} \right] \times \left[\frac{Vol_{aq}}{m} \right]$$

La sélectivité $S(\text{Zr}/\text{Hf})$ en zirconium par rapport au hafnium est définie comme le rapport des coefficients de distribution $D(\text{Zr})$ et $D(\text{Hf})$.

$$S(\text{Zr} / \text{Hf}) = \frac{D(\text{Zr})}{D(\text{Hf})}$$

1.4. Expériences

5 1.4.1. Préparation de la phase aqueuse

Des solutions aqueuses sont préparées par agitation magnétique, en dissolvant la poudre de tétrachlorures de zirconium et de hafnium dans des solutions d'acide chlorhydrique de manière à obtenir des concentrations variant de 0 à 12 mol/L.

1.4.2. Mode opératoire

10 La séparation du zirconium et du hafnium s'effectue par extraction solide-liquide avec des résines. Les flacons sont agités à l'aide d'un agitateur mécanique horizontal de type vibramax 100 (Bioblock scientific) pendant 10 minutes. Les expériences sont réalisées à température ambiante. Les phases aqueuses sont ensuite dosées par ICP-AES. Les pourcentages d'extraction et les coefficients de distribution du zirconium et du hafnium peuvent être déterminés. La réextraction est réalisée avec de l'eau distillée. Le dosage par ICP-AES de cette phase aqueuse permet de calculer le pourcentage de réextraction pour Zr et Hf. Ensuite, les phases aqueuses sont agitées avec l'extractant (résine) pour effectuer l'extraction. La concentration en HCl est contrôlée dans toutes les solutions par dosage acido-basique de la phase aqueuse par de la soude 0,5 mol/L en présence de phénolphtaléine.

20

1.5. Résultats

1.5.1. Effet de la concentration en HCl sur la séparation zirconium/hafnium 70/30 molaire avec la résine Dowex®1X8

25 Tableau 1 : Effet de la concentration de HCl sur la séparation Zr/Hf avec la résine Dowex®1X8 ;

[Zr]=2500mg/L ; résine Dowex®1X8: m=1g; vol_{aq}=10mL ; agitation=10min ; température ambiante.

[HCl] mol/L	extraction Zr (%)	extraction Hf (%)	D (Zr) (mL/g)	D(Hf) (mL/g)	S (Zr/Hf)
H ₂ O	0,62	0,41	0,06	0,04	ND
5	1,97	1,32	0,20	0,13	ND
7	1,01	0,89	0,10	0,09	ND
8,5	6,99	1,41	0,75	0,14	5,36
9,5	31,96	8,49	4,70	0,93	5,05
12	44,46	29,87	8,00	4,26	1,88

ND : non déterminé car le pourcentage d'extraction est trop faible.

Lorsque la concentration en HCl augmente, une augmentation des coefficients de distribution est observée (tableau 1).

- 5 L'optimal est obtenu pour la concentration en HCl de 9,5 mol/l : différentiel important entre D(Zr) et D(Hf) et sélectivité S(Zr/Hf) élevée.

1.5.2. Effet de la concentration en HCl sur la séparation zirconium/hafnium 70/30 molaire avec la résine Reillex™ HPQ

Tableau 2 : Effet de la concentration en HCl sur la séparation Zr/Hf avec la résine Reillex™ HPQ

10

[Zr]=2500mg/L ;résine Reillex™ HPQ:m=1g;vol_{aq}=10mL ;
agitation=10min ; température ambiante.

[HCl] mol/L	extraction Zr (%)	extraction Hf (%)	D (Zr) (mL/g)	D(Hf) (mL/g)	S (Zr/Hf)
H ₂ O*	17,78	19,32	0,42	0,47	0,89
2,5*	19,60	19,15	0,46	0,45	1,02
5*	19,03	19,71	0,46	0,48	0,96
7	8,43	4,86	0,88	0,49	1,79
8,5	49,02	11,95	9,28	1,31	7,08

9,5	73,59	41,82	27,43	7,08	3,87
12	95,53	90,94	210,01	98,67	2,13

Lorsque la concentration en HCl augmente, une augmentation des coefficients de distribution est observée (tableau 2). A noter que les expériences aux concentrations en HCl comprises entre 0 et 5mol/L ont été réalisées avec 5 g de résines ceci afin d'observer des meilleures extractions et ainsi avoir de meilleures précisions sur les coefficients de distribution et sur les sélectivité. L'optimum a été obtenu pour les concentrations en HCl 8,5 et 9,5mol/L.

1.5.3. Effet de la concentration en HCl sur la séparation zirconium/hafnium 70/30 molaire avec la résine Reillex™ 402 PVP

10 Tableau 3: Effet de la concentration en HCl sur la séparation Zr/Hf avec la résine Reillex™ PVP 402

[Zr]=2500mg/L ;résine Reillex™ 402 PVP:m=1g;vol_{aq}=10mL ;
agitation=10min ; température ambiante.

[HCl] mol/L	extraction Zr (%)	extraction Hf (%)	D (Zr) (mL/g)	D(Hf) (mL/g)	S (Zr/Hf)
H ₂ O	5,44	5,42	0,54	0,53	1,02
2,5	4,23	3,47	0,41	0,33	1,24
5	5,95	5,68	0,60	0,57	1,05
7	5,59	3,63	0,57	0,36	1,58
8,5	10,32	3,97	1,08	0,39	2,77
9,5	70,25	21,31	22,1	2,54	8,70
12	99,29	97,78	1280	405,1	3,16

15

Lorsque la concentration en HCl augmente, une augmentation des coefficients de distribution du zirconium et du hafnium est observée (tableau 3). L'optimum a été obtenu pour la concentration en HCl 9,5mol/L.

1.5.4 Etude de la réextraction du zirconium et du hafnium avec la résine Reillex™ HPQ

Une étude de la réextraction avec de l'eau distillée a été réalisée.

Tableau 4: Réextraction de Zr et de Hf de la résine Reillex™ HPQ avec de l'eau distillée

5 [Zr]=2500mg/L ; [HCl]=7mol/L ; vol_{aq}=10mL ;
agitation=10min ; température ambiante.

Reillex™ HPQ (g)	extraction Zr (%)	extraction Hf (%)	réextraction Zr (%)	réextraction Hf (%)
0,045	12,77	0,97	quantitative	quantitative
0,090	22,96	3,08	quantitative	quantitative
0,225	51,61	12,06	quantitative	quantitative
0,450	76,30	28,18	quantitative	quantitative

10 Le zirconium et l'hafnium sont bien réextraits quantitativement avec un volume d'eau distillée.

1.5.5. Influence de la qualité de l'eau sur la séparation zirconium/hafnium

15 La séparation Zr/Hf par extraction solide-liquide a été étudiée pour des solutions préparées à partir d'eau bidistillée et d'eau industrielle (présence d'alcalins et alcalino-terreux). Mélange ZrCl₄/HfCl₄ de ratio 70/30 molaire dans l'acide chlorhydrique de concentration 9,5mol/L.

Tableau 5: Séparation Zr/Hf avec résine Dowex®1X8

[Zr]=2500mg/L ; masse de résine 1 g ; [HCl]=9,5mol/L ; vol_{aq}=20mL ;
agitation=10min ; température ambiante.

Type d'eau	Extraction Zr (%)	Extraction Hf (%)	D(Zr) (mL/g)	D(Hf) (mL/g)	S(Zr/Hf)
Eau distillée	85,9	49,0	121,6	19,2	6,3
Eau naturelle	85,0	48,5	113,2	18,9	6,0

20

Il n'y a pas de différences entre les résultats obtenus avec de l'eau distillée et ceux obtenus avec de l'eau naturelle (tableaux 5, 6), ce qui montre que le procédé n'est pas

sensible à la présence des ions présents naturellement dans l'eau. La réextraction est quantitative avec un volume d'eau.

2. Exemple de séparation Zr/Hf à l'aide des résines en colonne

5 2.1 Séparation Zr/Hf avec une colonne Dowex®1X8

2.1.1. A partir d'un mélange Zr/Hf (70/30 molaire)

80ml de résine Dowex® 1X8 sont placés dans une colonne. Puis, la résine est conditionnée dans de l'acide chlorhydrique 9,5mol/L (5 volumes).

De la poudre $\text{ZrCl}_4/\text{HfCl}_4$ (70/30 molaire) est dissoute dans une solution acide de
10 HCl [9,5mol/L] pour atteindre une concentration de 10g/L exprimée en poudre de $\text{ZrCl}_4/\text{HfCl}_4$. On fait passer cette solution dans la résine. Lorsque la solution acide de Zr/Hf commence à être éluée, des échantillons sont prélevés en sortie de colonne et analysés (figure 1).

Comme on peut le voir à la figure 1, le hafnium est d'abord élué. L'élution de
15 zirconium ne débute que vers le 10^{ème} volume, si bien que du hafnium fortement purifié peut être récupéré entre les 5^{ème} et 10^{ème} volumes. La pureté en hafnium atteint 99,87 %.

La colonne de résine est ensuite lavée (21^{ème} volume) avec de l'acide
chlorhydrique [9,5mol/L] pour éliminer les traces de métaux restées dans les interstices
de la résine. On récupère une fraction ou partie intermédiaire comprenant des composés
20 du zirconium et des composés du hafnium en proportion Zr/Hf de 40/60 molaire.

On effectue ensuite un traitement de la résine à l'eau distillée (25^{ème} volume), ce
qui entraîne le décrochage des composés métalliques accrochés à la résine. Ce
décrochage correspond au pic observé sur la figure 1 vers le 25^{ème} volume. Le rapport
moyen Zr/Hf est de 85/15 molaire dans la phase aqueuse.

25 2.1.2. Purification du hafnium à partir d'un mélange Zr/Hf(40/60)

La partie intermédiaire de la précédente colonne (volumes 20 à 24), de proportion
Zr/Hf (40/60 molaire), est éluée sur une deuxième colonne contenant 40mL de résine
Dowex® 1X8 conditionnée avec de l'acide chlorhydrique 9,5mol/L.

La figure 2 montre que l'élution maximale de hafnium est atteint vers le 11^{ème}
30 volume. Le hafnium peut être récupéré avec une pureté de 99,87%.

2.1.3. Séparation Zr/Hf avec une colonne Reillex™ HPQ

115mL de résine Reillex™ HPQ sont placés dans une colonne, puis la résine est conditionnée dans de l'acide chlorhydrique 9,5mol/L (5 volumes).

De la poudre $\text{ZrCl}_4/\text{HfCl}_4$ (70/30 molaire) est dissoute dans une solution acide HCl [9,5mol/L] pour atteindre une concentration de 10g/L exprimée en poudre de $\text{ZrCl}_4/\text{HfCl}_4$. On fait passer cette solution dans la résine. Dès que cette solution acide commence à être éluée, des échantillons sont prélevés en sortie de colonne.

La figure 3 montre le profil d'élution avec un pic de hafnium vers le 6^{ème} volume. Le hafnium peut être récupéré avec une pureté moyenne de 91%. Le zirconium élué ensuite.

La colonne de résine est ensuite lavée avec de l'acide chlorhydrique [9,5mol/L] pour éliminer les traces de métaux restées dans les interstices de la résine.

On effectue ensuite le décrochage avec de l'eau. 2 volumes sont nécessaires pour récupérer tout le zirconium fixé sur la résine. Le zirconium est obtenu avec une pureté de 93,7%.

2.1.4. Séparation Zr/Hf avec une colonne Reillex™ PVP 402

80mL de résine Reillex™ PVP 402 sont placés dans une colonne, puis la résine est conditionnée dans de l'acide chlorhydrique 9,5mol/L (5 volumes).

De la poudre $\text{ZrCl}_4/\text{HfCl}_4$ (70/30 molaire) est dissoute dans une solution acide HCl [9,5mol/L] pour atteindre une concentration de 10g/L exprimée en poudre de $\text{ZrCl}_4/\text{HfCl}_4$. On fait passer cette solution dans la résine. Dès que cette solution acide commence à être éluée, des échantillons sont prélevés en sortie de colonne.

A la figure 4, on voit que le hafnium purifié peut être récupéré à partir du 10^{ème} volume. Le hafnium peut être récupéré avec une pureté de 99,95%.

La colonne de résine est ensuite lavée avec de l'acide chlorhydrique [9,5mol/L] pour éliminer les traces de métaux restées dans les interstices de la résine.

On récupère ensuite le zirconium accroché sur la résine par gradient de concentration en HCl. Un volume de HCl 7mol/L a été élué et a permis de recueillir du zirconium pur à 94%. Ensuite, avec un volume d'eau distillée, le zirconium récupéré est pur à 97,5%. Avec cette colonne de résine Reillex™ PVP, le rapport moyen Zr/Hf est de 96/4 molaire.

3. Description d'une installation fonctionnant selon le principe de l'invention

La figure 5 présente un diagramme simplifié d'un procédé selon l'invention, permettant de purifier le hafnium et le zirconium. Le mélange de tétrachlorures de zirconium et de hafnium dans un rapport 70/30 molaire, soutiré en 15 sur la figure 10, est dissout dans de l'acide chlorhydrique 9,5N. Cette solution est introduite dans la colonne ou colonne, contenant une résine selon l'invention, pré-conditionnée avec HCl. Le hafnium n'est pas retenu par la résine et est donc récupéré en sortie de colonne (étape 1 sur la figure). Une fois la résine saturée en zirconium, elle est lavée par HCl (étape 2 sur la figure), et le produit de lavage est récupéré pour être ensuite retraité comme à l'étape 1. L'étape 3 sur la figure représente le lavage à l'eau, qui permet de décrocher le zirconium et de le récupérer. La colonne est alors régénérée (étape 4 à la figure) et peut être réutilisée, après un nouveau conditionnement avec HCl.

15 4. Séparation à partir d'un mélange Zr/Hf 0,05/99,95 molaire

La poudre de tétrachlorure de hafnium est dissoute dans une solution acide chlorhydrique pour obtenir une concentration en Hf de 4,5 g/L et une concentration en acide chlorhydrique de 9,5 mol/L. 25ML de résine Amberjet 4200® sont placés dans une colonne. La résine est conditionnée avec de l'acide chlorhydrique 9,5 mol/L. La résine Amberjet 4200® est saturée avec la solution aqueuse des composés de Zr et Hf. Dès que cette solution commence à être éluée, des échantillons sont prélevés en sortie de colonne. Le profil de Hf et Zr est représenté sur la figure 6.

Le Hf peut être récupéré avec une pureté de 99,99 %.

25

Il doit être bien compris que l'invention définie par les revendications annexées n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers indiqués dans la description ci-dessus, mais en englobe les variantes qui ne sortent ni du cadre ni de l'esprit de la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la séparation du hafnium et du zirconium, à partir d'un mélange contenant $ZrCl_4$ et $HfCl_4$, le procédé comprenant les étapes suivantes :
 - 5 (1) introduire le mélange de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ sous forme vapeur dans une colonne de distillation extractive en continu ;
 - (2) procéder à l'absorption sélective des vapeurs de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ par un solvant d'extraction circulant à contre-courant desdites vapeurs dans la colonne de distillation;
 - 10 (3) soutirer un mélange liquide ou gazeux de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ enrichi en $ZrCl_4$;
 - (4) soutirer un mélange liquide ou gazeux de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ enrichi en $HfCl_4$;
 - (5) hydrolyser le mélange obtenu à l'étape (4) dans une solution aqueuse d'acide inorganique fort, de manière à former une solution aqueuse ayant de 7 à 12 moles d'acide par litre ;
 - 15 (6) faire passer la solution obtenue à l'étape (5) dans une résine échangeuse d'anions ;
 - (7) laisser éluer et récupérer une fraction enrichie en hafnium.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on part d'un mélange solide de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$, que l'on sublime, et l'on introduit les vapeurs de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ dans la colonne de distillation.
20
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on part d'une solution de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$, que l'on évapore, et l'on introduit les vapeurs de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ dans la colonne de distillation.
25
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant comprend $KAlCl_4$ ou $(AlCl_3, KCl)$.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on soutire à l'étape (3) un mélange liquide de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ enrichi en $ZrCl_4$ en pied de colonne, et à l'étape (4) un mélange gazeux de $ZrCl_4$ et $HfCl_4$ enrichi en $HfCl_4$ en tête de colonne.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on soutire à l'étape (3) un mélange gazeux de ZrCl_4 et HfCl_4 enrichi en ZrCl_4 en tête de colonne, et à l'étape (4) un mélange liquide de ZrCl_4 et HfCl_4 enrichi en HfCl_4 en pied de colonne.
- 5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le mélange liquide ou gazeux de ZrCl_4 et HfCl_4 enrichi en ZrCl_4 et/ou en HfCl_4 est soumis à un traitement comprenant un passage dans un condenseur pour produire un mélange pulvérulent.
- 10 8. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le mélange pulvérulent de ZrCl_4 et HfCl_4 enrichi en HfCl_4 est dissout à l'étape (5) dans la solution aqueuse d'acide inorganique fort.
- 15 9. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le mélange gazeux de ZrCl_4 et HfCl_4 enrichi en HfCl_4 est mis à barbotter à l'étape (5) dans la solution aqueuse d'acide inorganique fort.
- 20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape (6), la résine est conditionnée avec une solution aqueuse d'acide inorganique fort ayant de 7 à 12 moles d'acide par litre.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'acide inorganique fort est choisi parmi HCl et H_2SO_4 .
- 25 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'acide inorganique fort est HCl .
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution aqueuse acide contient de 7,5 à 9,5 moles d'acide par litre.
- 30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la résine échangeuse d'anions porte des groupements amine, ammonium ou azine.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la résine échangeuse d'anions est sous forme chlorure.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape (7), on récupère une ou plusieurs fractions riches en hafnium.
- 5 17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel on récupère une fraction riche en hafnium, comportant une teneur en zirconium inférieure ou égale à 100 ppm mole exprimé par rapport à Hf.
- 10 18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel on récupère une fraction riche en hafnium, comportant une teneur en zirconium inférieure ou égale à 50 ppm mole exprimé par rapport à Hf.
- 15 19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel on récupère une fraction riche en hafnium, comportant une teneur en zirconium inférieure ou égale à 30 ppm mole exprimé par rapport à Hf.
- 20 20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel on récupère une fraction riche en hafnium, comportant une teneur en zirconium inférieure ou égale à 20 ppm mole exprimé par rapport à Hf.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel après l'étape (7), on élimine le zirconium et le hafnium contenu dans la résine en interstitiel, sans y être accroché par interaction ionique (étape (8)).
- 25 22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel à l'étape (8) l'on procède à un rinçage de la résine à l'aide d'une solution d'acide fort inorganique ayant de 7 à 12 moles d'acide par litre, et ayant un nombre de moles d'acide par litre sensiblement identique ou supérieur à la solution d'alimentation formée à l'étape (5).
- 30 23. Procédé selon la revendication 21, dans lequel à l'étape (8) l'on vide la résine de son contenu liquide.
- 35 24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel on rince ensuite la résine à l'aide d'une solution d'acide fort inorganique ayant de 7 à 12 moles d'acide par litre, et ayant un nombre de moles d'acide par litre sensiblement identique ou supérieur à la solution d'alimentation formée à l'étape (5).

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, après l'étape (8), on lave la résine à l'aide d'une solution aqueuse ayant une concentration en acide comprise entre 0 et 7 moles d'acide par litre, inférieure à celle utilisée aux étapes précédentes, et l'on récupère une fraction enrichie en zirconium.
- 5
26. Procédé selon la revendication 25, dans lequel on utilise de l'eau.
27. Procédé selon la revendication 25, dans lequel on utilise successivement au moins deux solutions aqueuses de concentrations décroissantes en acide.
- 10
28. Procédé selon la revendication 27, dans lequel on utilise de l'eau en dernier lieu.
29. Procédé selon la revendication 22, 24 ou 27, dans lequel l'acide est HCl.
- 15

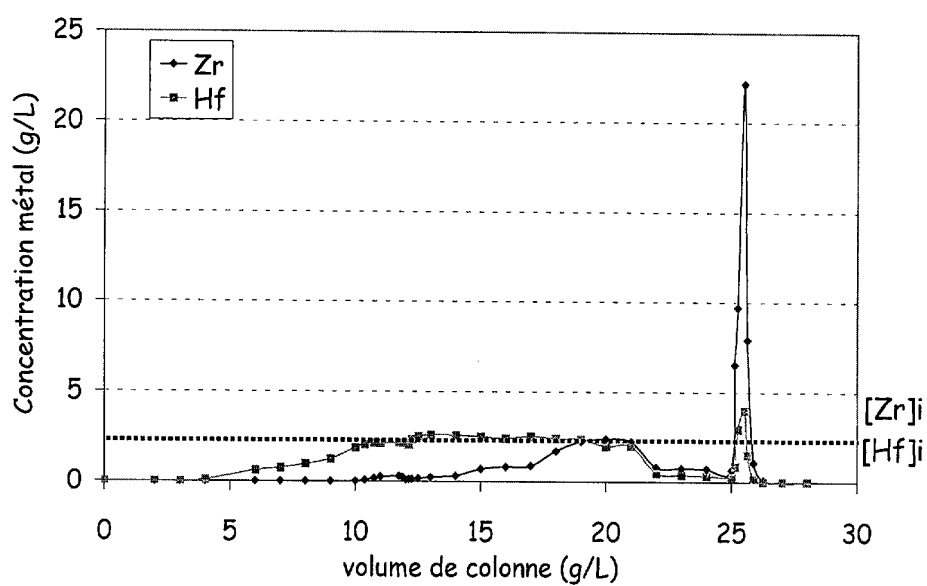


FIGURE 1

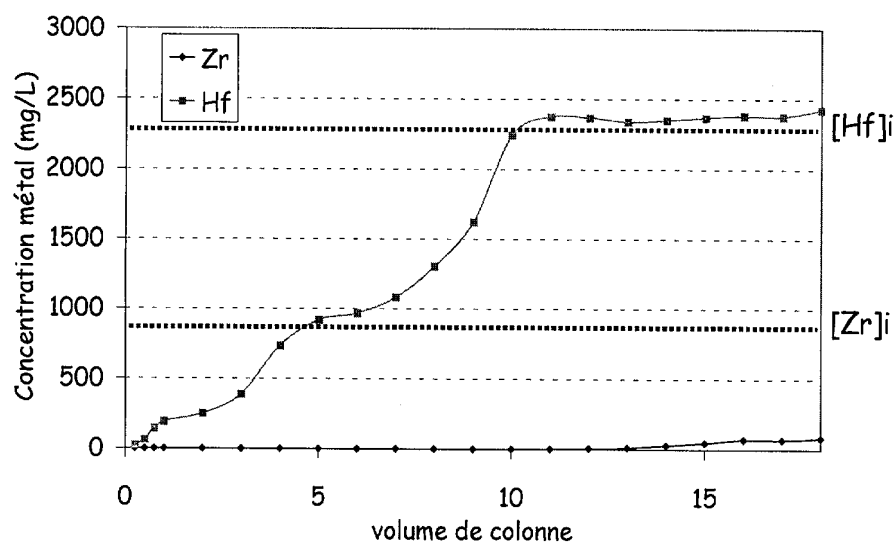


FIGURE 2

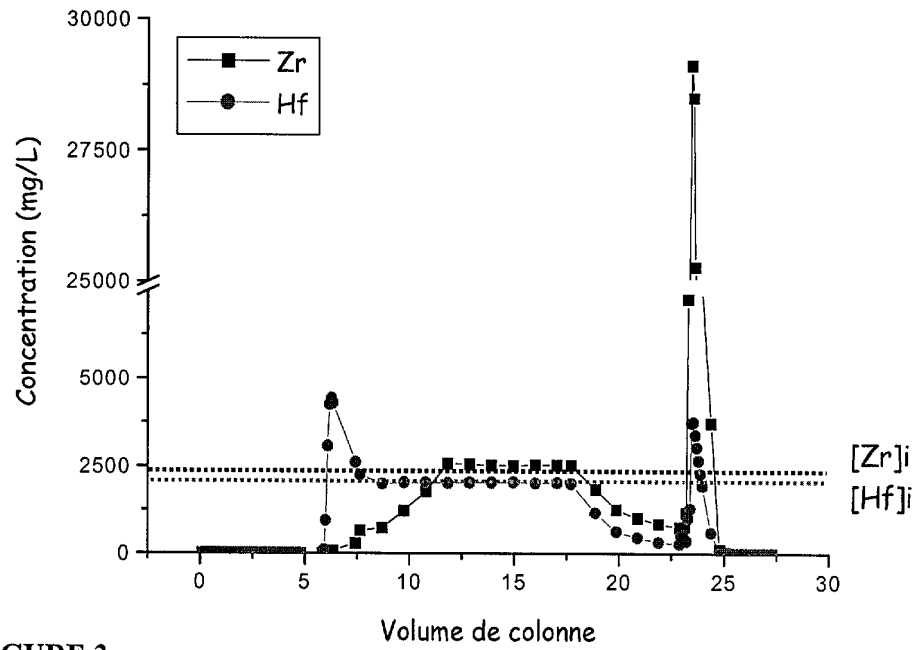


FIGURE 3

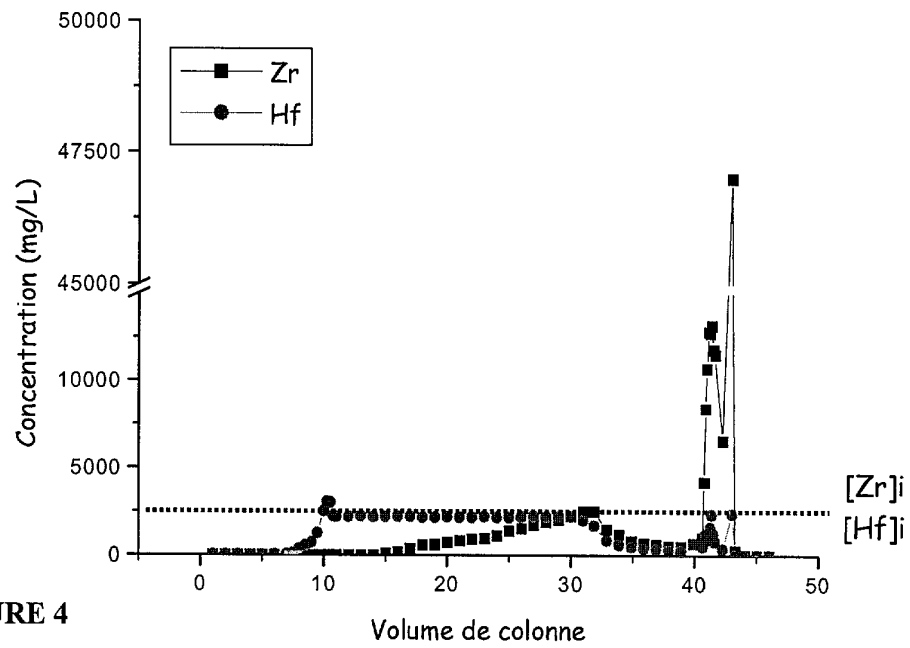


FIGURE 4

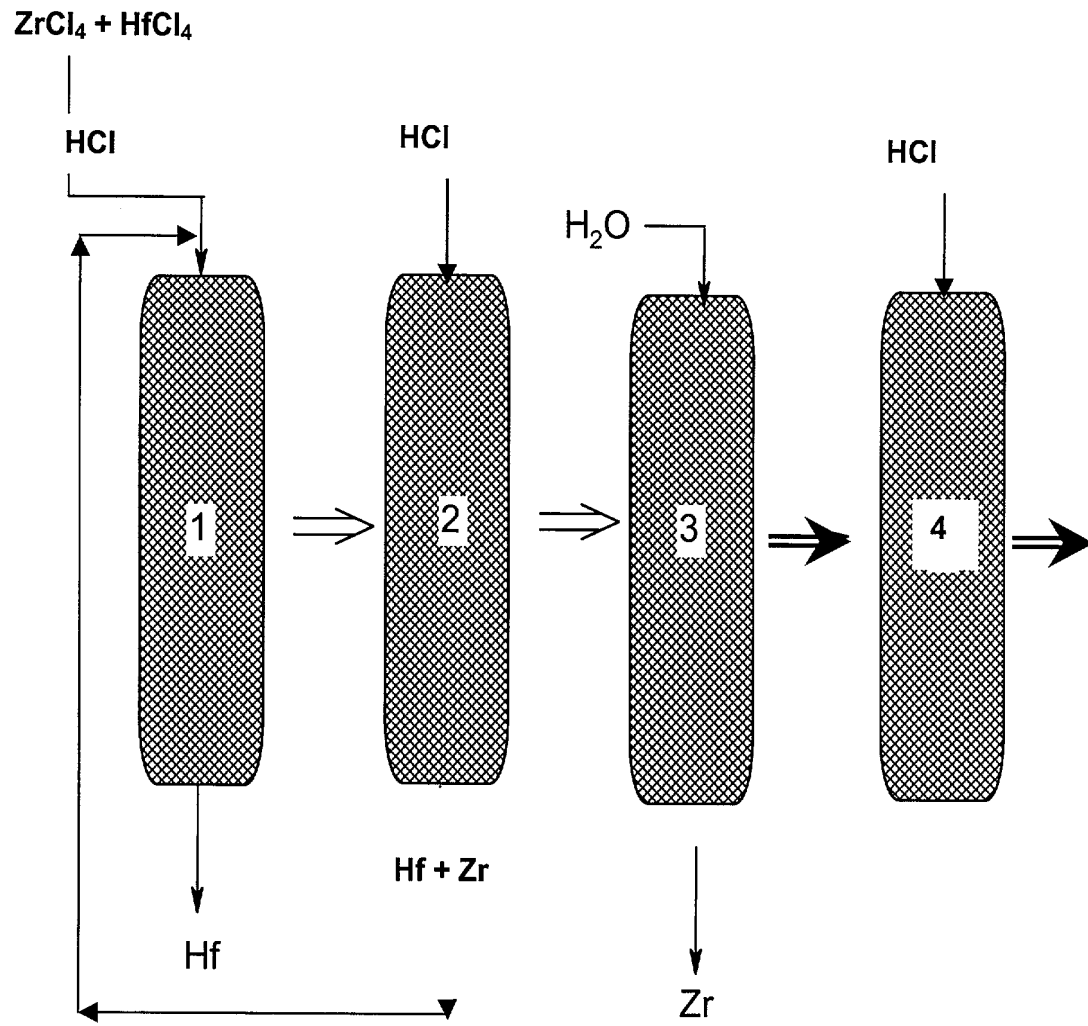


FIGURE 5

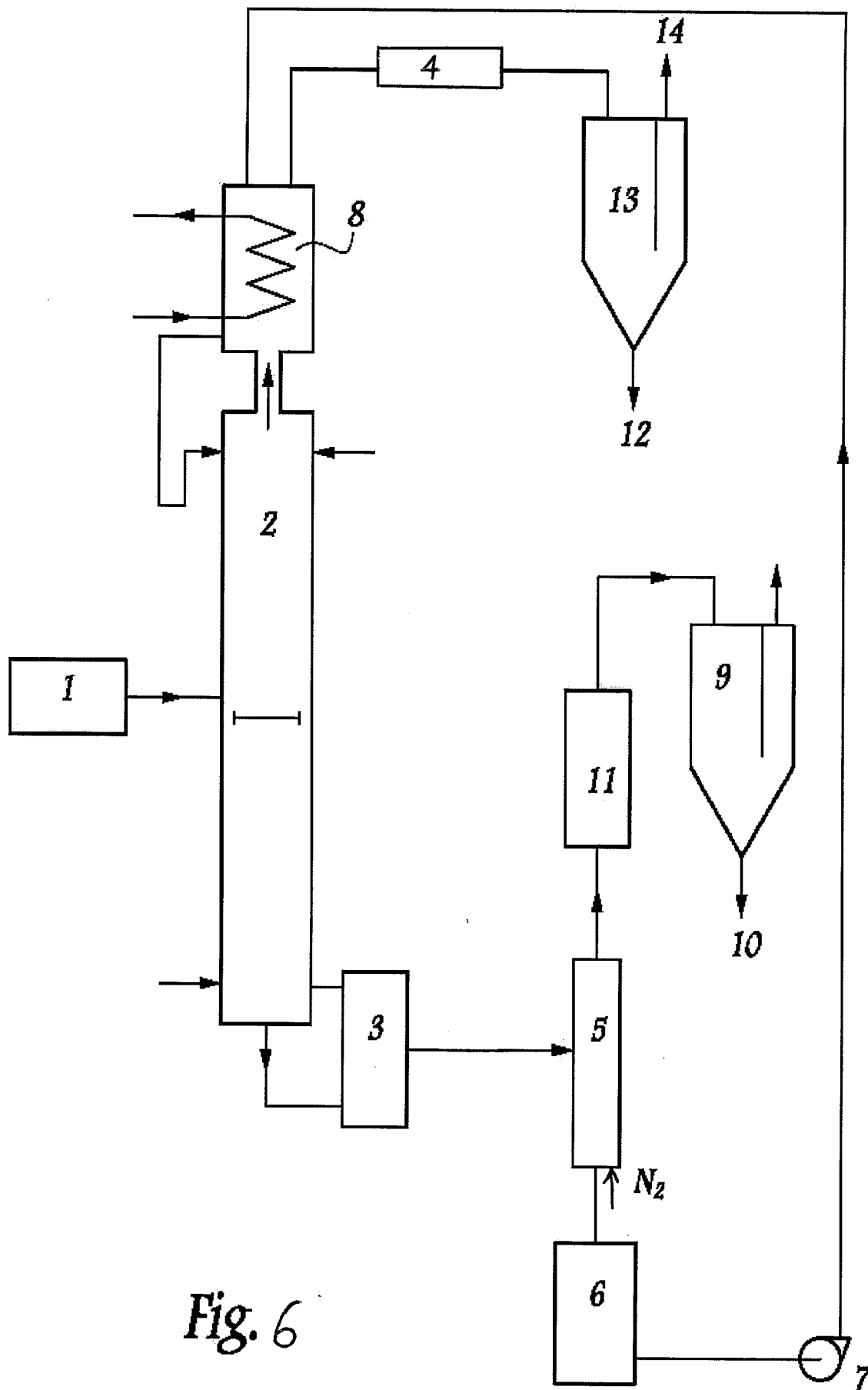
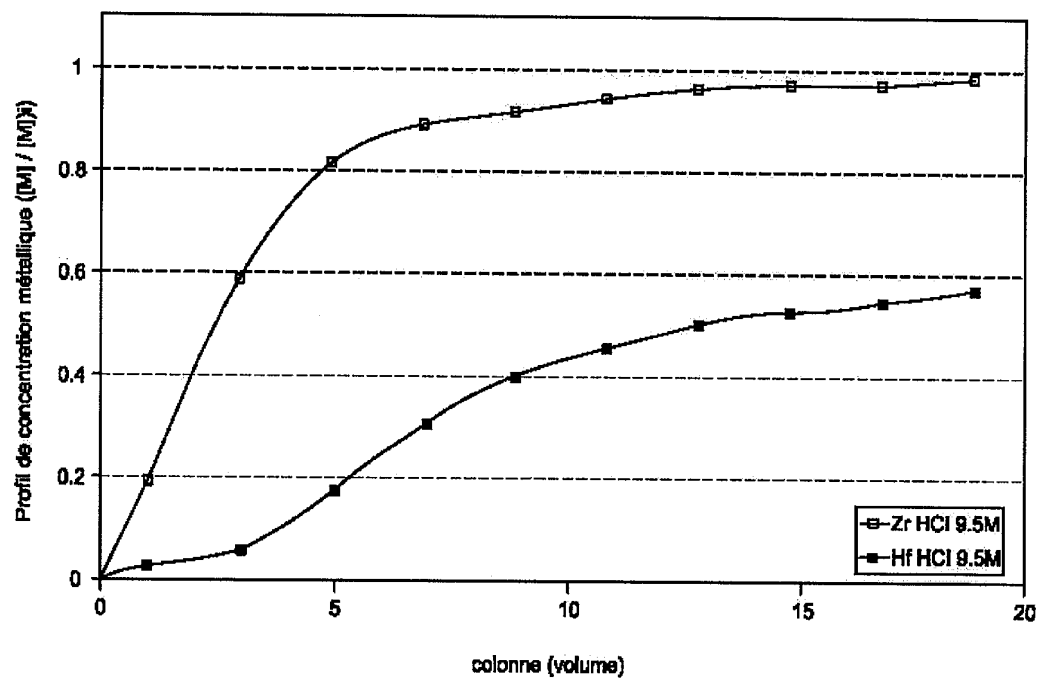


Fig. 6

*Fig. 7*



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 651878
FR 0407721

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,Y	FR 2 250 707 A (UGINE ACIERS,FR; UGINE ACIERS) 6 juin 1975 (1975-06-06) * le document en entier * -----	1-29	C01G27/04 C01G25/04 B01D3/40 C22B34/14
D,Y	FR 2 823 740 A (COMPAGNIE EUROPEENNE DU ZIRCONIUM-CEZUS) 25 octobre 2002 (2002-10-25) * le document en entier * -----	1-29	
Y	US 5 762 890 A (BYERS ET AL) 9 juin 1998 (1998-06-09) * colonne 4, ligne 55 - colonne 6, ligne 43; figure 1 * * colonne 9, ligne 1 - colonne 13, ligne 62 * * colonne 15, ligne 10 - colonne 16, ligne 37 * -----	1-29	
Y	WO 97/04141 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION) 6 février 1997 (1997-02-06) * page 16, ligne 23 - page 19, ligne 25; revendication 1; figure 1 * * page 20, ligne 22 - page 23, ligne 10 * -----	1-29	
D,A	FR 2 629 360 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 6 octobre 1989 (1989-10-06) * le document en entier * -----	1-29	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C01G C22B
A	DE 12 88 576 B (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 6 février 1969 (1969-02-06) * colonne 1, ligne 31 - ligne 51 * -----	1,14,15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 mars 2005		Siebel, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0407721 FA 651878**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **09-03-2005**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2250707	A	06-06-1975	FR 2250707 A1	06-06-1975
			AU 7527274 A	13-05-1976
			CA 1033537 A1	27-06-1978
			CS 202542 B2	30-01-1981
			DD 115096 A5	12-09-1975
			DE 2453864 A1	28-05-1975
			ES 431944 A1	16-10-1976
			GB 1442229 A	14-07-1976
			IT 1025618 B	30-08-1978
			JP 941518 C	20-02-1979
			JP 50089299 A	17-07-1975
			JP 53020279 B	26-06-1978
			SE 403766 B	04-09-1978
			SE 7414141 A	15-05-1975
			SU 656496 A3	05-04-1979
			US 4021531 A	03-05-1977
			ZA 7407275 A	28-04-1976
FR 2823740	A	25-10-2002	FR 2823740 A1	25-10-2002
			BR 0205042 A	17-06-2003
			CA 2412622 A1	24-10-2002
			CN 1461353 A	10-12-2003
			EP 1379704 A1	14-01-2004
			WO 02083960 A1	24-10-2002
			JP 2004519560 T	02-07-2004
			US 2003165419 A1	04-09-2003
US 5762890	A	09-06-1998	CA 2224116 A1	19-07-1999
			AU 713167 B2	25-11-1999
			AU 6457096 A	18-02-1997
			BR 9609550 A	02-03-1999
			JP 11509632 T	24-08-1999
			WO 9704141 A1	06-02-1997
WO 9704141	A	06-02-1997	CA 2224116 A1	19-07-1999
			AU 713167 B2	25-11-1999
			AU 6457096 A	18-02-1997
			BR 9609550 A	02-03-1999
			JP 11509632 T	24-08-1999
			WO 9704141 A1	06-02-1997
			US 5762890 A	09-06-1998
FR 2629360	A	06-10-1989	FR 2629360 A1	06-10-1989
			AR 243092 A1	30-07-1993
			AU 3224589 A	05-10-1989
			BR 8901486 A	14-11-1989

EPO FORM P0465

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

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0407721 FA 651878**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **09-03-2005**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2629360	A		CA 1336944 C	12-09-1995
			CN 1036706 A ,C	01-11-1989
			DE 68901633 D1	02-07-1992
			EP 0340119 A1	02-11-1989
			ES 2032133 T3	01-01-1993
			JP 1298024 A	01-12-1989
			JP 1915561 C	23-03-1995
			JP 6037301 B	18-05-1994
			KR 9312027 B1	23-12-1993
			RU 2036151 C1	27-05-1995
			US 4917773 A	17-04-1990
			ZA 8902354 A	27-12-1989

DE 1288576	B	06-02-1969	FR 1262635 A	05-06-1961
			CH 393285 A	15-06-1965
			LU 40021 A1	14-06-1961
