

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1015805A3

NUMERO DE DEPOT : 2003/0639

Classif. Internat. : C22B

Date de délivrance le : 06 Septembre 2005

Le Ministre de l'Economie,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 03 Décembre 2003 à 14H10 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ZINCOX RESOURCES PLC
7 Tanners Yard London Road, Bagshot, SURREY GU19 5HD(ROYAUME-UNI)

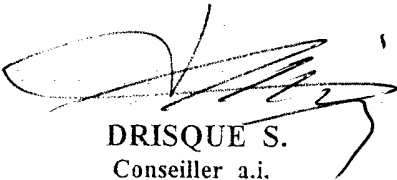
représenté(e)(s) par : CLAEYS Pierre, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Holidaystraat 5, - B 1831 DIEGEM.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PRODUCTION DE ZINC.

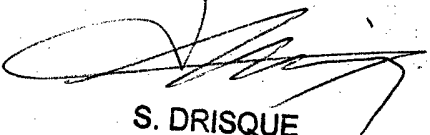
INVENTEUR(S) : Masson Noël Jean Joseph, La Querrerie, F-24290 Valojoulx (FR); Turner Duncan William, Hondsbegstraat 8, B-1540 Herne (BE); Masse Antoine, Rue Bas-Préau 12, B-7611 La Glanerie (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme


DRISQUE S.
Conseiller a.i.

Bruxelles, le 06 Septembre 2005
PAR DELEGATION SPECIALE :


S. DRISQUE
Conseiller a.i.

“Procédé de production de zinc”

La présente invention est relative à un procédé de production de zinc, comprenant

- 5 – une lixiviation d'une matière de départ contenant du zinc et des impuretés par une liqueur d'attaque à base d'acide chlorhydrique dilué dans de l'eau, avec formation d'une phase liquide aqueuse et d'une phase solide,
- une séparation entre ladite phase solide contenant des impuretés et
10 ladite phase liquide aqueuse contenant du zinc sous forme soluble dans l'eau,
- une extraction de zinc à partir d'une solution aqueuse de zinc par une phase organique contenant un agent organique capable d'extraire Zn à partir de ladite solution aqueuse, avec formation d'une phase
15 organique chargée de Zn et d'une phase aqueuse,
- une ré-extraction de Zn à partir de la phase organique chargée de Zn par une solution aqueuse acide contenant des ions sulfate, avec formation d'une solution aqueuse acide de sulfate de Zn, et
- une électrolyse de la solution aqueuse acide de sulfate de Zn avec
20 formation de cathodes de Zn.

Il existe des matières secondaires de différentes origines contenant du zinc, du plomb, des chlorures et des fluorures. Ces matières peuvent également contenir d'autres éléments en plus petites quantités telles que le cuivre et le cadmium comme métaux non ferreux
25 et également des éléments alcalins et alcalino-terreux. Les deux sources principales sont les suivantes : les cendres de galvanisation et les poussières de four électrique utilisé pour produire de l'acier à partir de

mitraille (EAFD). Ces matières ne peuvent être traitées directement dans les électrolyses conventionnelles de zinc car le chlore et le fluor doivent y être maintenus à des niveaux très bas dans l'électrolyte. Le chlorure est limité à 300 mg/l pour éviter une trop forte corrosion des anodes de plomb et le fluor doit être inférieur à 50 mg/l pour éviter une corrosion des cathodes d'aluminium et une adhérence trop forte du zinc sur ces dernières.

Il est donc nécessaire d'éliminer préalablement le chlore et le fluor avant de traiter ces matières par voie hydrométallurgique.

10 Les cendres de galvanisation sont calcinées à 1000°C, température à laquelle les chlorures et fluorures de zinc et de plomb sont volatilisés et se retrouvent dans des fumées. Ces fumées posent évidemment un problème pour l'environnement et doivent être stockées dans des décharges agréées. La matière calcinée peut être alors traitée
15 par le procédé conventionnel.

Les EAFD subissent généralement deux traitements avant de pouvoir traiter ces matières et en récupérer le zinc et le plomb dans les circuits habituels. Tout d'abord le zinc et le plomb sont volatilisés par un procédé thermique (le procédé Waelz). Les oxydes de zinc et de
20 plomb se retrouvent dans les fumées accompagnés des chlorures et des fluorures contenus dans la matière initiale. Cette première opération a comme but de concentrer le zinc dans les fumées. Ces matières (les fumées produites) nécessitent une seconde opération d'élimination des chlorures et fluorures. Deux techniques sont possibles, soit une
25 calcination des fumées comme pour les cendres de galvanisation, soit un lavage des fumées par des solutions alcalines de sodium. Ces solutions comme les fumées de la calcination posent un problème environnemental. Ces solutions doivent subir des traitements d'élimination des métaux lourds avant tout rejet dans le réseau fluvial. A
30 certains endroits leur rejet peut ne pas être autorisé si la limite du chlore dans les eaux est dépassée.

Le plomb contenu dans ces matières est très mal valorisé dans le procédé classique de lixiviation en milieu sulfurique. En effet, lors de la lixiviation de ces matières en milieu sulfurique, l'oxyde de plomb se transforme en sulfate qui précipite et se retrouve dans le résidu de lixiviation. Ce résidu, s'il est suffisamment riche, peut être traité dans des fonderies de plomb mais la valeur donnée à ces résidus reste peu élevée car les sulfates de plomb compliquent les procédés de traitement.

On connaît par ailleurs un procédé tel que décrit au début (US-A-4.378.275). Dans ce procédé on traite des matières contenant des sulfures de métaux non ferreux, en particulier de zinc, et du fer. Après la lixiviation en milieu chlorhydrique, il est nécessaire de procéder dans la phase liquide, à une élimination complexe d'abord du fer, puis de métaux nobles et enfin de métaux non ferreux comme le plomb et le cadmium, avant de pouvoir procéder à l'extraction du zinc, lorsque tous les autres métaux ont déjà été éliminés de la phase aqueuse.

La présente invention a pour but de porter remède aux inconvénients précités et en particulier de mettre au point un procédé de production de zinc qui présente peu de problèmes d'évacuation des résidus et qui permette une valorisation maximale des effluents.

On résout ces problèmes par un procédé tel que décrit au début, dans lequel la lixiviation a lieu à un pH supérieur à 3,5, de préférence de l'ordre de 4, avec précipitation de fer et d'autres impuretés, et, dans l'étape d'extraction, ladite solution aqueuse de zinc est ladite phase liquide aqueuse contenant du zinc sous forme soluble dans l'eau, obtenue dans l'étape de séparation précitée. En procédant à une lixiviation à pH élevé, on diminue la solubilité de certaines impuretés importantes, en particulier du fer, mais aussi de l'arsenic ou du bismuth. On obtient ainsi aisément des teneurs en fer dans la phase aqueuse obtenue qui sont inférieures à 0,1 mg/l. L'avantage d'avoir des teneurs aussi basses en fer dans la solution neutre allant à l'extraction liquide-liquide fait que la quantité de fer extrait par la solution organique

- est très faible. Et donc l'étape de régénération de la phase organique est très petite. On envisage même d'avoir un circuit sans cette étape. De plus, étant donné le pH élevé pendant la lixiviation, il n'est plus nécessaire de procéder à une neutralisation de la pulpe obtenue. Il suffit
- 5 de maintenir le pH visé à son niveau d'environ 4 de préférence. On peut utiliser avantageusement, suivant l'invention, une matière de départ qui contient du zinc, du plomb, des chlorures et des fluorures, ainsi qu'éventuellement en outre des métaux non ferreux et des éléments alcalins et alcalino-terreux. On peut citer, à titre d'exemples de telles
- 10 matières, les cendres de galvanisation et les poussières de fours électriques utilisés pour produire de l'acier à partir de mitraille. Mais également les produits de calcination obtenus à partir des cendres de galvanisation et les oxydes de zinc et de plomb obtenus dans le procédé Waelz appliqué aux cendres de galvanisation.
- 15 La phase liquide aqueuse obtenue lors de l'étape de séparation solide-liquide est, dans ce cas, une solution de chlorures de zinc et d'autres métaux non ferreux ainsi que de métaux alcalins et alcalino-terreux, et elle présente un pH supérieur à 3,5, de préférence d'au moins 4. L'extraction est effectuée dans ces conditions
- 20 avantageusement d'une manière sélective pour le Zn. L'extraction est par exemple réalisée à l'aide d'un acide organique, de préférence un acide organique contenant du phosphore, et elle comprend au moins deux étapes d'extraction successives, avec formation d'une solution aqueuse acide de chlorures de métaux non coextraits avec le zinc dans
- 25 la phase organique. Cette solution aqueuse, devenue très acide par l'extraction du Zn, de chlorures de métaux peut être avantageusement recyclée dans l'étape de lixiviation. Elle présente avantageusement à la fin de l'extraction, un pH inférieur à 2, éventuellement inférieur à 1., par exemple une quantité de ± 10 g/l de HCl.
- 30 Au cours de l'extraction, la phase organique entraîne en plus du Zn quelques impuretés, et notamment du calcium et du chlore.

Avantageusement la phase organique présentera, avant réextraction par une solution acide de sulfate de zinc une teneur en Cl < 5 mg/l, une teneur en Ca < 25 mg/l et une teneur en Zn > 8 g/l.

- Par conséquent, suivant une forme de réalisation de l'invention, le procédé comprend une épuration de la phase organique chargée de Zn, issue de l'extraction, par une solution aqueuse de chlorure de Zn, un déplacement par Zn d'ions calcium présents dans cette phase organique vers ladite solution aqueuse et un premier enrichissement en Zn de la phase organique. Le déplacement du Ca par une solution acide de chlorure de zinc pur est très efficace, il permet en outre une augmentation de la teneur en Zn de la phase organique et la solution aqueuse chargée en Ca peut être recyclée vers l'étape de lixiviation.

- Suivant une forme préférée de réalisation de l'invention, le procédé comprend, après ladite épuration, un lavage de la phase organique épurée chargée de Zn par une solution aqueuse de sulfate de Zn à un pH compris entre 2 et 5, de préférence d'au moins 4, une élimination de chlore présent dans la phase organique vers la solution aqueuse et un second enrichissement en Zn de la phase organique. A nouveau la teneur en Zn de la phase organique est augmentée et une élimination la plus complète possible du chlore est obtenue avant l'électrolyse. Si avant le lavage, le rapport Zn/Cl dans la phase organique est supérieur à 300, il devient supérieur à 1.500 après lavage.

- Aussi bien lors du lavage que de l'épuration, on profite de solutions de Zn pur disponibles dans le procédé lui-même, pour éviter d'introduire dans la phase organique d'autres impuretés. Par l'enrichissement successif en Zn de la phase organique, on augmente le rendement de la réextraction et donc l'efficacité du procédé.

- Suivant une forme particulière de réalisation de l'invention, ladite réextraction a lieu, à partir de la phase organique lavée, enrichie en Zn, susdite, à l'aide d'une solution aqueuse acide de sulfate de Zn, à

un pH inférieur à 3,5, avec formation de ladite solution aqueuse acide de sulfate de Zn à soumettre à l'électrolyse. Cette étape, ainsi que celle de lavage, permet de remplacer un milieu chlorhydrique par un milieu sulfurique qui va être alors soumis à l'électrolyse. L'électrolyse de zinc en milieu sulfurique est beaucoup plus simple à réaliser qu'en milieu chlorhydrique, ou il y a production de chlore gazeux à l'anode..

Suivant une forme de réalisation perfectionnée de l'invention, la phase liquide aqueuse contenant du zinc sous forme soluble, obtenue dans l'étape de séparation successive à la lixiviation, est partagée en un courant principal qui subit ladite étape d'extraction et un courant secondaire à purger qui est soumis à au moins une cémentation par une poudre de Pb et/ou de Zn. En fait, la présence avantageuse de chlorures de sodium, de potassium et de calcium dans la solution de lixiviation augmente la solubilité du plomb dans la phase liquide aqueuse. On observe dans ces conditions une dissolution complète du plomb. On peut faire les mêmes observations pour le cuivre et le cadmium, ce qui permet ainsi, à partir du courant secondaire à purger, de produire des métaux purs. Le procédé comprend de préférence une première cémentation susdite par une poudre de Pb ou de Zn, une précipitation d'un ciment de Cu, une séparation entre le ciment de Cu et une solution de purge appauvrie en Cu, une deuxième cémentation susdite de la solution de purge appauvrie en Cu par une poudre de Zn, une formation d'un précipité métallique de plomb contenant éventuellement du Cd (ciment de plomb) et une séparation entre le ciment de plomb et une solution de purge appauvrie en Pb et Cd, une séparation entre Pb et Cd pouvant ensuite être effectuée d'une manière connue en soi, de manière à obtenir avantageusement un plomb d'une pureté supérieure à 99,97 %.

Le ciment de cuivre peut contenir notamment des métaux précieux coprécipités à partir de la phase liquide aqueuse.

La solution de purge appauvrie en Pb et Cd contient encore du Zn. Le procédé suivant l'invention comprend avantageusement une réaction de ladite solution de purge appauvrie en Pb et Cd avec un oxyde et/ou carbonate de calcium, cette réaction donnant lieu à une
5 précipitation d'un oxychlorure basique de Zn et à une solution de purge appauvrie en Zn, et une séparation de l'oxychlorure basique de Zn précipité. L'oxychlorure basique de zinc séparé peut alors être utilisé dans l'étape de lixiviation et/ou dans l'étape d'extraction.

Suivant une forme de réalisation avantageuse de l'invention
10 le procédé comprend une introduction d'acide sulfurique dans ladite solution de purge appauvrie en Zn et une conversion de chlorures présents dans cette solution en sulfates avec évaporation, puis condensation d'une solution concentrée de HCl, dont au moins une partie peut être introduite dans la liqueur d'attaque susdite. Les chlorures
15 de métaux alcalins et alcalino-terreux présents dans la solution de purge sont à une température élevée transformés en sulfates par de l'acide sulfurique. Certains sulfates, comme le sulfate de calcium, peuvent ensuite être amenés à précipiter et ils sont mis en dépôt. Les sulfates de métaux alcalins restent en solution et peuvent être évacués, étant donné
20 leur faible toxicité.

Cette dernière réaction donne lieu à une production d'acide chlorhydrique de pureté commerciale. Une part de cet acide peut servir à l'attaque chlorhydrique de la matière de départ et donc réduire drastiquement le coût du procédé qui ne demande pas ou peu
25 d'acquisition de matières premières. Une part restante de l'acide chlorhydrique produit, car la production d'HCl est excédentaire par rapport aux besoins du procédé, peut être mise sur le marché, ce qui augmente la rentabilité du procédé.

D'autres modes de réalisation de l'invention sont indiqués
30 dans les revendications annexées.

Le procédé suivant l'invention sera évidemment d'autant plus approprié que la matière de départ contiendra, outre du zinc, du plomb, du chlore, des métaux alcalins et alcalino-terreux, car cela permettra d'éviter au maximum l'introduction d'autres matières dans le circuit. Par exemple l'acide nécessaire à la lixiviation est produit par le procédé lui-même.

Pour ce qui concerne la production de zinc, le procédé comprend trois boucles principales :

- la lixiviation en milieu chlorhydrique, à pH élevé,
- 10 - l'extraction du zinc par solvant organique, ainsi que l'épuration et l'enrichissement de la phase organique en Zn,
- l'électrolyse du zinc en milieu sulfurique.

Les avantages d'effectuer la lixiviation en milieu chlorhydrique sont les suivants :

- 15 La solubilisation du plomb dans les conditions opératoires choisies. Cela permet sa valorisation sous forme de plomb métal pur directement dans le circuit.

La solubilisation du calcium également. Cette solubilisation diminue d'autant la quantité de résidus à stocker et est donc un progrès
20 au point de vue environnemental.

Les chlorures de métaux alcalins et alcalino-terreux présents dans les matières de départ sont solubilisés et leur présence en solution augmente la solubilité du plomb. Il n'est pas nécessaire d'ajouter artificiellement ces produits pour solubiliser complètement le plomb
25 présent.

Le procédé permet de produire sous forme de métal le zinc, le plomb, le cuivre et le cadmium. Si la lixiviation avait lieu en milieu sulfurique, le plomb serait précipité sous forme de sulfate. Pour obtenir du plomb métal à partir de ce produit, il est nécessaire de passer alors
30 par un procédé thermique appliqué dans les fonderies de plomb.

La plupart des réactifs nécessaires pour le procédé sont soit contenus dans les matières premières soit générés dans les différentes étapes du procédé. Les seuls réactifs importants introduits sont le calcaire, la chaux et l'acide sulfurique, réactifs bon marché. Les ions chlore nécessaires pour produire l'acide chlorhydrique sont de préférence contenus dans les matières premières, telles que les chlorures de métaux alcalins et alcalino-terreux, pour solubiliser le plomb. Le zinc métal nécessaire pour cémenter le plomb est lui produit par le procédé.

10 Vis-à-vis des procédés antérieurs, le procédé suivant l'invention a un faible impact sur l'environnement : faible quantité de résidus solides (gypse essentiellement) et des solutions de sulfates comme résidu liquide, au lieu de chlorures plus néfastes pour l'environnement.

15 Enfin, le procédé peut soit être complètement indépendant, soit s'intégrer dans une électrolyse existante. Cette solution offre comme avantage de ne pas devoir investir une halle d'électrolyse.

La présente invention va à présent être décrite de manière plus détaillée à l'aide d'un exemple de réalisation, donné à titre non
20 limitatif.

La figure annexée est un schéma d'écoulement qui illustre un exemple de réalisation du procédé suivant l'invention. Dans cette figure, la lettre A symbolise l'introduction d'eau dans le procédé.

Exemple

25 La lixiviation

On met en oeuvre des matières secondaires provenant de la volatilisation du Zn, Cd, Pb par des procédés thermiques. Ces matières contiennent également du Cl et du F, des métaux alcalins et alcalino-terreux. Le Zn y est présent essentiellement sous forme d'oxyde
30 et de chlorure.

Cette matière de départ 1 est introduite dans une première cuve de lixiviation 2 pourvue d'un agitateur où elle est soumise à l'attaque d'une liqueur à base d'acide chlorhydrique dilué introduit par un conduit 3. La mise en solution des oxydes et des chlorures s'effectue de manière exothermique, sans apport d'oxygène ou d'air, et elle dure environ 30 à 120 minutes. Dans la pulpe obtenue, la concentration en chlore résultant de l'apport d'HCl et des chlorures introduits s'élève avantageusement à 80-160 g/l, et elle est de préférence de l'ordre de 120 g/l. On observe en outre des concentrations en zinc de 20 à 60 g/l et en Ca + K + Na supérieures à 40 g/l. Ces derniers ne doivent pas être ajoutés dans le procédé, car ils se trouvent déjà dans la matière de départ, dans cet exemple.

Cette pulpe est alors transmise telle quelle, par l'intermédiaire d'un conduit 5, dans une deuxième cuve de lixiviation 4 munie d'un agitateur. Dans cette cuve 4 on introduit dans la pulpe, à la température ambiante, un agent neutralisant qui augmente ou maintient le pH de la pulpe à un niveau supérieur à 3,5, de préférence à 4. Dans cet exemple de réalisation l'agent neutralisant est de l'oxychlorure de zinc, $\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2$, qui est un produit recyclé du procédé, comme on le verra dans la suite. Au cours de cette étape à pH élevé, qui peut durer environ 120 minutes, le fer précipite ainsi que d'autres impuretés comme Bi, As, CaF_2 , etc. Par ailleurs, tous les métaux non ferreux passent en solution et donc notamment le Zn, le Pb, le Cd, le Cu, etc., ainsi que les métaux alcalins et alcalino-terreux, comme Na, K, Ca, etc., et cela en particulier sous la forme de chlorures solubles dans l'eau.

La pulpe ainsi obtenue est alors transmise par le conduit 6 à un dispositif de séparation solide/liquide 7 de type courant, par exemple un filtre, à partir duquel un résidu solide 8 est éliminé, la phase liquide étant alors transmise vers l'extraction. Cette phase liquide ne contient plus de Fe, ou uniquement une teneur minimale, négligeable, de l'ordre de 0,1 à 5 mg/l.

On peut bien entendu prévoir en outre un lavage, non représenté, du résidu solide pour augmenter le rendement.

L'extraction liquide-liquide

La phase liquide issue de la séparation solide/liquide est donc transférée directement par le conduit 9 à une installation d'extraction regroupée, sur la figure, dans le bloc 10. Cette installation comprend deux fois 2 étages d'extraction. 50 % de phase liquide aqueuse sont mis en contact avec une phase organique dans deux étages à contre-courant. La solution organique chargée en zinc est ensuite à nouveau mise en contact dans deux étages à contre-courant avec les 50 autres % de la phase aqueuse. Cette opération permet d'augmenter la quantité de zinc transférée de la phase aqueuse à la phase organique. L'agent d'extraction organique est formé d'une solution de di-2-éthyl-acide phosphorique D2EHPA (45 %) dans du kérosène (55 %) à titre de diluant. La température est la température ambiante. Les 4 étages d'extraction sont de préférence chacun munis d'un mélangeur et d'un décanteur. Le rapport phase organique/phase aqueuse est de l'ordre de 2,5.

Au cours de cette opération, par rapport aux autres métaux non ferreux et aux métaux alcalins, le zinc contenu dans la phase aqueuse est extrait sélectivement dans la phase organique. Les éléments coextraits avec le zinc sont du calcium et du chlore. Le pH de la phase aqueuse d'environ 4 à l'entrée passe à ± 10 g/l d'acide à la sortie de l'installation d'extraction. L'extraction a donc lieu en milieu fortement acide.

La phase aqueuse peut alors avantageusement être recyclée par le conduit 11 à la première cuve de lixiviation 2.

Comme du calcium et du chlore ont été coextraits avec le zinc il est nécessaire de les éliminer avant l'étape de réextraction afin que ces éléments ne parviennent pas dans l'électrolyse, où ils auraient un effet tout à fait néfaste.

Aussi, la phase organique issue de l'extraction est-elle introduite par le conduit 12 dans un épurateur 13. Dans celui-ci, cette phase organique est mise en contact avec une solution aqueuse acide de chlorure de zinc, ZnCl_2 , et le Zn déplace le calcium de la phase organique, le calcium passant ainsi dans la phase aqueuse sous la forme de chlorure de calcium. L'épuration s'effectue à la température ambiante. Le rapport phase organique/phase aqueuse est de 20.

Les concentrations sont les suivantes :

10 Solution aqueuse

à l'entrée : Zn 30 g/l

HCl 5 g/l

Solution organique

15	à l'entrée :	Ca	700 mg/l	à la sortie :	Ca	100 mg/l
		Zn	6,5 g/l		Zn	7,65 g/l.

La phase aqueuse issue de l'épuration peut avantageusement être recyclée dans la première cuve de lixiviation 2, par le conduit 14.

La phase organique enrichie en Zn est transférée par le conduit 15 à une installation de lavage groupée, sur la figure, dans le bloc 16. Cette installation comprend deux étages de lavage pour éliminer les chlorures de la phase organique, ce qui s'effectue par mise en contact de la phase organique avec une solution aqueuse de sulfate de zinc présentant un pH élevé. Le rapport phase organique/phase aqueuse est de l'ordre de 28.

Les concentrations sont les suivantes

Solution aqueuse	entrée		sortie	
	Zn	15 g/l	Zn	0,9 g/l
	pH	4	H ₂ SO ₄	13 g/l
	Cl	<0,1 g/l	Cl	0,52 g/l
Solution organique	entrée		sortie	
	Zn	7,66 g/l	Zn	8,16 g/l
	Ca	100 mg/l	Ca	25 mg/l
	Cl	20 mg/l	Cl	5 mg/l

La phase aqueuse issue du lavage est transférée vers une étape de traitement des effluents comme décrit par la suite, par l'intermédiaire du conduit 17. La phase organique, contenant de préférence au moins 8,0 g/l de Zn, est transférée par le conduit 18 à une installation de réextraction 19, dont l'objectif est d'extraire le zinc de la phase organique dans un électrolyte formé d'une solution acide de sulfate de zinc. Cette réextraction sera d'autant plus efficace que la concentration en Zn de la phase organique sera élevée. La température est ambiante, le rapport phase organique/phase aqueuse est de l'ordre de 2,5 et la réextraction s'effectue en 2 étapes, à contre-courant. La composition de l'électrolyte à l'entrée est de 50 g/l de Zn et 150 g/l de H₂SO₄. On obtient ainsi une phase aqueuse très riche en Zn et grandement dépourvue de Ca et de Cl, ce qui permet de procéder à une électrolyse qui va donc avoir lieu en milieu sulfurique, et non chlorhydrique.

La phase aqueuse est transférée par le conduit 21 à la halle d'électrolyse 20.

La phase organique issue de la réextraction est recyclée par le conduit 55 à l'installation d'extraction 10. On peut prévoir à cet endroit une régénération de la phase organique, car les traces de fer encore contenues dans la solution de lixiviation après la séparation

solide/liquide sont extraites avec le zinc dans la phase organique. Une partie (par exemple 10 %) de la phase organique sortant de l'installation de réextraction 19 est déviée par le conduit 33 dans un dispositif de régénération 34 dans lequel est introduit par les conduits 35 et 36 une solution de HCl 6N. Une partie de la solution aqueuse de HCl ayant extrait les traces de fer est recyclée par les conduits 37 et 38 à l'installation de lixiviation 2 comme solution riche en acide chlorhydrique, tandis qu'une autre partie est recyclée vers le dispositif de régénération 34, et une autre partie encore est transférée par le conduit 39 dans un dispositif de revalorisation des crasses 40, qui sera décrit par la suite. La phase organique régénérée est réinjectée dans le conduit 55, par l'intermédiaire du conduit 75.

L'électrolyse

Celle-ci est effectuée de manière courante. Elle peut être réalisée dans une halle d'électrolyse existante, sans nécessiter de modification à celle-ci.

La solution électrolytique aqueuse qui, par électrolyse, est appauvrie en zinc et enrichie en acide sulfurique est purgée et transférée en partie par le conduit 22 dans l'installation de réextraction 19, où elle sert de solution acide de sulfate de zinc utilisée pour extraire le zinc de la phase organique.

Une autre partie d'électrolyte purgé est envoyée par le conduit 23 dans un étage de neutralisation 24 où par exemple du carbonate de calcium est introduit en 25, pour neutraliser l'acide jusqu'à obtenir un pH de 4. Cette solution neutralisée est alors transférée par le conduit 26 à un dispositif de filtration connu 27. Ici, du gypse est éliminé en 28 sous forme de gâteau de filtration, et le filtrat est transféré par le conduit 29 à l'installation de lavage 16 où il sert de solution aqueuse de sulfate de zinc à pH élevé pour laver la phase organique issue de l'extraction.

Pendant l'électrolyse il se forme des cathodes de Zn, qui, d'une manière courante sont transférées à un appareil de refonte des cathodes 30, ce qui permet une production de lingots de Zn de forme standard 31. Une production de Zn en poudre 32 est avantageusement
5 prévue aussi à cet endroit pour un apport de Zn dans d'autres étapes du procédé. La teneur en zinc des lingots et/ou de la poudre est supérieure à 99,995 %.

Pendant la refonte des cathodes de zinc, on obtient aussi des crasses qui contiennent le zinc sous forme d'oxyde, de chlorure et
10 de zinc métallique. Il est préférable de les remettre en solution pour récupérer le zinc qu'elles contiennent. Cette dissolution est effectuée dans le dispositif de valorisation des crasses 40 dans lequel peut être introduite une solution aqueuse de HCl par le conduit 39 et, en 41, de la
15 poudre de Zn en provenance notamment de la production de poudre de Zn 32. La solution de chlorure de zinc obtenue est transférée par le conduit 42 et est utilisée pour l'épuration dans l'installation 13.

La production de plomb

Une partie de la solution aqueuse issue du dispositif de séparation 7 peut avantageusement être purgée pour maintenir tolérable
20 le niveau des métaux alcalins et alcalino-terreux dans le circuit de lixiviation. Le procédé suivant l'invention propose tout d'abord une précipitation en deux étapes des métaux non ferreux.

La partie purgée de la solution aqueuse est transférée par le conduit 43 à un dispositif de cémentation 44 qui est muni d'un
25 agitateur et dans lequel le cuivre et les métaux précieux sont précipités par apport de poudre de zinc ou de poudre de plomb en 45. Le pH de la solution reste de l'ordre de 4 et le temps de réaction est d'environ 60 minutes. Avantageusement la quantité de poudre de zinc ou de plomb
30 ajoutée est de 1,2 fois la quantité stoechiométrique du cuivre présent dans la solution.

La solution cimentée est transférée par le conduit 46 à un dispositif de filtration 47 courant permettant de séparer le ciment du cuivre en 48.

5 La solution de purge exempte de cuivre est transférée par le conduit 49 à un dispositif de cimentation 50, qui est muni d'un agitateur et dans lequel le plomb et le cadmium sont, à la température ambiante, précipités par apport de poudre de zinc en 54. Le pH de la solution est toujours de l'ordre de 4 et le temps de réaction est inférieur à 60 minutes.

10 La poudre de zinc fournie aux dispositifs de cimentation 44 et 50 peut provenir avantageusement du procédé suivant l'invention, notamment de la production de poudre de Zn en 32. Dans le dispositif de cimentation 50, la quantité de poudre de zinc est de 1,1 à 1,2 fois la quantité stoechiométrique de Pb + Cd présents.

15 Le liquide ayant subi cette dernière cimentation est alors transféré par le conduit 51 à un dispositif de filtration 52 courant. Le ciment de plomb et de cadmium est évacué en 53. D'une manière non représentée celui-ci peut, d'une façon connue quelconque, être soumis à une séparation entre Pb et Cd, avec obtention de Pb pur et de Cd pur.

20 La production de HCl

La solution de purge appauvrie en Cu, Pb et Cd, est à présent transférée par le conduit 56 à un dispositif de récupération de zinc 57. Dans ce dispositif on effectue une neutralisation, en particulier par préalablement 80% de calcaire finement broyé en 59 et ensuite par 25 20% de CaO en 58. Le réacteur 57 est muni d'un agitateur et la solution est amenée à une température de 80-85°C pendant environ 4 heures, de façon à obtenir un pH final d'environ 7. Un oxychlorure basique de zinc, $\text{ZnO} \cdot \text{ZnCl}_2$, précipite alors. Le tout est alors amené, par un conduit 61, à un dispositif de séparation solide/liquide 60.

Le précipité basique peut alors être alimenté à la deuxième cuve de lixiviation 4 pour maintenir un pH élevé de l'ordre de 3,5, de préférence d'au moins 4.

Dans le dispositif 57 les concentrations dans la phase aqueuse sont les suivantes :

	Entrée	Sortie
Zinc	40 g/l	0,2 g/l
Calcium	15 g/l	25 g/l

La solution de purge appauvrie en Zn est alors transférée par le conduit 62 à un dispositif de récupération de HCl 63. Dans ce dispositif on introduit un excès d'acide sulfurique en 64, et on porte la température à 225-250°C de manière à convertir les chlorures en sulfates. Les traces de chlorures de zinc encore présentes sont transformées en sulfates de zinc et il y a simultanément dégagement de HCl gazeux. La transformation des chlorures en HCl est supérieure à 98 % et la solution condensée de HCl obtenue titre plus de 200 g/l.

On obtient ainsi une production nette de HCl au lieu d'une consommation de HCl réactif, relativement coûteux en comparaison de H_2SO_4 . Une partie de cet HCl est transférée par le conduit 3 dans la première cuve de lixiviation, où elle sert de liqueur d'attaque, et une autre partie pourra être évacuée par le conduit 66 qui aboutit au conduit 35, dans la régénération de la phase organique, puis ultérieurement dans l'alimentation en solution aqueuse de HCl de la lixiviation, par le conduit 38.

Par le conduit 65, le HCl excédentaire est évacué et il peut être mis sur le marché étant donné sa qualité commerciale.

L'élimination des résidus

La solution résiduelle issue du dispositif de récupération de HCl 63 est introduite dans un dispositif de traitement des effluents 67 par le conduit 68. Dans ce dispositif on introduit des agents neutralisants

- 18 -

pour atteindre un pH supérieur à 9, et cela pour précipiter les sulfates de métaux lourds. Comme agents neutralisants, on introduit CaO en 69 . On introduit également ici la phase aqueuse épurée et lavée qui est issue de l'installation de lavage 16.

5 Le liquide obtenu est alors dirigé par le conduit 71 dans un dispositif de séparation solide/liquide 72 courant où l'on sépare un précipité formé essentiellement de gypse qu'on évacue en 74 et un filtrat formé d'une solution de sulfate de métaux alcalins qui ne représente pas de danger pour le réseau hydraulique et qui est éliminée en 73.

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

15

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production de zinc, comprenant

- une lixiviation (2, 4) d'une matière de départ (1) contenant du zinc et des impuretés par une liqueur d'attaque à base d'acide chlorhydrique dilué dans de l'eau, avec formation d'une phase liquide aqueuse et d'une phase solide,
 - une séparation (7) entre ladite phase solide (8) contenant des impuretés et ladite phase liquide aqueuse contenant du zinc sous forme soluble dans l'eau,
 - une extraction de zinc (10) à partir d'une solution aqueuse de zinc par une phase organique contenant un acide organique capable d'extraire Zn à partir de ladite solution aqueuse, avec formation d'une phase organique chargée de Zn et d'une phase aqueuse,
 - une ré-extraction (19) de Zn à partir de la phase organique chargée de Zn par une solution aqueuse acide contenant des ions sulfate, avec formation d'une solution aqueuse acide de sulfate de Zn, et
 - une électrolyse (20) de la solution aqueuse acide de sulfate de Zn avec formation de cathodes de Zn,
- caractérisé en ce que la lixiviation (2, 4) a lieu à un pH supérieur à 3,5, de préférence de l'ordre de 4, avec précipitation de fer et d'autres impuretés, et en ce que, dans l'étape d'extraction (10), ladite solution aqueuse de zinc est ladite phase liquide aqueuse contenant du zinc sous forme soluble dans l'eau, obtenue dans l'étape de séparation précitée.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, pendant l'extraction (10), le pH de la solution aqueuse de zinc, qui est supérieur à 3,5, de préférence de l'ordre de 4, au début de l'extraction diminue de manière continue jusqu'à un pH inférieur à 2, éventuellement inférieur à 1, à la fin de l'extraction.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comprend une épuration (13) de la phase organique chargée de Zn, issue de l'extraction (10), par une solution

aqueuse de chlorure de Zn, un déplacement par Zn d'ions calcium présents dans cette phase organique vers ladite solution aqueuse et un premier enrichissement en Zn de la phase organique.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend un recyclage (14) de ladite solution aqueuse chargée en Ca vers l'étape de lixiviation (2, 4).

5. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 3 et 4, caractérisé en ce qu'il comprend, après ladite épuration (13), un lavage (10) de la phase organique épurée chargée de Zn par une solution aqueuse de sulfate de Zn à un pH compris entre 2 et 5, de préférence d'au moins 4, une élimination de chlore présent dans la phase organique vers la solution aqueuse et un second enrichissement en Zn de la phase organique.

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la phase organique avant élimination du chlore présente une teneur en zinc et une teneur en calcium dans un rapport supérieur à 300 et en ce que le rapport entre la teneur en zinc et la teneur en chlore de ladite phase organique est, après élimination du chlore, supérieur à 1.500.

7. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que ladite réextraction (19) a lieu, à partir de la phase organique lavée, enrichie en Zn, susdite, à l'aide d'une solution aqueuse acide de sulfate de Zn, avec formation de ladite solution aqueuse acide de sulfate de Zn à soumettre à l'électrolyse (20).

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend une refonte des cathodes de Zn (30) avec formation de poudre de zinc (32) et/ou de lingots de zinc (31).

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend une formation d'une solution aqueuse de chlorure de Zn (40) à partir d'une dissolution dans HCl de crasses obtenues lors de ladite refonte et/ou à partir de ladite poudre de Zn.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend une purge partielle d'électrolyte à partir de ladite électrolyse (20), une neutralisation (24) d'au moins une partie de cet électrolyte purgé à un pH compris entre 2 et 5, de
5 préférence d'au moins 4, et un recyclage de cet électrolyte neutralisé dans l'étape de lavage (16) de la phase organique chargée de Zn, à titre de solution aqueuse de sulfate de Zn.

11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend une purge partielle d'électrolyte à
10 partir de ladite électrolyse, et un recyclage (22) de cet électrolyte acide dans l'étape de réextraction (19) susdite, à titre de solution aqueuse acide de sulfate de Zn.

12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'extraction de Zn (10) à partir de ladite phase
15 liquide aqueuse contenant du zinc sous forme soluble dans l'eau, obtenue dans l'étape de séparation (7) précitée, et présentant un pH supérieur à 3,5, de préférence d'au moins 4, est réalisée à l'aide d'un acide organique contenant du phosphore et en ce qu'elle comprend une ou plusieurs étapes d'extraction successives, avec formation d'une
20 solution aqueuse acide de chlorures de métaux non coextraits avec le zinc dans la phase organique.

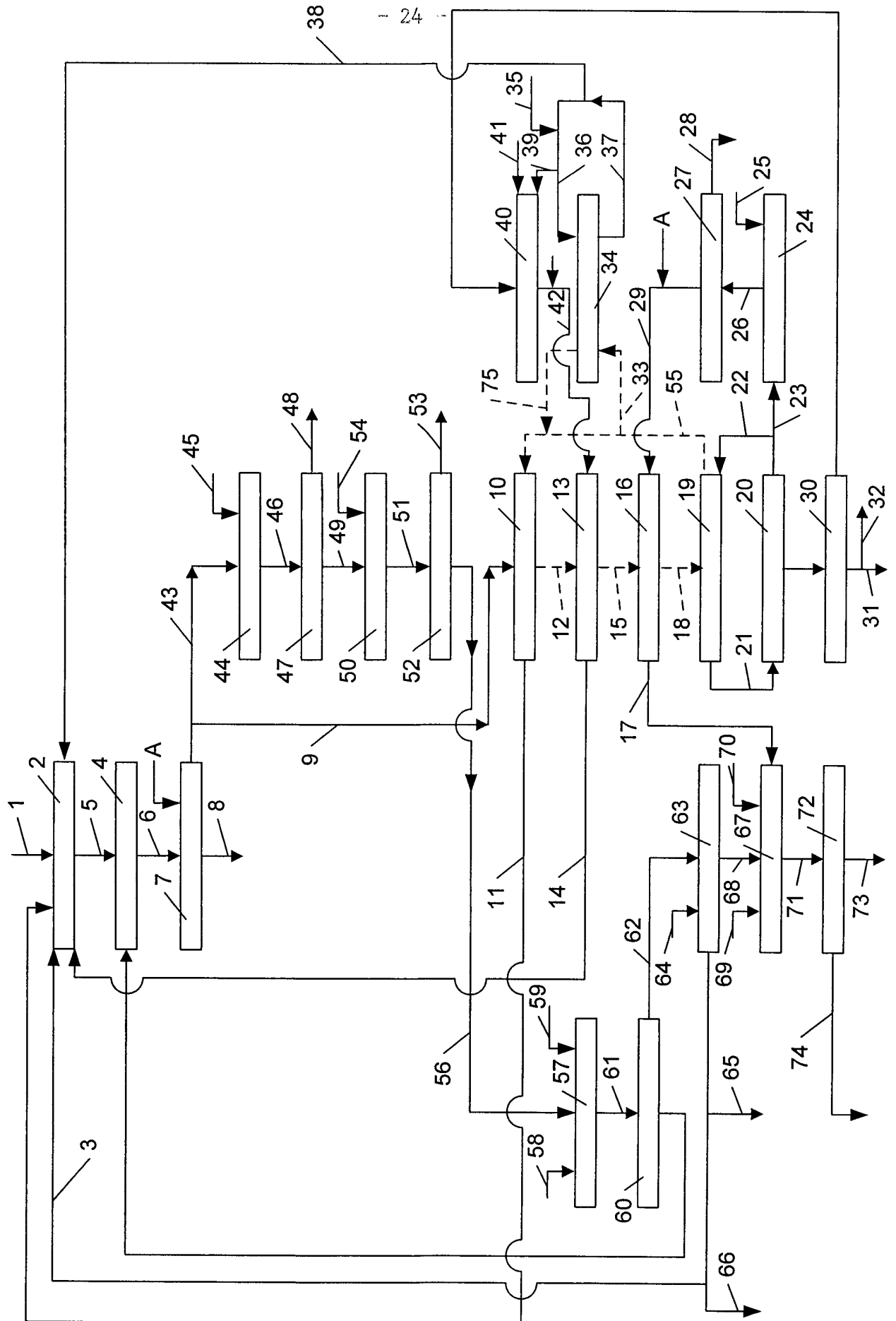
13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend un recyclage (11) de ladite solution aqueuse acide de chlorure de métaux non coextraits à l'étape de lixiviation (2, 4).

25 14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la phase liquide aqueuse contenant du zinc sous forme soluble, obtenue dans l'étape de séparation (7), est partagée en un courant principal qui subit ladite étape d'extraction (10) et un courant secondaire à purger qui est soumis à au moins une cémentation
30 (44, 50) par une poudre de Pb et/ou de Zn.

15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend une première cémentation (44) susdite par une poudre de Pb ou de Zn, une précipitation d'un ciment de Cu, une séparation (47) entre le ciment de Cu et une solution de purge appauvrie en Cu,
- 5 une deuxième cémentation (50) susdite de la solution de purge appauvrie en Cu par une poudre de Zn, une formation d'un précipité métallique de plomb contenant éventuellement du Cd (ciment de plomb) et une séparation (52) entre le ciment de plomb et une solution de purge appauvrie en Pb et Cd.
- 10 16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend, dans le ciment de plomb, une séparation entre Pb et Cd avec obtention de Pb pur et de Cd pur.
17. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 15 et 16, caractérisé en ce qu'il comprend une réaction (57) de ladite
- 15 solution de purge appauvrie en Pb et Cd avec un oxyde et/ou carbonate de calcium, cette réaction donnant lieu à une précipitation d'un oxychlorure basique de Zn et à une solution de purge appauvrie en Zn, et une séparation (60) de l'oxychlorure basique de Zn précipité.
18. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce
- 20 qu'il comprend une introduction dudit oxychlorure basique de Zn dans l'étape de lixiviation (2, 4) et/ou dans ladite étape d'extraction (10).
19. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 17 et 18, caractérisé en ce qu'il comprend une introduction d'acide sulfurique (64) dans ladite solution de purge appauvrie en Zn et une
- 25 conversion (63) de chlorures présents dans cette solution en sulfates avec évaporation puis condensation d'une solution concentrée de HCl, dont au moins une partie peut être introduite dans la liqueur d'attaque susdite.
20. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1
- 30 à 19, caractérisé en ce que la matière de départ contient du zinc, du

- 23 -

plomb, des chlorures et des fluorures, ainsi qu'éventuellement en outre des métaux non ferreux et des éléments alcalins et alcalino-terreux.



ABREGE**“Procédé de production de zinc”**

Procédé de production de zinc, comprenant une lixiviation (2, 4) d'une matière de départ (1) contenant du zinc à un pH supérieur à 3,5, de
5 préférence de l'ordre de 4, avec précipitation de fer et d'autres impuretés, une séparation (7) entre la phase solide (8) contenant des impuretés et la phase liquide aqueuse contenant du zinc sous forme soluble dans l'eau, une extraction de zinc (10) à partir de cette solution aqueuse de zinc par une phase organique contenant un acide organique
10 capable d'extraire Zn, une ré-extraction (19) de Zn à partir de la phase organique par une solution aqueuse acide contenant des ions sulfate, avec formation d'une solution aqueuse acide de sulfate de Zn, et une électrolyse (20) de la solution aqueuse acide de sulfate de Zn.

Figure unique

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ETABLI EN VERTU DE L'ARTICLE 21 § 9 DE LA LOI BELGE SUR LES BREVETS D'INVENTION DU 28 MARS 1984

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE OBEB 134946 PC	
Demande nationale belge n° 2003/0639		Date du dépôt 03 december 2003	
		Date de priorité revendiquée	
Déposant (Nom) ZINCOX RESOURCES PLC			
Date de requête de la recherche de type international		Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale SN 42278 BE	
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Int.Cl.7: C22B19/20 C22B3/10 C22B3/26 C22B7/02 C22B3/44			
II. DOMAINES RECHERCHES			
Documentation minimale consultée			
Système de classification		Symboles de la classification	
Int.Cl.7:		C22B	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés			
III. ☐ IL A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			
IV. ☐ ABSENCE D'UNITE DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 200300639

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C22B19/20 C22B3/10 C22B3/26 C22B7/02 C22B3/44

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C22B

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DIAZ G ET AL: "MODIFIED ZINCX PROCESS: THE CLEAN, SAFE AND PROFITABLE SOLUTION TO THE ZINC SECONDARIES TREATMENT" RESOURCES CONSERVATION AND RECYCLING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHER, AMSTERDAM, NL, vol. 10, no. 1/2, 1 avril 1994 (1994-04-01), pages 43-57, XP000460640 ISSN: 0921-3449 page 46 - page 48; figures 1,2	1,2,12
Y	US 4 572 771 A (DUYVESTEYN WILLEM P C ET AL) 25 février 1986 (1986-02-25) figure 1; exemple 2; tableau 3	1,2,12
Y	US 4 610 721 A (DUYVESTEYN WILLEM P C ET AL) 9 septembre 1986 (1986-09-09) abrégé	1
	----- -/-	

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée

10 août 2004

Date d'expédition du rapport de recherche de type international

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bombeke, M

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 200300639

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 614 543 A (DUYVESTYEN WILLEM P C ET AL) 30 septembre 1986 (1986-09-30) abrégé -----	1,2
Y	EP 0 935 005 A (BISOL S P A) 11 août 1999 (1999-08-11) revendications 1,10 -----	1
Y	US 5 709 730 A (CASHMAN JOSEPH B) 20 janvier 1998 (1998-01-20) colonne 8, ligne 32 - colonne 9, ligne 10; figure 1 colonne 5, ligne 38 - ligne 60 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 200300639

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4572771	A	25-02-1986	AUCUN
US 4610721	A	09-09-1986	AUCUN
US 4614543	A	30-09-1986	AUCUN
EP 0935005	A	11-08-1999	EP 0935005 A1 11-08-1999 AT 216732 T 15-05-2002 DE 69805051 D1 29-05-2002 DE 69805051 T2 12-12-2002 ES 2176897 T3 01-12-2002
US 5709730	A	20-01-1998	EP 0807188 A1 19-11-1997 WO 9623905 A1 08-08-1996 JP 10512926 T 08-12-1998 US 6428599 B1 06-08-2002