



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2686448 A1 2008/11/13

(21) **2 686 448**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2008/05/06
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2008/11/13
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2009/11/05
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2008/055547
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2008/135574
(30) Priorité/Priority: 2007/05/07 (EP07107624.4)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01G 9/02* (2006.01),
C09C 1/04 (2006.01), *C22B 19/00* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
ZINCOX RESOURCES PLC, GB

(72) Inventeurs/Inventors:
CLAIS, KEVIN, BE;
TURNER, DUNCAN, BE;
LEBLANC, PHILIPPE, BE;
MASSE, ANTOINE, BE

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE POUDRE D'OXYDE DE ZINC ET POUDRE AINSI OBTENUE
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ZINC OXIDE POWDER AND POWDER THUS OBTAINED

(57) **Abrégé/Abstract:**

Procédé de production de poudre d'oxyde de zinc hydrometallurgique aux caractéristiques équivalente à celui issu d'un procédé français, comprenant une formation d'une pulpe aqueuse à partir d'un oxyde de zinc de départ présentant des particules de structure nodulaire, un broyage par voie humide de cette pulpe aqueuse, une séparation dans cette pulpe broyée entre une phase liquide et une phase solide contenant l'oxyde de zinc, et un séchage de ladite phase solide, couplé à une désagglomération mécanique des particules en cours de séchage, avec obtention d'une poudre sèche d'oxyde de zinc à particules de structure nodulaire présentant une distribution granulométrique où les particules ont une taille moyenne (d50) comprise entre 0,02 et 20 µm.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
13 novembre 2008 (13.11.2008)(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/135574 A1(51) Classification internationale des brevets :
C01G 9/02 (2006.01) **C22B 19/00** (2006.01)
C09C 1/04 (2006.01)(74) Mandataires : **CLAEYS, Pierre** etc.; Gevers & Vander
Haeghen, Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2008/055547(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 6 mai 2008 (06.05.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
07107624.4 7 mai 2007 (07.05.2007) EP(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **ZIN-
COX RESOURCES PLC** [GB/GB]; Knightway House,
Park Street, Surrey Bagshot Surrey GU 19 5AQ (GB).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **CLAIS,
Kevin** [BE/BE]; Chaussée de Willemeau 4, boîte 0,
B-7500 Tournai (BE). **TURNER, Duncan** [BE/BE];
Hondsbergstraat 8, B-1540 Herfelingen (BE). **LEBLANC,
Philippe** [BE/BE]; rue du Val d'Or 1C, B-5374 Maffe
(BE). **MASSE, Antoine** [BE/BE]; Avenue Delmée 16,
B-7500 Tournai (BE).(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ZINC OXIDE POWDER AND POWDER THUS OBTAINED

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE POUDRE D'OXYDE DE ZINC ET POUDRE AINSI OBTENUE

(57) Abstract: Method for producing hydrometallurgical zinc oxide powder having characteristics equivalent to that derived from a French process, comprising formation of an aqueous pulp from a starting zinc oxide having particles of nodular structure, wet milling of this aqueous pulp, separation in this milled pulp between a liquid phase and a solid phase containing the zinc oxide, and drying of said solid phase, coupled with a mechanical deagglomeration of the particles during drying, to obtain a dry zinc oxide powder with particles of nodular structure having a particle size distribution where the particles have an average size (d50) between 0.02 and 20 µm.

(57) Abrégé : Procédé de production de poudre d'oxyde de zinc hydrometallurgique aux caractéristiques équivalente à celui issu d'un procédé français, comprenant une formation d'une pulpe aqueuse à partir d'un oxyde de zinc de départ présentant des particules de structure nodulaire, un broyage par voie humide de cette pulpe aqueuse, une séparation dans cette pulpe broyée entre une phase liquide et une phase solide contenant l'oxyde de zinc, et un séchage de ladite phase solide, couplé à une désagglomération mécanique des particules en cours de séchage, avec obtention d'une poudre sèche d'oxyde de zinc à particules de structure nodulaire présentant une distribution granulométrique où les particules ont une taille moyenne (d50) comprise entre 0,02 et 20 µm.

WO 2008/135574 A1

**“Procédé de production de poudre
d’oxyde de zinc et poudre ainsi obtenue”**

La présente invention est relative à un procédé de
5 production de poudre d’oxyde de zinc.

L’oxyde de zinc est un produit de consommation utilisé
fréquemment dans les industries de la céramique, du caoutchouc
industriel et des pneus, dans les domaines chimiques et
pharmaceutiques et dans la réalisation de compléments alimentaires.

10 Le procédé le plus fréquemment utilisé pour produire de
l’oxyde de zinc est le procédé dit « français » ou « indirect » au cours
duquel l’oxyde est produit à partir de zinc métallique, par évaporation de
celui-ci en creuset ou en colonne à distiller, puis par oxydation des
fumées. En fonction de la pureté du zinc de départ, on peut obtenir un
15 oxyde de zinc plus ou moins pur, sous forme de particules fines ayant
une structure nodulaire et une taille moyenne (d50) comprise entre 0,5 et
5 µm. Ces particules développent une surface spécifique, calculée selon
la méthode BET, relativement basse, de l’ordre de 3 à 10 m²/g.

On peut aussi produire de l’oxyde de zinc par le procédé dit
20 « américain » ou « direct ». Ce procédé produit aussi l’oxyde à partir
d’une volatilisation de zinc, suivie d’une oxydation des fumées.
Toutefois, ce procédé permet de traiter des matières premières autres
que du zinc métallique préalablement raffiné, et cela par adjonction d’un
composé réducteur dans l’alimentation du four utilisé. Les oxydes
25 obtenus ont une taille de particule et une surface spécifique
sensiblement semblables à celles obtenues par le procédé « français ».

- 2 -

Ces particules ont toutefois une structure aciculaire qui les rend impropres à une utilisation dans plusieurs domaines, en particulier dans l'industrie des pneus et des caoutchoucs. La pureté chimique de la poudre obtenue est également peu élevée, étant donné la diversité de la nature des matières premières traitées.

On connaît enfin les procédés hydrométallurgiques (voir par exemple W. J. Wendt, Ammonia, Ammonium Carbonate Leaching of Low Grade Zinc Ores, in Engineering and Mining Journal, 1953, Vol. 154, p.84-90 ; WO-98/36102, US 2,147,379). Ces procédés consistent à sécher et/ou calciner un hydroxyde de zinc ou carbonate de zinc obtenu par précipitation de solutions de sels de zinc (chlorure, sulfate, hydrosulfite, complexes ammoniacés, etc.). Ces procédés sont généralement employés pour valoriser des sous-produits de l'industrie chimique ou pour traiter du minerai de zinc. En fonction de différents paramètres, les oxydes de zinc produits de cette manière ont des propriétés relativement différentes, et souvent ils sont commercialisés comme concentrés de zinc. Les surfaces spécifiques sont très variables, de 3 à 80 m²/g, avec des tailles moyennes de particule difficilement gérables et pouvant aller jusqu'à plus de 100 µm. Malgré toutes les étapes de purification conçues jusqu'à présent, les oxydes de zinc produits ont des teneurs en chlorures et en sulfates indésirables. L'application de ces matières n'est donc possible que de manière sporadique ou dans certains secteurs niches.

La présente invention a pour but de traiter de grandes quantités d'oxyde de zinc de départ issu d'un traitement hydrométallurgique tel que mentionné ci-dessus sans modifier la structure cristalline nodulaire de celui-ci et de manière à atteindre des tailles de particule reproductibles et susceptibles d'être applicables dans des applications de l'industrie du caoutchouc et des pneus. En outre, il

- 3 -

existe un besoin pour un procédé flexible permettant d'atteindre des surfaces spécifiques uniformes mais ajustables.

On résout ce problème suivant l'invention, par un procédé de production de poudre d'oxyde de zinc comprenant

- 5 – une calcination de carbonate de zinc, éventuellement basique, ou un hydroxyde de zinc, avec production d'un oxyde de zinc de départ sous forme de particules de structure nodulaire,
- un refroidissement lent dudit oxyde de zinc de départ à l'air,
- une formation d'une pulpe aqueuse à partir dudit oxyde de zinc de
10 départ refroidi,
- un broyage en continu par voie humide de cette pulpe aqueuse à l'aide de microbilles mises en mouvement dans la pulpe à broyer de manière à s'entrechoquer et à cisailer celle-ci de manière à obtenir un oxyde de zinc à particules de structure nodulaire présentant une
15 distribution granulométrique où les particules ont une taille moyenne (d50) comprise entre 0,02 et 20 μm et une taille maximale de 30 μm ,
- une séparation dans cette pulpe broyée entre une phase liquide et une phase solide contenant l'oxyde de zinc, et
- un séchage de ladite phase solide, couplé à une désagglomération
20 mécanique des particules en cours de séchage, avec obtention d'une poudre sèche d'oxyde de zinc à particules de structure nodulaire présentant ladite distribution granulométrique.

Par les termes "particules de structure nodulaire", on entend des particules ayant une forme dont les dimensions sont
25 sensiblement constantes dans les 3 plans de l'espace (sans dimension préférentielle). Les termes "particules de structure presque sphérique" sont parfois également utilisés pour désigner le type de structure susdit.

Comme mentionné précédemment, suivant l'invention, l'oxyde de zinc de départ est issu d'un traitement hydrométallurgique
30 d'une matière première à base de zinc. Par le procédé suivant

- 4 -

l'invention, en partant de matières de départ non raffinées, on parvient à fabriquer directement du ZnO de structure nodulaire aux caractéristiques identiques à celles obtenues par le procédé « français » (ou indirect), dont la principale est la taille des particules. En outre, en faisant varier la

5 température de calcination, on peut agir sur la valeur de la surface spécifique selon les besoins. La surface spécifique obtenue après refroidissement est maintenue tout au long de la production.

Dès lors, comme cela ressort clairement de ce qui précède, le procédé suivant l'invention permet d'obtenir un oxyde de zinc dont les

10 particules présentent une structure nodulaire et une taille moyenne de particules appropriées pour, par exemple, un usage dans l'industrie du caoutchouc (ce qui est l'industrie à laquelle le ZnO est majoritairement destiné) alors qu'auparavant, la référence dans l'industrie du caoutchouc était l'oxyde de zinc issu du procédé français. L'oxyde de zinc issu d'un

15 traitement hydrométallurgique était, jusqu'à l'arrivée de l'invention, une spécification marginale inutilisable pour la majorité des formulations.

Avantageusement, dans la poudre sèche obtenue, les particules ont une taille moyenne (d50) comprise entre 0,5 et 3 µm.

Le procédé suivant l'invention permet ainsi d'atteindre à

20 partir d'un oxyde de zinc dont les particules sont de taille grossière ou variable, des tailles de particules extrêmement fines permettant des applications de la poudre obtenue dans le domaine de l'industrie du caoutchouc et des pneus, tout en maintenant une structure cristalline acceptable pour ces applications.

25 Suivant une forme de réalisation avantageuse de l'invention, le procédé comprend un lavage à l'eau de la phase solide séparée, avec dissolution dans l'eau des sulfates et chlorures solubles présents, la poudre sèche d'oxyde de zinc présentant une teneur en sulfates < 60 ppm et une teneur en chlorures < 10 ppm.

- 5 -

Lorsque l'on souhaite une surface spécifique élevée (par exemple d'environ 40 m²/g), le carbonate de zinc, par exemple basique, ou l'hydroxyde de zinc sera calciné à une température d'environ 300°C et refroidi lentement à l'air. Si la surface spécifique doit être de l'ordre de 5 à 15 m²/g, alors, la température de calcination du procédé selon l'invention sera comprise entre 750 et 1200°C, de préférence entre 800 et 1000°C pour obtenir un oxyde de zinc de structure nodulaire qui rencontre les standards de l'industrie du caoutchouc (BET $\approx$ 5 à 15 m²/g).

Avantageusement, suivant l'invention, l'oxyde de zinc de départ est préparé par calcination d'un hydroxyde ou carbonate de zinc précipité dans une solution saline de zinc. Une calcination flash permet d'obtenir un couple surface spécifique/taille de particules contrôlé, ces particules ayant une structure nodulaire. Le procédé de broyage, séparation solide/liquide et séchage suivant l'invention offre en outre l'avantage de ne pas modifier la surface spécifique BET obtenue lors de la calcination. Pendant la calcination, des sulfates insolubles sont modifiés sous des formes solubles dans l'eau.

D'autres modes de réalisation du procédé suivant l'invention sont indiqués dans les revendications annexées.

Comme oxyde de zinc de départ, on peut par exemple prévoir un ZnO présentant les tailles de particule suivantes :

$$0,5 \mu\text{m} < d_{20} < 50 \mu\text{m}$$

$$1 \mu\text{m} < d_{50} < 100 \mu\text{m}$$

$$2 \mu\text{m} < d_{80} < 200 \mu\text{m}$$

Les cristaux ont une forme nodulaire. L'oxyde de zinc est avantageusement issu d'un traitement hydrométallurgique d'une matière première contenant du zinc.

Dans un broyeur par voie humide, cet oxyde de zinc de départ est mis en suspension dans de l'eau pure ou additionnée d'un

- 6 -

dispersant organique compatible avec ZnO (notamment un organotitanate ou un organozirconate, par exemple de la série KR de la firme Kenrich), de manière à présenter une teneur en matières solides comprise entre 10 et 60 % en poids. Le broyeur est avantageusement du type horizontal à microbilles. Dans celui-ci, la suspension est mise en mouvement par des pièces mécaniques rotatives qui permettent aux billes de s'entrechoquer et de cisailer la matière à broyer. Comme broyeur de ce type, on peut envisager par exemple les broyeurs METSO Detrimill ou Hosokawa Alpine Hydromill. Le diamètre des billes de broyage est choisi en fonction de la finesse des particules à atteindre. Le broyage a lieu avantageusement à des températures inférieures à 70°C.

L'étape de broyage est alors suivie d'une séparation entre une phase liquide et une phase solide contenant l'oxyde de zinc. Cette filtration a avantageusement lieu sur tout type de filtre permettant de générer un gâteau de filtration. On peut ensuite laver à l'eau le gâteau de filtration ce qui permet d'obtenir une haute pureté du ZnO avec des teneurs en sulfates et chlorures inférieures à 60 ppm et respectivement 10 ppm. Pour séparer la phase solide de la phase liquide, on fera usage de préférence d'un filtre-presse.

Pendant le séchage, il faut veiller à empêcher une réagglomération des particules de façon à conserver la taille des particules primaires broyées. On peut par exemple utiliser pour cela un sécheur flash désagglomérateur. En plus de fournir de l'air chaud, le sécheur est muni par exemple d'un rotor et de pales tournant à grande vitesse afin de frapper les particules de ZnO agglomérées durant la filtration. On peut utiliser dans ce but par exemple un sécheur de type Ultrarotor fabriqué par la firme Jaeckering ou de type spin flash fabriqué par la firme Anhydro. Le temps de résidence dans le sécheur sera de préférence inférieur à 5 secondes, à des températures de 150 à 700°C, avantageusement de 300 à 450°C.

- 7 -

On obtient ainsi une poudre sèche de ZnO présentant des particules de structure cristalline nodulaire dont la surface spécifique n'a pas été sensiblement modifiée. La taille des particules est avantageusement la suivante :

- 5 $0,005 \mu\text{m} < d_{20} < 10 \mu\text{m}$
 $0,02 \mu\text{m} < d_{50} < 20 \mu\text{m}$
 $0,1 \mu\text{m} < d_{80} < 25 \mu\text{m}$, avec une taille de particules maximale de $30 \mu\text{m}$

- 10 Les particules présentent avantageusement un d_{20} compris entre $0,2$ et $2,5 \mu\text{m}$, un d_{50} compris entre $0,5$ et $3 \mu\text{m}$, un d_{80} compris entre 1 et $10 \mu\text{m}$. De cette façon, les particules obtenues présentent une distribution de taille similaire à celle obtenues pour les particules de ZnO issues du procédé français.

- 15 Dans une forme de réalisation préférentielle, le procédé suivant l'invention comprend en outre une pelletisation ou un enrobage, par exemple à l'aide d'une substance organique ou minérale pour améliorer les propriétés de l'oxyde de zinc ainsi formé. Par exemple, en formant des granules (pellets) à l'aide d'un granulateur, on améliore la fluidité du ZnO alors qu'en enrobant le ZnO d'acide propionique ou du
20 propionate, on améliore l'incorporabilité du ZnO dans le caoutchouc, par exemple par une pulvérisation d'acide propionique ou de propionate pendant l'étape de séchage ou de granulation.

L'invention va être décrite de manière plus détaillée, à l'aide d'exemples non limitatifs.

25 **Exemple 1**

- Une solution ammoniacale contenant du zinc en solution, qui a été obtenue lors d'un traitement hydrométallurgique de ZnO impur issu de diverses provenances et dont la composition est donnée au tableau 1, est mise à l'ébullition par injection de vapeur d'eau. Il en
30 résulte une évaporation d'une vapeur contenant de l'eau, de l'ammoniac

- 8 -

et du dioxyde de carbone, ainsi que la précipitation d'un carbonate de zinc basique (BZC)

- 9 -

Tableau 1 : Composition de la solution ammoniacale avant précipitation

Elément		Grade
Zn	g/l	135
NH ₃	g/l	120
CO ₂	g/l	85
SO ₄	g/l	4
Cl	mg/l	250
Ca	mg/l	190
Mg	mg/l	430
Pb	mg/l	1,9
Cu	mg/l	0,5
Cd	mg/l	0,5
Fe	mg/l	3,1
Mn	mg/l	0,5

La précipitation est réalisée en continu dans une série de 4 réacteurs pressurisés, la vapeur d'eau étant injectée à contre-courant de la solution. Le temps de séjour utilisé est de 60 minutes, et le débit de vapeur est ajusté de manière à évaporer 90% de l'ammoniaque.

La pulpe obtenue contient 180 g/l de matières solides, principalement du carbonate de zinc basique. Les compositions du liquide et du solide obtenus sont données au tableau suivant. La présence de sulfates dans le solide indique qu'il y a eu précipitation de composés, tels que le gypse (CaSO₄.2H₂O), le sulfate de magnésium ou encore le sulfate basique de zinc (BZS), voire des trois ensembles. Ces composés sont insolubles dans l'eau.

- 10 -

Tableau 2 : Caractérisation de la pulpe issue de l'étape de précipitation

Elément		Liquide	BZC
Zn	g/l ou %	6	58,5
NH ₃	g/l ou %	12	-
CO ₂	g/l ou %	25	25,4
Cl	mg/l ou ppm	165	125
SO ₄	mg/l ou ppm	2,9	2.500
Ca	mg/l ou ppm	-	900
Mg	mg/l ou ppm	-	2.000
Pb	mg/l ou ppm	-	<5
Cu	mg/l ou ppm	-	<2
Cd	mg/l ou ppm	-	<2
Fe	mg/l ou ppm	-	<5
Mn	mg/l ou ppm	-	<5
LOI (1000°C)*	%	-	26,5

* Pertes au feu à 1000°C pendant 2 h.

Les cristaux de BZC présentent un début de forme nodulaire et une taille de particule moyenne (d50) de l'ordre de 34 µm (voir sur la figure 1, une micrographie du précipité).

La pulpe obtenue après précipitation est épaissie par décantation jusqu'à 500 g/l de solides, puis rediluée avec une solution aqueuse contenant 45 g/l de carbonate de sodium. La dilution est faite de manière à obtenir une pulpe contenant 250 g/l de solides. L'ajout de carbonate de sodium permet de redissoudre une partie du BZS et des chlorures co-précipités avec le BZC de sorte que la teneur en sulfates dans les solides après cette opération est de 300 ppm et celle en chlorures tombe en dessous de la limite de 100 ppm.

La pulpe diluée est ensuite filtrée dans un filtre-pressé à membrane, et les gâteaux lavés à l'eau. Lors d'un lavage avec 2 m³ d'eau par tonne de solide sec, l'efficacité du lavage des sels solubles est

- 11 -

de 65 %. Après pressage à 15 bars, le gâteau de filtration a les caractéristiques suivantes :

Tableau 3 : Caractéristiques du BZC après filtration

Humidité	%	35
Surface spécifique BET	m ² /g	47
Zn	%	58,3
SO ₄ Insoluble	ppm	300
Cl	ppm	<100
Ca	ppm	900
Mg	ppm	2.000

- 5 Les gâteaux de filtration sont alors calcinés tels quels à 950°C dans un ensemble sécheur-calcinateur flash. Le solide obtenu est un oxyde de zinc ayant les caractéristiques suivantes :

Tableau 4 : Caractéristiques de l'oxyde de zinc

Humidité	%	0,22
LOI (1000°C)	%	0,43
d ₂₀	µm	16
d ₅₀	µm	29
d ₈₀	µm	48
Surface spécifique BET	m ² /g	5,7
Zn	%	79,4
SO ₄	ppm	1.600
Cl	ppm	<100
Ca	ppm	1.200
Mg	ppm	2.730

- 12 -

Les particules d'oxyde de zinc ont une forme nodulaire et contiennent déjà quelques micro-cristaux (voir micrographie de la figure 2).

L'oxyde de zinc est ensuite repulpé dans de l'eau de façon à obtenir une pulpe à 40 % de matières solides. Après pulpage, les solides et liquides ont les compositions respectives suivantes :

Tableau 5 : Caractérisation de la pulpe d'oxyde de zinc avant broyage

Elément	Liquide	ZnO
Zn g/l ou %	119	79,4
SO4 mg/l ou ppm	1.065	15
Ca mg/l ou ppm	45,2	1.150
Mg mg/l ou ppm	107	2.664
Cl mg/l ou ppm	85	<10

La pulpe est broyée dans un broyeur à billes vertical Metso de type Detrimill. Le broyeur est rempli à 50 % en volume de billes en céramique ayant un diamètre de 2 mm. Après 5 minutes de broyage, le produit a la distribution granulométrique suivante :

Tableau 6 : Analyse granulométrique de l'oxyde de zinc broyé

Taille (µm)	Refus cumulé (%)
13	100
10	98
7	92
5	78
2	27
d50 (µm)	3,1

- 13 -

Après broyage, la pulpe est filtrée dans un filtre-presse à membrane, et les gâteaux sont lavés avec de l'eau en utilisant 3 m³/t de solides. Ce lavage permet l'élimination de 90 % des chlorures et des sulfates qui ont été rendus solubles par la calcination. Après pressage à 5 15 bars, le gâteau d'oxyde de zinc a une humidité de 25 % et contient 50 ppm de sulfates et <10 ppm de chlorures.

Les gâteaux sont ensuite séchés au moyen d'un sécheur à lit transporté de type Ultrarotor fabriqué par Jaeckering. L'analyse granulométrique du produit séché n'a montré aucune ré-agglomération 10 du produit. Sa surface spécifique BET est de 6,2 m²/g. Les microcristaux de forme nodulaire sont illustrés sur la microphotographie de la figure 3.

Exemple 2

L'échantillon utilisé pour cet exemple provient de la déshydratation/calcination d'un hydroxyde de zinc issu de la précipitation 15 d'une solution d'hydrosulfite de zinc par neutralisation.

Après calcination à 350°C, l'oxyde de zinc a les caractéristiques suivantes :

Tableau 7 :

d20	µm	2,8
d50	µm	9
d80	µm	17
Surface spécifique BET	m ² /g	38,6

20

L'échantillon est ensuite repulpé dans de l'eau de façon à obtenir une pulpe à 40 % de solides, puis la pulpe est broyée dans un broyeur à billes horizontal Hosokawa Alpine de type hydromill. Le broyeur est rempli à 85 % en volume de billes en céramique ayant un 25 diamètre allant de 0,7 à 1,2 mm. Après 5 minutes de broyage, le produit a la distribution granulométrique suivante :

- 14 -

Tableau 8 :

Taille (μm)	Refus cumulé (%)
10	100
7	99,5
5	97
2	68
1	28,5
0,5	10,3
d20 (μm)	0,8
d50 (μm)	1,5
d80 (μm)	2,2

Après broyage, la pulpe est filtrée dans un filtre-presse, puis séchée au moyen d'un sécheur à lit transporté et agité de type 5 Ultrarotor fabriqué par Jaeckering. L'analyse granulométrique du produit séché n'a montré aucune réagglomération du produit. Sa surface spécifique BET est de 40 m²/g.

Exemple 3

10 L'échantillon de ZnO utilisé pour cet exemple est issu du traitement tel que décrit à l'exemple 1. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- 15 -

Tableau 9 :

Taille (µm)	Refus cumulé (%)
10	99,7
7,7	96,7
5,1	74,2
2	6,1
1	0,8
0,5	0
d20 (µm)	2,6
d50 (µm)	3,9
d80 (µm)	5,5
Surface spécifique (m ² /g)	7,1

L'échantillon a été repulpé dans de l'eau additionnée d'un dispersant organique (Kenrich type KR TTS) de façon à obtenir une pulpe à 40 % de solides, puis a été broyé dans un broyeur à billes horizontal Netzsch de type Zeta. Le broyeur était rempli à 85 % en volume de billes en zirconium ayant un diamètre allant de 0,3 à 0,5 mm. Après 30 minutes de broyage, le produit avait un diamètre de particule moyen (d50) de 60 nm.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées, sans sortir du cadre des revendications annexées.

- 16 -

REVENDICATIONS

1 Procédé de production de poudre d'oxyde de zinc, comprenant :

- 5 – une calcination de carbonate de zinc, éventuellement basique ou d'hydroxyde de zinc, avec production d'un oxyde de zinc de départ sous forme de particules de structure nodulaire,
- un refroidissement lent à l'air de l'oxyde de zinc de départ
- une formation d'une pulpe aqueuse à partir dudit oxyde de zinc de départ refroidi,
- 10 – un broyage en continu par voie humide de cette pulpe aqueuse à l'aide de microbilles mises en mouvement dans la pulpe à broyer de manière à s'entrechoquer et à cisailer celle-ci de manière à obtenir un oxyde de zinc à particules de structure nodulaire présentant une distribution granulométrique où les particules ont une taille moyenne
- 15 (d50) comprise entre 0,02 et 20 μm et une taille maximale de 30 μm ,
- une séparation de cette pulpe broyée entre une phase liquide et une phase solide contenant l'oxyde de zinc, et
- un séchage de ladite phase solide, couplé à une désagglomération mécanique des particules en cours de séchage, avec obtention d'une
- 20 poudre sèche d'oxyde de zinc à particules de structure nodulaire présentant ladite distribution granulométrique.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la poudre sèche obtenue, les particules ont une taille moyenne (d50) comprise entre 0,5 et 3 μm .

25 3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'oxyde de zinc de départ présente une surface spécifique prédéterminée et en ce que la poudre sèche d'oxyde de zinc obtenue a une surface spécifique sensiblement inchangée.

- 17 -

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la pulpe aqueuse d'oxyde de zinc susdite présente une concentration en matière solide comprise entre 10 et 60 % en poids.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le broyage comprend une addition d'un dispersant à la pulpe.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite séparation a lieu par filtration avec formation d'un gâteau de filtration, à titre de phase solide susdite.

10 7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la filtration a lieu dans un filtre-presse.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend un lavage à l'eau de la phase solide séparée, avec dissolution dans l'eau de sulfates et de chlorures solubles présents, la poudre sèche d'oxyde de zinc présentant une teneur en sulfates < 60 ppm et une teneur en chlorures < 10 ppm.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, pendant le séchage, la phase solide séparée est soumise à l'action d'un courant d'air chaud présentant une température de 150 à 700°C et simultanément à l'impact d'éléments entraînés en rotation par un rotor.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que le séchage dure moins de 5 secondes.

11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'oxyde de zinc de départ est préparé par calcination d'un hydroxyde ou carbonate de zinc précipité dans une solution saline de zinc.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle la calcination est réalisée à une température comprise entre 300°C et 1200°C, avantageusement de 800 à 1000°C.

- 18 -

13. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend en outre

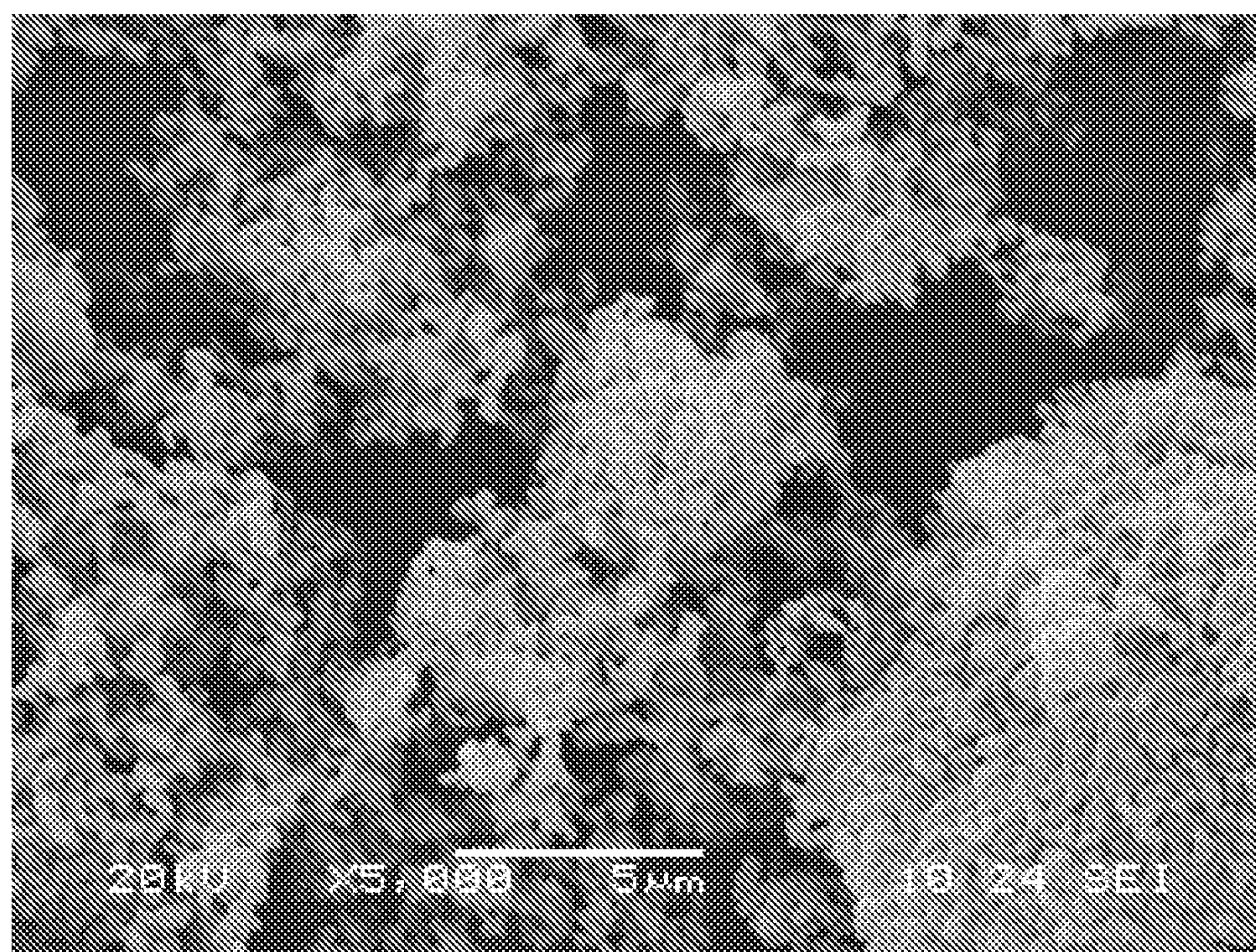
- une extraction de zinc à partir d'une matière première contenant de l'oxyde de zinc impur à l'aide d'une solution aqueuse d'ammoniac et de carbonate d'ammonium de façon à produire une liqueur de lixiviation contenant du zinc en solution, et
- une précipitation de carbonate de zinc basique dans ladite liqueur de lixiviation, ce carbonate de zinc basique précipité étant, après séparation liquide/solide, amené à subir la calcination susdite.

14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, avant la séparation liquide/solide, une dilution de la liqueur de lixiviation, dans laquelle se trouve le carbonate de zinc basique précipité, par une solution aqueuse de carbonate de sodium, avec dissolution de sulfates et de chlorures coprecipités.

15. Procédé suivant l'une des revendications 13 et 14, caractérisé en ce qu'il comprend une préparation de ladite matière première contenant de l'oxyde de zinc impur par traitement de minerai de zinc ou de matériaux industriels contenant du zinc.

16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que ladite préparation comprend un lavage de poussières d'aciérie riches en Zn, un grillage de concentré de sulfure de zinc ou une récupération d'oxyde de zinc de fumage.

1/2

***Fig. 1******Fig. 2***

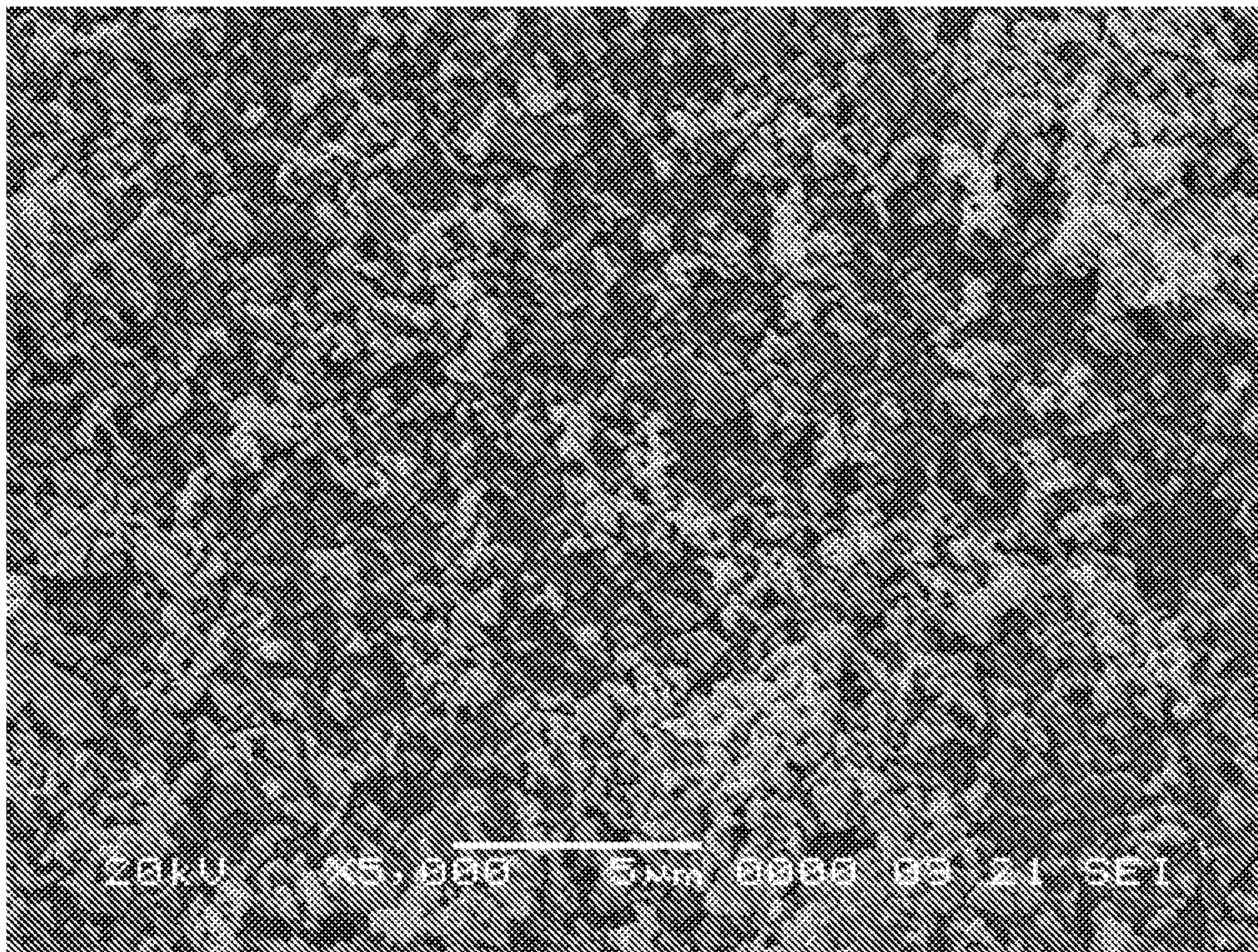


Fig. 3