

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
02 janvier 2025 (02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2025/003496 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C22B 1/14 (2006.01) C22B 7/04 (2006.01)  
C22B 3/20 (2006.01) C01B 17/64 (2006.01)  
C22B 7/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/068396

(22) Date de dépôt international :

28 juin 2024 (28.06.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2307006 30 juin 2023 (30.06.2023) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN [FR/FR] ; « Tour Saint-Gobain », 12, place de l'Iris, 92400 COURBEVOIE (FR).

(72) Inventeurs : AVHAD, Mangesh Ramesh ; SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN, 550 avenue Alphonse Jauffret, CS20224, 84306 CAVAILLON (FR). CHAMPION, Thibault ; SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN, 550 avenue Alphonse Jauffret, CS20224, 84306 CAVAILLON (FR). PAUL, Nathalie ; SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN, 550 avenue Alphonse Jauffret, CS20224, 84306 CAVAILLON (FR).

(74) Mandataire : CABINET NONY ; 11 rue Saint-Georges, 75009 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(54) Title: METHOD FOR REUSING A CYANIDE REFRACTORY PRODUCT

(54) Titre : PROCEDE DE RÉUTILISATION D'UN PRODUIT REFRACTAIRE CYANURÉ

(57) Abstract: The invention relates to a method for reusing a spent refractory product initially arranged, in a service position, within a thermal installation and contaminated with an alkaline cyanide compound, the method comprising the following successive steps: a) - extracting the spent refractory product from the service position, - reducing the particle size of the spent refractory product so as to obtain a particulate mixture; b) before the extraction and/or during the extraction, and/or between the extraction and the particle size reduction and/or during the particle size reduction of step a) and/or after step a), placing the particulate mixture in contact with a solution comprising a thiosulphate compound, or a "thiosulphate solution", so as to obtain a two-phase mixture; and c) separating the liquid phase from the two-phase mixture and using the particulate mixture to produce a new refractory product.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de réutilisation d'un produit réfractaire usagé initialement disposé, dans une position de service, au sein d'une installation thermique et contaminé par un composé cyanuré alcalin, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes : a) - extraction du produit réfractaire usagé hors de la position de service, - réduction granulométrique du produit réfractaire usagé de manière à obtenir un mélange particulaire; b) avant ladite extraction et/ou pendant ladite extraction, et/ou entre ladite extraction et ladite réduction granulométrique et/ou pendant ladite réduction granulométrique de l'étape a) et/ou après l'étape a), mise en contact du mélange particulaire avec une solution comportant un composé de thiosulfate, ou « solution de thiosulfate », de manière à obtenir un mélange biphasique; e) séparation de la phase liquide du mélange biphasique et utilisation du mélange particulaire pour fabriquer un nouveau produit réfractaire.



WO 2025/003496 A1

**Description****Titre : PROCEDE DE RÉUTILISATION D'UN PRODUIT REFRACTAIRE CYANURÉ****Domaine technique**

5 L'invention concerne un procédé de réutilisation d'un produit réfractaire contaminé par un composé cyanuré alcalin.

**Etat de la technique**

10 La réutilisation des produits réfractaires usagés présents dans une installation thermique, par exemple dans un four, consiste généralement à les broyer sous la forme d'un mélange granulaire, puis à réutiliser ce mélange granulaire dans d'autres applications (métallurgie, cimenterie notamment) mais aussi pour fabriquer de nouveaux produits réfractaires, de préférence pour la même application.

15 Les produits réfractaires usagés, notamment les produits réfractaires contenant du carbone, en particulier contenant du SiC, ou contenant de l'azote, en particulier une matrice azotée, par exemple en SiAlON, peuvent cependant être contaminés par des composés cyanurés alcalins. Cette contamination modifie la composition chimique et ne permet pas, par un simple broyage, d'obtenir une matière secondaire adaptée pour fabriquer de nouveaux produits réfractaires.

Par ailleurs, une réduction de la teneur en composés cyanurés alcalins peut nécessiter un traitement thermique ou chimique conduisant à une modification de la composition chimique ou de la structure cristallographique des produits réfractaires. Une telle réduction de la teneur en composés cyanurés alcalins peut ainsi conduire à des produits inadaptés pour la fabrication de nouveaux produits réfractaires.

20 En outre, un traitement pour réduire la teneur en composés cyanurés alcalins ne doit pas conduire à générer de nouveaux composés susceptibles d'être nocifs, notamment si le mélange particulière obtenu est destiné à être réutilisé à température élevée. En particulier, il faut éviter que ne soient générées des vapeurs d'acide cyanhydrique.

25 Enfin, les produits réfractaires usagés contaminés par des composés cyanurés alcalins sont souvent également contaminés par d'autres composés qu'il est également nécessaire d'extraire et/ou de neutraliser, par exemple des fluorures, de la silice ou des métaux lourds. La succession des traitements nécessite des précautions particulières afin qu'un premier traitement ne soit pas préjudiciable au traitement suivant. Le procédé est ainsi rendu complexe.

30 On connaît des procédés de destruction des composés cyanurés par traitement thermique. US5470559 décrit un tel traitement qui nécessite un broyage, un contact avec une solution de soude, puis un chauffage entre 160 et 220°C sous pression. Ce procédé présente des risques sanitaires (dégagement de gaz toxique) et est difficile à mettre en œuvre industriellement sur des gros volumes.

Les composés cyanurés peuvent être aussi détruits par traitement chimique au moyen d'hypochlorite de calcium ou de sodium, comme décrit dans US6696617B1 ou de peroxyde d'hydrogène suivi d'un lavage à la soude comme décrit dans EP3868907A1. Ces réactifs sont très oxydants et potentiellement dangereux.

5 GB2056425 décrit un traitement avec de la chaux et de la soude conduisant à une liqueur diluée comprenant des fluorures, de la soude et des cyanures.

WO94/02263 décrit une pré-calcination du produit réfractaire usagé, ce qui peut produire des vapeurs fluorées nocives.

10 En dépit de ces nombreuses solutions, il existe toujours un besoin pour un procédé de réutilisation qui soit plus simple, sans risque et adapté à différents produits réfractaires contaminés par un composé cyanuré alcalin.

La présente invention vise à satisfaire au moins partiellement ce besoin.

### Résumé de l'invention

15 **Selon un premier aspect principal**, l'invention concerne un procédé de traitement d'un produit réfractaire contaminé par un composé cyanuré alcalin, ledit procédé comprenant une mise en contact du produit réfractaire usagé avec une solution comportant un composé de thiosulfate.

Les inventeurs ont en effet découvert qu'une simple mise en contact, par exemple par badigeonnage, trempage ou pulvérisation, d'un produit réfractaire avec une solution comportant un composé de thiosulfate réduit considérablement le risque d'émission de gaz cyanurés, en particulier lors de la manipulation du produit réfractaire, notamment en vue de son traitement ultérieur.

20 La neutralisation des composés cyanurés présents dans le sang de patients, donc dans un milieu liquide, à un pH sensiblement neutre et à environ 37°C, par l'injection d'un composé de thiosulfate est connue des médecins. Les inventeurs ont cependant été surpris de constater qu'un composé de thiosulfate avait un effet lorsque le composé cyanuré alcalin est en phase solide, et que cet effet était présent à des pH plus élevés que dans le sang, de préférence à des pH supérieurs à 8, et même 9, notamment en présence de la solution 25 basique. Ils ont en outre été surpris par l'intensité de cet effet, suffisante pour une application industrielle du procédé.

30 Par ailleurs, les inventeurs ont découvert que la neutralisation des composés cyanurés d'un produit réfractaire avec une solution de thiosulfate peut être catalysée par l'ajout d'un métal tel que le Cuivre, de préférence sous forme organométallique, par exemple sous forme de sulfate de cuivre. La teneur molaire en catalyseur est de préférence supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 20% et/ou inférieure à 50%, voire inférieure à 40%, en pourcentage sur la base du nombre de moles de composé de thiosulfate.

L'invention concerne en particulier un procédé de traitement d'un produit réfractaire, de préférence initialement disposé, dans une position de service, au sein d'une installation thermique, contaminé par un composé cyanuré alcalin, ledit procédé comprenant l'étape a') suivante :

- optionnellement, extraction du produit réfractaire hors de la position de service ;
- 5 - de préférence, mise en contact du produit réfractaire avec une solution comportant un composé de thiosulfate, avant, pendant ou après ladite extraction ;
- optionnellement, transport, avant ou après ladite réduction granulométrique, du produit réfractaire jusqu'à un centre de traitement à distance, par exemple à plus de 1 km, de l'installation thermique ;
- de préférence, réduction granulométrique du produit réfractaire de manière à obtenir un mélange
- 10 particulaire et de préférence, mise en contact du mélange particulaire avec une solution comportant un composé de thiosulfate, identique ou différente de la solution optionnellement mise en contact avec le produit réfractaire avant réduction granulométrique.

Les opérations d'un procédé selon le premier aspect principal peuvent comporter une ou plusieurs des caractéristiques, optionnelles ou non, des opérations correspondantes d'un procédé selon le deuxième aspect principal décrit ci-dessous.

**Selon un deuxième aspect principal**, l'invention concerne un procédé de réutilisation d'un produit réfractaire usagé initialement disposé, dans une position de service, au sein d'une installation thermique et contaminé par un composé cyanuré alcalin, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- a)
- 20 - de préférence, mise en contact du produit réfractaire usagé dans la position de service, avec une première solution comportant un composé de thiosulfate, ou première « solution de thiosulfate »,
- extraction du produit réfractaire usagé hors de la position de service,
- de préférence, pendant et/ou après ladite extraction, mise en contact du produit réfractaire usagé avec une deuxième solution de thiosulfate, identique ou différente de la première solution de thiosulfate, et
- 25 - optionnellement, transport du produit réfractaire usagé jusqu'à un centre de traitement à distance, par exemple à plus de 1 km, de l'installation thermique ;
- réduction granulométrique du produit réfractaire usagé de manière à obtenir un mélange particulaire, ledit transport pouvant être avant ou après la réduction granulométrique ;
- b) après l'étape a) et/ou pendant l'opération de réduction granulométrique de l'étape a), mise en contact
- 30 du mélange particulaire avec une troisième solution de thiosulfate, identique ou différente des première et deuxième solutions de thiosulfate, de manière à obtenir un mélange biphasique ;
- e) séparation de la phase liquide du mélange biphasique et utilisation du mélange particulaire, de préférence pour fabriquer un nouveau produit réfractaire.

L'étape b) peut être réalisée avant ladite extraction et/ou pendant ladite extraction, et/ou entre ladite

35 extraction et ladite réduction granulométrique et/ou pendant ladite réduction granulométrique de l'étape a) et/ou après l'étape a).

Les caractéristiques des deux modes de réalisation principaux peuvent être combinés.

Dans la suite de la description, une solution comportant un composé de thiosulfate peut être également appelée « solution de thiosulfate ». Dans un procédé selon l'invention, des première, deuxième et troisième solutions de thiosulfate, identiques ou différentes, peuvent être utilisées. A défaut d'indication contraire, dans un souci de clarté, « solution de thiosulfate » désigne, en fonction du contexte, la première, la deuxième ou la troisième solution de thiosulfate.

Dans un mode de réalisation préféré, les deux aspects principaux de l'invention sont combinés, l'étape a) comportant une ou plusieurs des caractéristiques de l'étape a'). En particulier, de préférence, le procédé de réutilisation comporte, avant, pendant ou après ladite extraction, une mise en contact du produit réfractaire usagé avec une solution de thiosulfate avant ladite réduction granulométrique du produit réfractaire usagé de manière à obtenir un mélange particulaire.

Les solutions de thiosulfate utilisées à une étape a') puis à l'étape b) peuvent être identiques ou différentes.

Le traitement du produit réfractaire avant réduction granulométrique avec une solution de thiosulfate est cependant optionnel.

A l'étape a) et/ou à l'étape b), le produit réfractaire usagé ou le mélange particulaire, respectivement, est de préférence maintenu en contact avec une solution de thiosulfate jusqu'à ce que la teneur en cyanures (CN<sup>-</sup>), mesurée par un test de lixiviation selon la norme ISO 14403-2:2012 Part 2, soit inférieure à 25 mg/litre, voire inférieure à 20 mg/litre.

Dans un mode de réalisation, l'étape b) est simultanée avec la réduction granulométrique de l'étape a). Avantagusement, le risque d'émission de gaz cyanurés lors de la réduction granulométrique en est réduit.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le procédé comporte encore l'étape suivante : c) après l'étape a), postérieurement, simultanément ou antérieurement à l'étape b), de préférence postérieurement à l'étape b), mise en contact du mélange particulaire avec une solution de pH supérieur à 8, supérieur à 9, supérieur à 10, supérieur à 11, supérieur à 12, et même supérieur à 13, ou « solution basique ».

L'étape c) peut être réalisée avant l'étape e).

Le composé de thiosulfate peut être en particulier un thiosulfate d'alcalin ou un thiosulfate d'alcalino-terreux.

La solution basique peut être une solution ajoutée au mélange particulaire après séparation de la solution de thiosulfate, par exemple une solution aqueuse de soude. De préférence, en l'absence de séparation, la solution basique est un mélange entre la solution de thiosulfate (non séparée) et une base ajoutée, par exemple NaOH, en une quantité et à une concentration adaptées pour obtenir le pH désiré.

A la différence des procédés de l'art antérieur, le procédé selon l'invention combine alors une mise en contact avec au moins une solution de thiosulfate et une mise en contact avec la solution basique, de préférence résultant d'un ajout d'une solution aqueuse comprenant de la soude (NaOH) et/ou de la chaux (Ca(OH)<sub>2</sub>). De manière inattendue, et contrairement à leur crainte initiale, les inventeurs ont constaté que  
5 la mise en contact avec la solution basique ne produit pas de cyanure au-delà de 25 mg/litre, en particulier plus de cyanure de sodium lorsque la solution basique est de la soude.

De manière inattendue, les composés cyanurés alcalins initialement présents dans le produit réfractaire usagé sont neutralisables par la solution de thiosulfate, et restent neutralisés, y compris à un pH supérieur à 8, supérieur à 9, supérieur à 10, supérieur à 11, supérieur à 12, et même supérieur à 13.

10 Un traitement avec une solution basique permet avantageusement de solubiliser puis de neutraliser les composés de fluor, préférentiellement sous forme de fluorure de sodium dans le cas d'une solution basique de soude ou préférentiellement sous forme de fluorure de calcium dans le cas d'une solution basique de chaux. Il permet également de lixivier la silice, en particulier avec une solution d'hydroxyde d'alcalin.

Les inventeurs ont aussi constaté, sans pouvoir l'expliquer théoriquement, que le mélange biphasique  
15 contenant le mélange particulaire et la solution basique, peut être chauffé, en particulier jusqu'à une température de 80°C et à une pression de 0,1 MPa sans émettre des vapeurs d'acide cyanhydrique en des quantités préjudiciables. Il peut ainsi notamment être manipulé sans risque pour les opérateurs. Après séparation de la phase liquide, le mélange particulaire n'émet plus de cyanures et peut être réutilisé pour fabriquer un nouveau produit réfractaire fritté, de préférence après un traitement additionnel pour traiter les  
20 autres contaminants éventuels.

Les inventeurs ont enfin découvert que la solution basique pouvait être mise en contact avec le mélange  
particulaire même en présence des thiocyanates résultant des étapes précédentes. Avantageusement, le composé de thiosulfate peut être mélangé avec la solution basique et avant d'être mis en contact avec le produit réfractaire ou le mélange particulaire. Les étapes b) et c) sont réalisées simultanément et le  
25 traitement en est accéléré.

De manière particulièrement avantageuse, les étapes b) et c) peuvent se succéder sans opération de nettoyage intermédiaire, par exemple avec de l'eau, produisant des effluents de nettoyage. De préférence, le procédé comporte cependant, entre les étapes b) et c), une opération de séparation de la phase liquide du mélange biphasique issu de la première des étapes b) et c), chronologiquement, de préférence par  
30 filtration/tamisage et/ou décantation et/ou flottation et/ou cyclonage et/ou centrifugation et/ou séchage/évaporation.

Dans un mode de réalisation préféré, le procédé comporte encore l'étape suivante :

d) après la dernière des étapes b) et c), de préférence après l'étape c), traitement du mélange particulaire avec une solution acide, de pH inférieur à 6 de préférence inférieur à 5, de manière plus préférée inférieur  
35 à 4, de manière plus préférée inférieur à 3 ou « attaque acide ».

L'attaque acide est destinée à l'extraction, hors du mélange particulaire, de la silice et/ou de métaux éventuellement présents, en particulier de composés d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de cobalt, de chrome hexavalent, de cuivre, d'étain, de manganèse, de mercure, de plomb, de nickel, de sélénium, de tellure, de thallium, de Vanadium et de zinc, auxquels peut être ajouté par ailleurs l'aluminium sous  
5 forme métallique.

Avantageusement, l'étape d) ne produit pas de dégagement d'acide cyanhydrique, y compris en présence de thiocyanates, ce qui est particulièrement avantageux.

Sans être liés par cette théorie, les inventeurs expliquent les résultats obtenus par un effet stabilisant de la solution basique sur des thiocyanates qui résulteraient d'une réaction entre le composé cyanuré alcalin et le  
10 composé de thiosulfate.

L'étape d) peut être réalisée après les étapes b) et c), réalisées dans un ordre quelconque, et avant l'étape e).

L'étape d) succède à l'étape b) ou c), réalisées successivement ou simultanément. De préférence, le procédé ne comporte pas d'opération de nettoyage intermédiaire entre l'étape d) et l'étape qui la précède, ce qui  
15 évite la production d'effluents de nettoyage à traiter.

La solution basique peut comporter un hydroxyde alcalin et/ou alcalino-terreux.

Selon l'invention, la phase liquide à la fin de l'étape précédant l'étape d) peut être séparée ou non du mélange particulaire. De préférence, le procédé comporte entre l'étape d) et l'étape qui la précède, une opération de séparation de la phase liquide du mélange biphasique issu de ladite étape précédente, de  
20 préférence par filtration/tamisage et/ou décantation et/ou flottation et/ou cyclonage et/ou centrifugation et/ou séchage/évaporation.

Si le produit réfractaire usagé contenait du fluor avant l'étape a), l'étape d) ne produit avantageusement pas de dégagement d'acide fluorhydrique, y compris en présence de thiocyanates, ce qui est particulièrement avantageux, l'acide fluorhydrique étant très dangereux.

Avantageusement, le mélange particulaire issu de l'étape d), c'est-à-dire le produit réfractaire usagé après qu'il a été traité selon l'invention, peut être utilisé pour fabriquer un nouveau produit réfractaire sans autres opérations. Avantageusement, le nouveau produit réfractaire se comporte comme un produit fabriqué à partir de matières premières non recyclées. Ils ont également montré que la réutilisation est possible que le produit réfractaire soit extrait d'un four métallurgique ou d'une cellule d'électrolyse en bain de sel(s)  
30 fondu(s), en particulier d'une cellule d'électrolyse pour l'élaboration d'un métal non-ferreux, en particulier de l'aluminium. Enfin, le procédé selon l'invention est simple et ne présente pas de risque sanitaire, notamment parce qu'il ne comporte pas d'opération complexe et peut être mis en œuvre à température ambiante et à pression atmosphérique.

L'étape e) peut suivre l'étape b), de préférence suivre une étape c) postérieure à l'étape b) et, de préférence encore, suivre une étape d) postérieure à l'étape c). De préférence, le procédé ne comporte pas d'opération de nettoyage intermédiaire entre ces différentes étapes. De préférence, au moins après la dernière des étapes b), c) et d), le procédé comporte cependant une opération de séparation de la phase liquide, de préférence par filtration/tamissage et/ou décantation et/ou flottation et/ou cyclonage et/ou centrifugation et/ou séchage/évaporation.

Un procédé selon l'invention peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles et préférées suivantes :

- à l'étape a), un dépôt d'un laitier ou d'un bain de fusion solidifié adhère au produit réfractaire usagé extrait de l'installation thermique, et, à l'étape a), on sépare ledit dépôt, de préférence par une action mécanique, de manière à purifier le produit réfractaire usagé extrait ;
- avant l'étape b), on prépare la solution de thiosulfate en diluant dans un solvant, de préférence de l'eau, un sel dudit composé de thiosulfate dans lequel la fonction thiosulfate est liée à au moins un atome d'un élément chimique choisi parmi les métaux, notamment le zinc, l'or, le fer, l'argent, les alcalins et les alcalino-terreux, de préférence choisi parmi Na, Ca, K, Mg, K et Ba, ou est liée à un cation, de préférence de l'ammonium ;
- à l'étape b),
  - le mélange particulaire est trempé dans ladite solution de thiosulfate, ou
  - ladite solution de thiosulfate est pulvérisée sur le mélange particulaire, de préférence en mélangeant le mélange particulaire pour revêtir la surface externe de sensiblement toutes les particules du mélange particulaire ;
  - la solution de thiosulfate comporte plus de 5 grammes de composé de thiosulfate par kilogramme de produit réfractaire usagé ;
  - la solution de thiosulfate apporte plus d'une mole d'ions thiosulfates par mole de cyanure libre présent dans ledit produit réfractaire usagé ;
  - les étapes b) et c) sont réalisées simultanément;
  - à l'étape c), la solution basique comporte un oxyde alcalin et/ou alcalino-terreux, de préférence un hydroxyde d'au moins un élément alcalin ou alcalino-terreux, et/ou un halogénure d'au moins un élément alcalin ou alcalino-terreux, en particulier un chlorure d'au moins un élément alcalin ou alcalino-terreux ;
  - la solution basique comporte de préférence un composé choisi parmi NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>
  - à l'étape d), la solution acide est de préférence l'acide sulfurique ;
  - à l'étape e), le nouveau produit réfractaire présente la même composition que le produit usage avant utilisation ;
  - au moins une, de préférence chaque étape est réalisée à une température comprise entre 15°C et 30°C, de préférence à température ambiante (environ 20 à 25°C).

L'invention concerne également le mélange particulaire obtenu à l'issue de l'étape b), de préférence c), de préférence d). Ce mélange particulaire se distingue d'une matière première par les traces des composés des réactions réalisées lors du traitement.

L'invention concerne enfin une installation thermique, de préférence un four métallurgique ou une cellule d'électrolyse en bain de sel(s) fondu(s), en particulier une cellule d'électrolyse pour l'élaboration d'un métal non-ferreux, en particulier de l'aluminium, comportant un mélange particulaire issu d'un procédé selon l'invention.

### Définitions

- On qualifie de « réfractaire » un matériau présentant une température de fusion supérieure à 1500°C. Cette définition est communément employée par l'homme du métier et est citée dans « Matériaux réfractaires et céramiques techniques (éléments de céramurgie et de technologie) », G. Aliprandi, éditions Septima Paris, 1979. Cet ouvrage donne également en pages 297 à 301 des exemples de matériaux réfractaires, notamment oxydes, carbures et nitrures. Un produit réfractaire est un produit en un matériau réfractaire.
- Un produit silico-alumineux est un produit en un matériau constitué, pour plus de 50% en masse, de l'élément silicium et de l'élément aluminium, exprimés sous forme oxyde, respectivement  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les dits éléments étant sous la forme d'un même oxyde ou d'oxydes différents. Classiquement, un produit silico-alumineux est fabriqué à partir d'argile et/ou de silice et/ou d'alumine. Dans un produit silico-alumineux, la teneur en aluminium exprimée sous forme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est inférieure à 70% et la teneur en silicium exprimée sous forme  $\text{SiO}_2$  est supérieure à 10%.
- Un produit réfractaire à matrice azotée est un produit comprenant des grains de céramique, par exemple de SiC, liés par une matrice, ladite matrice comprenant ou étant constituée d'une phase de SiAlON. On entend par « SiAlON » ou « oxynitride de silicium », une phase azotée, de préférence cristallisée, comprenant au moins les éléments Si et N. Une phase SiAlON est définie par la formule  $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v$ , dans laquelle x est supérieur ou égal à 0, supérieur à 0,05, supérieur à 0,1 ou supérieur à 0,2, et inférieur ou égal à 1, inférieur ou égal à 0,8 ou inférieur ou égal à 0,4, y est supérieur à 0, ou supérieur à 0,1, supérieur à 0,3 ou supérieur à 0,5, et inférieur ou égal à 1, u est supérieur ou égal à 0, supérieur à 0,1 ou supérieur à 0,2, et inférieur ou égal à 1 ou inférieur ou égal à 0,7, et v est supérieur à 0, supérieur à 0,1, supérieur à 0,2 ou supérieur à 0,5, ou supérieur à 0,7, et inférieur ou égal à 1, au moins un des indices stœchiométriques x, y, u et v étant égal à 1. Cette famille inclut par exemple les phases  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ , AlN15R,  $\beta'$ -SiAlON. La phase AlN15R est définie par la formule  $\text{Si}_{x'}\text{Al}_{y'}\text{O}_{u'}\text{N}_{v'}$ , dans laquelle les indices stœchiométriques, normalisés par rapport à l'indice le plus élevé, sont tels que  $0,12 \leq x' \leq 0,33$  et  $0,78 \leq y' \leq 1$  et  $0,33 \leq u' \leq 0,55$  et  $0,80 \leq v' \leq 1$ . La phase  $\beta'$ -SiAlON est définie par la formule  $\text{Si}_{x''}\text{Al}_{y''}\text{O}_{u''}\text{N}_{v''}$ , dans laquelle les indices stœchiométriques, normalisés par rapport à l'indice le plus élevé, sont tels que  $0,43 \leq x'' \leq 0,75$  et  $0 \leq y'' \leq 1$  et  $0 < u'' \leq 1$  et  $0,9 \leq v'' \leq 1$ .

- Un produit carboné est un produit en un matériau comportant au moins 50% en masse de carbone, (sous différentes formes, plus ou moins cristallisée ou non) en particulier d'anhracite ou de graphite.
- Un béton est un mélange réfractaire apte à prendre en masse par coulage et éventuellement avec vibration si le mélange n'est pas autocoulable. Dans un béton hydraulique, la prise en masse est obtenue par ajout d'eau (teneur massique en général supérieure à 3%).
- 5 - Un ciment se différencie d'un béton par sa granulométrie et son mode d'installation car il est plutôt destiné à réaliser des joints et/ou à combler des interstices ayant une profondeur ou une épaisseur typiquement inférieure à 3 cm.
- Un pisé est un mélange réfractaire mis en œuvre « à sec » ou avec peu d'eau (< 3% massique) par damage ou tringlage. Le durcissement est obtenu par un agent organique et/ou minéral.
- 10 - Un coulis se différencie d'un pisé par sa granulométrie et son mode d'installation car il est plutôt destiné à recouvrir des surfaces et/ ou combler des interstices de profondeur typiquement inférieure à 3 cm.
- Un produit fritté est un produit obtenu par frittage d'un agglomérat granulaire, en particulier par un traitement thermique à une température inférieure à sa température de fusion.
- 15 - Un produit fondu est un produit obtenu par fusion d'un mélange de matières premières appropriées dans un four à arc électrique ou par toute autre technique adaptée. La matière en fusion est ensuite coulée dans un moule, puis le produit obtenu subit un cycle de refroidissement contrôlé pour être amené à température ambiante sans fracturation. Le refroidissement peut être libre ou contrôlé, notamment en fonction de la technologie de moulage utilisé.
- 20 - Par « composé cyanuré alcalin », on entend toute molécule de formule MCN, M étant un élément alcalin et CN étant le groupe cyano  $-C\equiv N$ .
- Par « composé fluoré », on entend un composé contenant du fluor.
- Par « composé de thiosulfate », on entend toute molécule comprenant le groupe thiosulfate, c'est-à-dire un groupement chimique dans lequel par rapport au sulfate un atome d'oxygène a été remplacé par un atome de soufre. Un composé de thiosulfate peut être en particulier un polythionate, notamment un tetrathionate.
- 25 - Par « composé acide » et « composé basique », on entend classiquement des composés dont la présence tend à baisser et augmenter le pH d'un milieu, respectivement.
- Un bloc est une pièce monolithique d'épaisseur supérieure à 50 mm, de largeur et/ou de longueur supérieure à 300 mm.
- 30 - Par « mélange biphasique », on désigne le produit réfractaire, éventuellement sous la forme d'un mélange particulière, en cours de traitement et la phase liquide en contact avec le produit réfractaire, à

savoir, selon le mode de réalisation, la solution de thiosulfate, la solution basique, ou la solution acide,.  
La phase liquide peut être en une quantité très faible, par exemple en cas de pulvérisation.

- 5 - Par « nettoyage », on entend une opération dans laquelle sensiblement la totalité de la phase liquide est extraite d'un mélange biphasique, de manière à récupérer la phase solide, en particulier un mélange particulière, sans modification de la composition de la phase solide. Le nettoyage fait intervenir un liquide de nettoyage, par exemple de l'eau, différent de ladite phase liquide et compatible avec l'étape de traitement suivante. Classiquement, ladite phase liquide est d'abord partiellement séparée de la phase solide, par exemple par filtration/tamissage et/ou décantation et/ou flottation et/ou cyclonage et/ou centrifugation et/ou séchage/évaporation, puis les résidus de ladite phase liquide sont évacués avec le  
10 liquide de nettoyage, sous la forme d'un « effluent de nettoyage ».

Un nettoyage prend du temps. En outre, il est nécessaire de traiter l'effluent de nettoyage. Le traitement des effluents est coûteux et consomme de l'énergie.

- 15 - On distingue un « nettoyage » d'une « séparation », qui ne produit pas d'effluent de nettoyage. Une séparation peut être en particulier réalisée par filtration/tamissage et/ou décantation et/ou flottation et/ou cyclonage et/ou centrifugation et/ou séchage/évaporation. La phase liquide séparée à ultérieurement traiter correspond à la phase liquide du mélange biphasique et n'est avantageusement pas augmentée par l'ajout d'un liquide de nettoyage.

20 Selon l'invention, la phase liquide du mélange biphasique résultant de l'étape b) ou de l'étape c) peut être optionnellement séparée du mélange particulière par une opération de séparation simple, et si elle est séparée, le mélange particulière peut être immédiatement subir l'étape de traitement suivante, sans production d'effluents de nettoyage, même si la séparation est imparfaite, et en particulier même s'il reste des résidus de la phase liquide sur le mélange particulière.

- 25 - Dans un souci de clarté, on utilise les formules chimiques des oxydes ou des non-oxydes pour désigner les teneurs de ces oxydes ou des non oxydes dans une composition. Par exemple, «  $ZrO_2$  », «  $SiO_2$  » ou «  $Al_2O_3$  » désignent les teneurs de ces oxydes et « zircon », « silice » et « alumine » sont utilisés pour désigner des phases de ces oxydes constituées de  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$ , respectivement.
- Sauf indication contraire, tous les pourcentages relatifs à la composition du mélange particulière ou du produit réfractaire sont en masse, sur la base du mélange particulière ou du produit réfractaire, respectivement.
- 30 - Une teneur massique d'un oxyde d'un élément métallique se rapporte à la teneur totale de cet élément exprimée sous la forme de l'oxyde le plus stable, selon la convention habituelle de l'industrie.

## **Description détaillée**

### Produit réfractaire

Un procédé selon l'invention est applicable à tout type de produit réfractaire usagé utilisé dans une installation thermique, en particulier utilisé dans un four, de préférence un four métallurgique ou une cellule d'électrolyse en bain de sel(s) fondu(s), en particulier une cellule d'électrolyse pour l'élaboration d'un métal non-ferreux, en particulier de l'aluminium.

- 5 Le produit réfractaire peut être en particulier un produit fondu ou un produit fritté (notamment un produit à matrice azotée et/ou un produit de SiC). Il peut être un produit carboné ou un produit silico-alumineux. Il peut être un produit monolithique obtenu par la mise en place d'un produit non-façonné (notamment un béton, un pisé, un ciment ou un coulis réfractaire). De préférence, le produit réfractaire est un produit carboné, un produit réfractaire à matrice azotée, un produit de SiC ou un produit silico-alumineux.
- 10 Dans l'installation thermique, le produit réfractaire usagé se présente sous la forme d'un bloc. De préférence l'épaisseur maximale du bloc est inférieure à 500 mm, de préférence inférieure à 300 mm, de préférence inférieure à 200 mm, de préférence inférieure à 100 mm. Dans un four, le produit réfractaire usagé peut être en particulier un bloc d'une paroi latérale de l'enceinte du four, un bloc de sole, un bloc de voûte ou une partie réfractaire isolante façonnée sur place avant ou lors du montage du four.
- 15 Dans une cellule d'électrolyse, le produit réfractaire usagé peut être en particulier un bloc d'une paroi latérale de cuve, un bloc de cathode, ou une partie isolante, notamment sous le(s) bloc(s) de cathode.

Le produit réfractaire peut être un produit, de préférence fritté, comportant du carbone, en particulier sous forme de carbure, et/ou de l'azote, en particulier sous forme d'une matrice nitrure liant des grains réfractaires, notamment une matrice de nitrure ou d'oxynitrure de silicium et/ou d'aluminium. Un tel produit est classiquement utilisé comme revêtement de fours métallurgiques. Il présente en effet de bonnes propriétés thermiques et, dans le cas des carbures, une très bonne résistance à la corrosion par les métaux en fusion ou leur laitier. En présence d'alcalins et dans certaines gammes de température, il forme cependant facilement des composés cyanurés alcalins.

20

Le produit réfractaire peut en particulier comporter plus de 20% de carbone dosé sous forme élémentaire, en particulier plus de 70% de SiC. Il peut comporter plus de 80%, voire plus de 90% ou même plus de 95% d'élément Carbone C, en particulier pour des blocs cathodiques ou anodiques.

25

Le produit réfractaire peut être un produit silico-alumineux. Un tel produit, classiquement utilisé comme revêtement, peut être contaminé par des composés cyanurés alcalins, notamment lorsqu'il est utilisé au contact d'alcalins à haute température. Il peut être également contaminé par migration de composés cyanurés alcalins, par exemple lorsqu'il est utilisé comme isolant, en face arrière de produits carbonés ou à matrice azotée ou en partie basse des fours, sous la sole, ou sous les cathodes de cuve d'électrolyse d'aluminium.

30

Par « contamination », on entend classiquement la présence d'un composé présentant un caractère potentiellement dangereux pour les humains ou leur environnement. La teneur massique à partir de laquelle un composé est contaminant varie en fonction du composé et de sa forme. En particulier, le fluor

35

est très dangereux sous forme de HF alors qu'il présente des risques beaucoup plus limités sous forme  $\text{CaF}_2$  qui est une forme très stable. Typiquement, dans les produits réfractaires, les composés suivants sont considérés comme contaminants à partir des teneurs massiques suivantes :

- le cyanure (CN) : une teneur supérieure à 0,0025%, soit 25 ppm ;
- 5 - la silice libre : en général au-delà de 1% ;
- le fluor : au-delà de 0,05% lorsqu'il est sous forme libre. La teneur massique d' $\text{AlF}_3$  ou même de NaF étant considérée comme contaminante au-delà de 0,5%. La teneur en fluor total au-delà de 1% étant considérée comme une contamination ;
- les métaux lourds : cela est fonction du type du composé considéré mais classiquement une teneur au-
- 10 delà de 500 ppm est considérée comme une contamination ;
- l'aluminium sous une forme métallique au-delà de 0,5% du fait de la réactivité avec l'eau et pour un usage non contrôlé en particulier un stockage à l'air libre ;
- le Fer sous forme métallique au-delà de 1%, de préférence au-delà de 0,5% selon la réutilisation du produit réfractaire envisagée, en particulier selon que le produit réfractaire traité sert à fabriquer un
- 15 produit de réfractaire oxyde ou non-oxyde.

**A l'étape a)**, le produit réfractaire usagé est extrait de l'installation thermique dans laquelle il a été utilisé et contaminé.

De préférence, avant l'extraction, au moins une partie de la surface du produit réfractaire usagé est recouverte d'une première solution de thiosulfate, de préférence au moyen d'un rouleau ou par

20 pulvérisation. Lorsque le produit réfractaire usagé appartient à une cuve, de préférence au moins sa surface exposée à l'intérieur de la cuve est recouverte de la première solution de thiosulfate. Avantagement, le risque sanitaire lors de l'opération d'extraction en est réduit.

#### Solution de thiosulfate

La première solution de thiosulfate comporte un composé de thiosulfate, qui présente l'avantage de ne pas

25 générer de risque sanitaire particulier.

Le composé de thiosulfate peut être en particulier apporté sous forme d'un sel dans lequel la fonction thiosulfate est liée par au moins un atome d'un élément chimique choisi parmi les métaux, en particulier le zinc (Zn), l'or (Au), le fer (Fe) et l'argent (Ag), les alcalins ou les alcalino-terreux, de préférence parmi Na, Ca, K, Mg, K et Ba. Dans un mode de réalisation préféré, le composé de thiosulfate est un thiosulfate de

30 sodium ou de calcium. Un tel composé de thiosulfate réagit avec les composés fluorés non stabilisés ou le fluor libre en les stabilisant sous forme de  $\text{CaF}_2$  ou NaF. Il est en particulier bien adapté pour la réutilisation de produits réfractaires usagés issus de cellules d'électrolyse en bain de sels fondus, notamment d'halogénures, plus particulièrement de sels fluorés.

La fonction thiosulfate peut être liée à des cations tels que l'ammonium, comme dans le cas du thiosulfate d'ammonium. Avantageusement le thiosulfate d'alcalino-terreux peut réagir avec les fluorures de sodium et d'aluminium sous forme de fluorures d'alcalino-terreux qui sont en général plus stables.

De préférence, on mélange un solvant avec un sel, par exemple sous forme de thiosulfate d'un alcalin ou  
5 d'un alcalino-terreux ou d'un cation tel que l'ammonium, de manière à former une solution de thiosulfate.

La dissolution est de préférence réalisée à température ambiante, typiquement entre 10°C à 30°C.

Le solvant peut être de l'eau, de préférence de l'eau déionisée. L'homme du métier sait adapter la concentration de thiosulfate en fonction de la teneur en composé cyanuré alcalin dans le mélange  
particulaire à traiter.

10 La concentration volumique de composé thiosulfate dans la solution de thiosulfate est de préférence supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1%, de préférence supérieure à 5%, de préférence supérieure ou égale à 10% et/ou de préférence inférieure à 25%, de préférence inférieure à 20 %. Cette concentration peut être évaluée par la quantité de composé thiosulfate ajoutée lors de la préparation de la solution. La concentration de composé thiosulfate dans la solution est de préférence ajustée en fonction de la quantité  
15 de composé cyanuré alcalin dans le produit réfractaire usagé.

De préférence, la solution de thiosulfate est ajustée de manière à contenir plus de 5 g, de préférence plus de 10 g, de préférence plus de 20 g, de préférence plus de 50 g, et/ou moins de 100 g de composé de thiosulfate par Kg de produit réfractaire usagé.

De préférence, la solution de thiosulfate est ajustée de manière à contenir plus d'une mole d'ions thiosulfate,  
20 de préférence plus de 1,2 mole, de préférence plus de 1,5 moles, de préférence plus de 2 moles d'ions thiosulfates pour une mole de cyanure total présent dans ledit mélange particulaire.

Afin d'améliorer la conservation, la rhéologie, l'adhérence et l'efficacité de la solution, des additifs conventionnels, par exemple un défloculant et/ou un dispersant et/ou un agent surfactant et/ou un biocide, peuvent être ajoutés à la solution de thiosulfate. Dans un mode de réalisation préféré, on ajoute un additif  
25 qui change de couleur lors de la formation de thiocyanate, et sert donc d'indicateur de l'avancement de la neutralisation des cyanures.

De préférence, la température lors de l'application de la première solution de thiosulfate est inférieure à 40°C, de préférence inférieure à 30°C, de préférence inférieure à 25 °C. Si le produit réfractaire est encore chaud, typiquement à une température de 40°C ou plus, il est préférable de le laisser refroidir avant la mise  
30 en contact avec la première solution de thiosulfate. Dans un mode de réalisation préféré, la température du produit réfractaire est comprise entre 5°C et 30°C, de préférence entre 10°C et 30°C lors de l'application de la première solution de thiosulfate.

La durée de maintien du produit réfractaire en contact avec la première solution de thiosulfate est de préférence supérieure à 5 heures, de préférence supérieure à 10 heures, de préférence supérieure à

24 heures, de préférence supérieure à 48 heures et/ou inférieure à 100 heures. Elle est fixée de manière à transformer les composés cyanurés alcalins en thiocyanates alcalins, ce qui peut être vérifié par un simple contrôle. La durée peut être déterminée préalablement par un contrôle chimique en particulier par une mesure de la teneur totale en cyanures.

5 La pression lors de l'application de la première solution de thiosulfate est de préférence la pression atmosphérique.

L'extraction du produit réfractaire usagé, par exemple par percussion, par exemple au moyen d'un marteau-piqueur ou d'un outil équivalent, est classiquement effectuée lors d'une opération de démontage pour remplacer, au moins partiellement, le revêtement réfractaire de ladite installation thermique. Lors de son  
10 extraction de l'installation thermique, le produit réfractaire peut se morceler.

Après extraction, le produit réfractaire usagé est de préférence débarrassé, de préférence par une action mécanique, du dépôt de laitier ou de bain solidifié qui peut persister après le démontage de l'installation.

L'élimination du dépôt de laitier ou de bain solidifié facilite l'évaluation de la quantité de composé cyanuré alcalin. Elle permet également d'augmenter la surface de contact du produit réfractaire avec la solution de  
15 thiosulfate.

De préférence, les morceaux du produit réfractaire usagé sont recouverts, au moins partiellement avec une deuxième solution de thiosulfate. De préférence, la deuxième solution de thiosulfate présente une ou plusieurs des caractéristiques nécessaires ou optionnelles de la première solution de thiosulfate, de préférence identique à la première solution de thiosulfate. La deuxième solution de thiosulfate est de  
20 préférence pulvérisée sur les morceaux.

Les conditions d'application de la deuxième solution de thiosulfate (température, pression, durée de maintien en contact) peuvent être identiques à celles décrites précédemment pour l'application de la première solution de thiosulfate.

L'application de la première et/ou deuxième solution de thiosulfate permet de minimiser le risque de contamination par contact avec la peau. Par ailleurs, si les morceaux sont stockés à l'extérieur de l'installation thermique, elle réduit le risque de pollution de l'environnement du fait de la lixiviation par des eaux de pluie.  
25

Les morceaux présentent classiquement la forme de blocs, c'est-à-dire une granulométrie généralement inadaptée pour une réutilisation. Ils subissent donc une réduction granulométrique de manière à obtenir un produit réfractaire sous la forme d'un mélange particulaire. De préférence, la réduction granulométrique comprend une opération de concassage et/ou une opération de broyage, à sec ou par voie humide. De  
30 préférence, la réduction granulométrique comporte un concassage suivi d'un broyage.

De préférence, la réduction granulométrique est telle que toutes les dimensions de chaque particule du mélange particulaire sont inférieures à 10 mm, de préférence inférieures à 5 mm.

Le produit réfractaire usagé et extrait peut être traité dans une unité de traitement sur place, par exemple une unité de traitement mobile, ou, avant ou après la réduction granulométrique, être transporté, par exemple dans un container, jusqu'à une unité de traitement à distance de l'installation thermique.

5 Si l'étape b) ne peut être réalisée immédiatement après l'étape a), le produit réfractaire usagé extrait, éventuellement fragmenté en morceaux ou sous la forme d'un mélange particulaire, est stocké, de préférence dans des conditions évitant tout contact avec l'environnement extérieur, en particulier pour le protéger de la pluie.

**A l'étape b)**, les particules du mélange particulaire sont recouvertes, au moins partiellement, de préférence sensiblement totalement, avec une troisième solution de thiosulfate.

10 De préférence, la troisième solution de thiosulfate présente une ou plusieurs des caractéristiques nécessaires ou optionnelles de la première solution de thiosulfate. Elle est de préférence identique à la première solution de thiosulfate et/ou à la deuxième solution de thiosulfate.

15 De façon générale, toute technique de dépôt ou d'imprégnation peut convenir pour l'application de la troisième solution de thiosulfate. L'application peut être en particulier réalisée par trempage dans la troisième solution de thiosulfate, ou par pulvérisation de la troisième solution de thiosulfate. De préférence, la troisième solution de thiosulfate est pulvérisée sur les particules lors de l'opération de la réduction granulométrique de l'étape a).

20 L'application de la troisième solution de thiosulfate peut être réalisée pendant et/ou après la réduction granulométrique de l'étape a). Il est préférable de la réaliser pendant la réduction granulométrique, car elle limite alors le risque d'émission de gaz cyanurés dangereux, mais aussi l'émission de poussières.

Les conditions d'application de la troisième solution de thiosulfate (température, pression, durée de maintien en contact) peuvent être identiques à celles décrites précédemment pour l'application de la première solution de thiosulfate.

25 De préférence, le procédé comporte une opération de séparation pour extraire les produits de réaction avec la solution de thiosulfate et la solution de thiosulfate résiduelle. Une simple séparation, sans apport d'un liquide de nettoyage, suffit. L'opération de séparation est cependant optionnelle.

De préférence, jusqu'à la fin de l'étape b), le procédé ne comporte aucune autre étapes que celles décrites ci-dessus.

**A l'étape c)**, le mélange particulaire issu de l'étape b) est mis en contact avec une solution basique.

30 Solution basique

De préférence, la solution basique comporte un composé basique choisi parmi un oxyde alcalin et/ou alcalino-terreux, de préférence un hydroxyde d'au moins un élément alcalin ou alcalino-terreux, et/ou un

halogénure d'au moins un élément alcalin ou alcalino-terreux, en particulier un chlorure d'au moins un élément alcalin ou alcalino-terreux.

La solution basique comporte un composé basique de préférence choisi parmi NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>. De préférence, la solution basique comporte ou est de la soude et/ou de la chaux.

- 5 La nature et la quantité de la solution basique sont déterminées de manière que les particules du mélange particulaire soient en contact avec une phase liquide (c'est-à-dire la solution basique) présentant un pH supérieur à 7,5 et de préférence inférieur à 13.

- La concentration de composé basique dans la solution basique est de préférence comprise entre 0,5 et 25%, de préférence comprise entre 1% et 20 % volumique. Le complément est de préférence de l'eau lorsque
- 10 l'étape b) comporte une opération de séparation pour extraire les produits de réaction de l'étape a) et la solution de thiosulfate résiduelle. La concentration de composé basique dans la solution basique est de préférence ajustée en fonction de la quantité d'halogène, et en particulier de fluor, et de silice dans le mélange particulaire. De préférence, le mélange particulaire est lavé, de préférence avec de l'eau, de manière à diminuer la teneur résiduelle massique en fluor à moins de 1%, les espèces stables telles que le
- 15 CaF<sub>2</sub> étant préférées parmi les espèces résiduelles acceptables. De préférence, le mélange particulaire après ce traitement présente une la teneur résiduelle massique en silice libre inférieure à 1%.

De préférence, la solution basique est ajustée de manière à contenir plus de 5 g, de préférence plus de 10 g, de préférence plus de 50 g, et/ou moins de 100 g de composé basique par Kg de produit réfractaire usagé.

- De préférence, la solution basique est ajustée de manière à contenir plus d'une mole d'ions OH<sup>-</sup>, de
- 20 préférence plus de 1,2 mole, de préférence plus de 1,5 moles, de préférence plus de 2 moles d'ions OH<sup>-</sup> pour une mole de fluor présent dans ledit mélange particulaire.

De préférence, la solution basique est ajustée de manière à contenir plus d'une mole d'ions OH<sup>-</sup>, de préférence plus de 1,2 mole, de préférence plus de 1,5 moles, de préférence plus de 2 moles d'ions OH<sup>-</sup> pour une mole de Silice libre présent dans ledit mélange particulaire.

- 25 De façon générale, toute technique de dépôt ou d'imprégnation peut convenir pour cette mise en contact.

L'application de la solution basique peut être en particulier réalisée par trempage du mélange particulaire dans la solution basique, ou par pulvérisation de la solution basique sur le mélange particulaire.

- De préférence, la température lors de l'application de la solution basique est inférieure à 40°C, de préférence inférieure à 30°C, de préférence inférieure à 25 °C. Dans un mode de réalisation préféré, la température du
- 30 mélange particulaire est comprise entre 10°C et 30°C lors de l'application de la solution basique.

La durée de maintien du mélange particulaire en contact avec la solution basique est de préférence supérieure à 1 heure, de préférence supérieure à 5 heures, de préférence supérieure à 10 heures, de préférence supérieure à 15 heures et/ou inférieure à 100 heures, de préférence inférieure à 24 heures. Elle

est fixée de manière à solubiliser l'ensemble du fluor contaminant le produit réfractaire. La pression lors de l'application de la solution basique est de préférence sensiblement la pression atmosphérique.

De préférence, le procédé comporte une opération de séparation pour extraire les produits de la réaction avec la solution basique. Une simple séparation, sans apport d'un liquide de nettoyage, suffit. L'opération de séparation est optionnelle.

De préférence, jusqu'à la fin de l'étape c), le procédé ne comporte aucune autre étapes que celles décrites ci-dessus. Dans un mode de réalisation, l'étape c) précède l'étape b).

**A l'étape d)**, optionnelle et préférée, le mélange particulaire subit une attaque acide avec une solution acide.

#### Solution acide

De préférence, la solution acide comporte un composé acide choisi parmi les acides de Brønsted, de préférence ceux de formules  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2CO_3$  ou éventuellement un mélange de ces acides.

La solution acide est de préférence de l'acide sulfurique.

Selon un mode de réalisation préféré, un lavage, de préférence à l'eau, est réalisé avant l'étape d) afin d'éliminer la phase liquide du mélange particulaire. La nature et la quantité de la solution acide sont déterminées de manière que les particules du mélange particulaire soient en contact avec une phase liquide, jusqu'à un pH inférieur à 5, de préférence inférieur à 4.

Selon un autre mode de réalisation, le traitement acide est réalisé sans un lavage préalable du mélange particulaire traité à l'étape c). Le traitement acide de l'étape d) est alors réalisé jusqu'à neutralisation du mélange particulaire, c'est à dire jusqu'à un pH compris entre 6 et 7,5, de préférence entre 6,5 et 7,5.

La concentration de composé acide dans la solution acide en contact avec le mélange particulaire est de préférence comprise entre 0,5 et 25%, de préférence comprise entre 1% et 20 % volumique, le complément étant de préférence de l'eau. La concentration de composé acide dans la solution acide est de préférence ajustée en fonction de la quantité de silice et/ou de métaux en particulier les métaux lourds dans le mélange particulaire.

De préférence, la solution acide est ajustée de manière à contenir plus de 5 g, de préférence plus de 10 g, de préférence plus de 50 g, et/ou moins de 100 g de composé acide par Kg de mélange particulaire.

De préférence, la solution acide est ajustée de manière à contenir plus de 0,1 mole, de préférence plus de 0,5 mole, de préférence plus de 1 mole d'ions  $H^+$  pour une mole de métaux, en particulier choisis parmi les métaux lourds, le fer métal et l'aluminium métal potentiellement présents dans ledit mélange particulaire.

De façon générale, toute technique de dépôt ou d'imprégnation peut convenir pour cette mise en contact.

L'application de la solution acide peut être en particulier réalisée par trempage du mélange particulaire dans la solution acide, ou par pulvérisation de la solution acide sur le mélange particulaire.

De préférence, la température lors de l'application de la solution acide est inférieure à 40°C, de préférence inférieure à 30°C, de préférence inférieure à 25 °C. Dans un mode de réalisation préféré, la température du mélange particulaire est comprise entre 10°C et 30°C lors de l'application de la solution acide.

La durée de maintien du mélange particulaire en contact avec la solution acide est de préférence supérieure à 5 heures, de préférence supérieure à 10 heures, de préférence supérieure à 24 heures, de préférence supérieure à 48 heures et/ou inférieure à 100 heures.

La pression lors de l'application de la solution acide est de préférence sensiblement la pression atmosphérique.

De préférence, le procédé comporte une opération de séparation pour extraire les produits de réaction du mélange particulaire et la solution acide. Une simple séparation, sans apport d'un liquide de nettoyage, suffit. L'opération de séparation est optionnelle.

De préférence, jusqu'à la fin de l'étape d), le procédé ne comporte aucune autre étapes que celles décrites ci-dessus.

Des essais ont montré que l'étape d) permet d'extraire de la silice et/ou des métaux en particulier les métaux lourds, même en présence des produits de réaction des étapes précédentes.

De préférence, le mélange particulaire est traité de manière à diminuer la teneur massique en silice cristalline à moins de 1 % et/ou la teneur massique en métaux lourds à moins de 0,1% et/ou moins de 1% pour les éléments Fe et/ou Al.

**A l'étape e)**, le mélange particulaire est utilisé pour fabriquer un nouveau produit réfractaire.

La distribution granulométrique peut être adaptée à cet effet, par exemple par un concassage et/ou un broyage supplémentaire(s).

L'étape e) comporte de préférence les étapes suivantes :

- A) préparation d'une charge de départ comportant un mélange particulaire issu des étapes b) et c) et, de préférence, d'une étape d), et un solvant, de préférence de l'eau ;
- B) mise en forme de ladite charge de départ de manière à former une préforme ;
- C) optionnellement, frittage de ladite préforme de manière à obtenir un produit fritté.

Ces étapes sont connues de l'homme du métier qui sait les adapter au produit fritté souhaité. En particulier, il sait adapter la teneur en solvant, notamment en fonction de la granulométrie et de la chimie du mélange particulaire. Il peut également ajouter dans la charge de départ des additifs de façonnage destinés à faciliter la mise en forme.

### **Exemples**

Afin d'évaluer la capacité d'un produit réfractaire traité à libérer des composés de cyanure, l'essai de lixiviation suivant a été mis en œuvre.

Un bloc de SiC nitrure usagé a été broyé puis tamisé afin d'obtenir sept échantillons identiques d'un mélange particulière, la plus grande dimension des particules étant inférieure à 2 mm.

5 La composition du bloc était la suivante :

[Tableau 1]

Analyse chimique, % massique	
SiC	56
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	20
O (élément oxygène)	2
Na total	8
C libre	5
F (total)	5
Al (total)	1
Fe (total)	1
Al sous forme métal	0,5
Total métaux lourds (Sb, As, Cr, Cu, Sn, Mn, Hg, Pb, Ni, Se, Te, Tl, V et Zn)	1

10 Les teneurs en SiC et en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont été déterminées à partir des teneurs élémentaires de carbone lié (par différence entre carbone total et carbone libre) et d'azote respectivement, mesurées par analyseur LECO conformément au protocole défini par la norme ANSI B74.15-1992-(R2007). La teneur en élément oxygène a été mesurée, après fusion sous gaz inerte, au moyen d'un analyseur commercialisé sous la référence TC-436 fourni par la société LECO Corporation. Les teneurs en Al et Na ont été mesurées par spectroscopie de fluorescence X. La teneur en Fluor a été mesurée par chromatographie ionique précédée d'une extraction par pyrohydrolyse.

15 Chaque échantillon de 10 grammes a été trempé pendant 48 h, à une température de 20°C et sous pression atmosphérique, dans un volume d'une « solution de trempage », sans agitation :

- le premier échantillon a été trempé plus précisément dans 200 ml d'eau (exemple 1) ;
- le deuxième échantillon a été trempé dans une solution de 200 ml d'eau contenant 1 mole par litre de sulfate de sodium (exemple 2) ;
- le troisième échantillon a été trempé dans une solution de 200ml d'eau contenant 1 mole par litre de thiosulfate de sodium, soit une concentration volumique de thiosulfate de sodium de 2% et un ratio massique de composé de thiosulfate de sodium sur SiC d'environ 0,5 (exemple 3) ;
- le quatrième échantillon a été trempé dans une solution de 200 ml d'eau contenant 1 mole par litre de thiosulfate de calcium, soit 2% de concentration volumique en thiosulfate de calcium(exemple 4) ;
- le cinquième échantillon a été trempé dans une solution de 200 ml d'eau contenant 1 mole par litre de thiosulfate de sodium, puis, après une séparation par tamisage, le mélange particulière a été trempé dans une solution de 200 ml d'eau contenant 1 mole par litre de NaOH (exemple 5) ;

- le sixième échantillon a été trempé dans une solution de 200 ml d'eau contenant 1 mole par litre de thiosulfate de calcium et 1 mole de NaOH par litre (exemple 6) ;
- le septième échantillon a été trempé dans une solution de 200 ml d'eau contenant 1 mole par litre de NaOH par litre (exemple 7).

5 La concentration volumique de 2% de thiosulfate représente un apport de deux moles de thiosulfate par mole de cyanure présent dans le produit réfractaire usagé.

La teneur en CN total de chaque solution dans laquelle un échantillon a été trempé a été mesurée. La méthode d'analyse employée est conforme à la norme ISO 14403-2:2012 Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA) — Part 2: Method using continuous flow analysis (CFA). Les résultats sont présentés dans le tableau 2 suivant :

10

[Tableau 2]

	Ex 1*	Ex 2*	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7*
Solution de trempage	eau	sulfate de sodium	thiosulfate de sodium	thiosulfate de calcium	thiosulfate de sodium puis soude	thiosulfate de calcium et soude	soude
pH de la solution de trempage comprenant l'échantillon réfractaire	13	8	10	10	14	14	14
pH après 48h de trempage	13	7	9	9	14	14	14
Teneur en cyanures totaux	mg/l 450	240	18	7	20	19	350
Limite de quantification	mg/l	< 1					

\* Exemples comparatifs

Ces résultats montrent l'efficacité remarquable de l'invention pour réduire le taux de cyanure, le seuil maximal visé étant de 20 mg/litre de lixiviat.

15 Une comparaison des exemples 3 à 6 selon l'invention avec les exemples 1 et 2 comparatifs montre que la solution de thiosulfate permet de neutraliser très efficacement les cyanures. Le traitement additionnel avec une solution basique (soude) après ou simultanément à la mise en contact avec la solution de thiosulfate permet de conserver une activité de neutralisation des cyanures par le thiosulfate suffisante.

20 L'exemple 7 comparatif montre en revanche que le traitement par une solution basique seule ne permet pas de réduire suffisamment la teneur en cyanures totaux.

D'autres essais ont par ailleurs montré que la soude permettait de réduire la contamination au fluor et à la silice libre.

A l'issue du traitement, le mélange particulaire traité selon l'invention présentait une composition adaptée à son utilisation comme matière secondaire, y compris pour la fabrication de nouveaux produits réfractaires, notamment frittés, pour des installations thermiques identiques à celle dont était extrait le produit réfractaire usagé à l'étape a).

- 5 Comme cela apparaît clairement à présent, l'invention fournit une solution de réutilisation simple, sans risque particulier pour l'environnement ou les opérateurs, et adaptée à différents produits réfractaires contaminés par un composé cyanuré alcalin, et en particulier adaptée à des produits réfractaires contenant du fluor. Avantageusement, aucune opération de nettoyage n'est requise.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée par les exemples, fournis à des fins illustratives seulement.

- 10 En particulier, si le produit réfractaire usagé est mis en contact avec une solution de thiosulfate pendant et après l'extraction, on peut utiliser des solutions identiques ou différentes pendant l'extraction et après l'extraction.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de réutilisation d'un produit réfractaire usagé initialement disposé, dans une position de service, au sein d'une installation thermique et contaminé par un composé cyanuré alcalin, ledit  
5 procédé comprenant les étapes successives suivantes :
  - a)
    - extraction du produit réfractaire usagé hors de la position de service,
    - réduction granulométrique du produit réfractaire usagé de manière à obtenir un mélange  
particulaire ;
  - 10 b) avant ladite extraction et/ou pendant ladite extraction, et/ou entre ladite extraction et ladite réduction granulométrique et/ou pendant ladite réduction granulométrique de l'étape a) et/ou après l'étape a), mise en contact du mélange particulaire avec une solution comportant un composé de thiosulfate, ou « solution de thiosulfate », de manière à obtenir un mélange biphasique ;
  - e) séparation de la phase liquide du mélange biphasique et utilisation du mélange particulaire pour  
15 fabriquer un nouveau produit réfractaire.
2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'étape b) est simultanée avec la réduction granulométrique de l'étape a).
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant l'étape suivante :  
20 c) après l'étape a), postérieurement, simultanément ou antérieurement à l'étape b), et avant l'étape e), mise en contact du mélange particulaire avec une solution de pH supérieur à 8, ou « solution basique ».
4. Procédé selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel les étapes b) et c) se succèdent sans opération de nettoyage intermédiaire.
5. Procédé selon la revendication 3, dans lequel les étapes b) et c) sont réalisées simultanément.
- 25 6. Procédé selon l'une quelconque des trois revendications immédiatement précédentes, dans lequel la solution basique comporte un oxyde alcalin et/ou alcalino-terreux et/ou un halogénure d'au moins un élément alcalin ou alcalino-terreux.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé de thiosulfate est un thiosulfate d'alcalin ou un thiosulfate d'alcalino-terreux.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant l'étape suivante :
  - d) après les étapes b) et optionnellement c), réalisées dans un ordre quelconque, et avant l'étape e), traitement du mélange particulaire avec une solution acide, de pH inférieur à 5 ou « attaque acide ».
9. Procédé selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel l'étape d) succède à l'étape b) ou c), réalisées successivement ou simultanément, sans opération de nettoyage intermédiaire.
10. Procédé selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel la solution basique comporte un hydroxyde alcalin et/ou alcalino-terreux.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape a), un dépôt d'un laitier ou d'un bain de fusion solidifié adhère au produit réfractaire usagé extrait de l'installation thermique, et dans lequel, à l'étape a), on sépare ledit dépôt, de manière à purifier le produit réfractaire usagé extrait.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution de thiosulfate comporte plus de 5 grammes de composé de thiosulfate par kilogramme de produit réfractaire usagé.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution de thiosulfate apporte plus d'une mole d'ions thiosulfates par mole de cyanure libre présent dans ledit produit réfractaire usagé.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, avant l'étape b), on prépare la solution de thiosulfate en diluant dans un solvant un sel dudit composé de thiosulfate dans lequel la fonction thiosulfate est liée à au moins un atome d'un élément chimique choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape b),
  - le mélange particulaire est trempé dans ladite solution de thiosulfate, ou
  - ladite solution de thiosulfate est pulvérisée sur le mélange particulaire.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape e), le nouveau produit réfractaire présente la même composition que le produit usage avant utilisation.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'installation thermique est un four métallurgique ou une cellule d'électrolyse en bain de sel(s) fondu(s).
18. Mélange particulaire obtenu à l'issue d'une étape c) ou d) d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 17.

19. Procédé de traitement d'un produit réfractaire contaminé par un composé cyanuré alcalin, ledit procédé comprenant une mise en contact du produit réfractaire usagé avec une solution comportant un composé de thiosulfate.
  20. Procédé selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel ladite solution comporte un catalyseur contenant un métal, de préférence du cuivre, la teneur molaire en catalyseur est de préférence supérieure à 5% et inférieure à 50%, en pourcentage sur la base du nombre de moles de composé de thiosulfate.
- 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/068396

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C22B 1/14</i> (2006.01)i; <i>C22B 3/20</i> (2006.01)i; <i>C22B 7/00</i> (2006.01)i; <i>C22B 7/04</i> (2006.01)i; <i>C01B 17/64</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22B; C01B; B09B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 3868907 A1 (ZRS BISTRA PTUJ [SI]) 25 August 2021 (2021-08-25) claims 1 to 4; examples 1 and 2	1-20
A	US 7704298 B2 (PLACER DOME TECHNICAL SERVICES [CA]) 27 April 2010 (2010-04-27) examples 1 to 9	1-20
A	US 2014356225 A1 (CHOI YEONUK [CA] ET AL) 04 December 2014 (2014-12-04) claims 1 to 23	1-20
A	WO 9402263 A1 (COMALCO ALU [AU]; KIDD IAN LEWIS [AU] ET AL.) 03 February 1994 (1994-02-03) the whole document	1-20
A	AYLMORE M G ED - MIKE ADAMS. Chapter 27. Alternative Lixivants to Cyanide for Leaching Gold Ores, GOLD ORE PROCESSING: PROJECT DEVELOPMENT AND OPERATIONS., PAGE(S) 447 - 484 , 17 May 2016 (2016-05-17), ISBN: 978-0-444-63658-4. XP009518877 the whole document	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>20 September 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>16 October 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands (Kingdom of the)</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Martinez Miró, M</b> Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TRINH HA BICH ET AL. "A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of sustainable metallurgy" <i>WASTE MANAGEMENT, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US</i> , Vol. 114, 13 July 2020 (2020-07-13), pages 148-165, [retrieved on 2020-07-13] DOI: 10.1016/J.WASMAN.2020.06.030 ISSN: 0956-053X, XP086232432 the whole document	1-20
A	GB 2426972 A (PLACER DOME TECHNICAL SERVICES [CA]) 13 December 2006 (2006-12-13) the whole document	1-20
A	US 7544232 B2 (PLACER DOME TECHNICAL SERVICES [CA]) 09 June 2009 (2009-06-09) the whole document	1-20
A	CN 107893160 A (UNIV NORTHEASTERN) 10 April 2018 (2018-04-10) the whole document	1-20
A	CN 110205499 A (UNIV NORTHEASTERN) 06 September 2019 (2019-09-06) the whole document	1-20
A	ZHANG YAN ET AL. "A review of gold extraction using alternatives to cyanide: Focus on current status and future prospects of the novel eco-friendly synthetic gold lixivants" <i>MINERALS ENGINEERING, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 176, 09 December 2021 (2021-12-09), [retrieved on 2021-12-09] DOI: 10.1016/J.MINENG.2021.107336 ISSN: 0892-6875, XP086906398 the whole document	1-20
A	US 6696617 B1 (CASHMAN JOSEPH B [US]) 24 February 2004 (2004-02-24) the whole document	1-20
A	US 2003149326 A1 (FISHER GARY [US]) 07 August 2003 (2003-08-07) the whole document	1-20
A	US 8569565 B2 (RUIZ DE VEYE CARLOS [ES]; ALFARO ABREU IGNACIO [ES] ET AL.) 29 October 2013 (2013-10-29) the whole document	1-20
A	US 5723097 A (BARNETT ROBERT J [US] ET AL) 03 March 1998 (1998-03-03) the whole document	1-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2024/068396**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	3868907	A1	25 August 2021	EP	3868907	A1	25 August 2021
				SI	25953	A	30 July 2021
<hr/>							
US	7704298	B2	27 April 2010	AP	1710	A	18 January 2007
				AP	1711	A	22 January 2007
				AP	1714	A	25 January 2007
				AR	029927	A1	23 July 2003
				AU	7439301	A	26 November 2001
				AU	2001274393	B2	02 November 2006
				AU	2006200966	A1	23 March 2006
				AU	2006200967	A1	23 March 2006
				CA	2409378	A1	22 November 2001
				CA	2617415	A1	22 November 2001
				CA	2617457	A1	22 November 2001
				CA	2620644	A1	22 November 2001
				CA	2664756	A1	22 November 2001
				CA	2698578	A1	22 November 2001
				CA	2745806	A1	22 November 2001
				CA	2745928	A1	22 November 2001
				CA	2745933	A1	22 November 2001
				CA	2756715	A1	22 November 2001
				CA	2864359	A1	22 November 2001
				CL	2014001615	A1	21 November 2014
				CL	2014001620	A1	21 November 2014
				GB	2379212	A	05 March 2003
				MX	347621	B	04 May 2017
				MX	347622	B	04 May 2017
				MX	347624	B	04 May 2017
				MX	PA02011435	A	06 September 2004
				OA	12272	A	10 May 2006
				PE	20020002	A1	17 January 2002
				US	2002092377	A1	18 July 2002
				US	2004035252	A1	26 February 2004
				US	2004206207	A1	21 October 2004
				US	2008105088	A1	08 May 2008
				US	2010132509	A1	03 June 2010
				US	2011132147	A1	09 June 2011
				US	2014047954	A1	20 February 2014
				WO	0188212	A2	22 November 2001
				ZA	200209063	B	27 July 2004
<hr/>							
US	2014356225	A1	04 December 2014	AR	096488	A1	13 January 2016
				AU	2014272803	A1	03 December 2015
				BR	112015029585	A2	25 July 2017
				CA	2915269	A1	04 December 2014
				CL	2015003410	A1	26 August 2016
				DO	P2015000280	A	29 February 2016
				EA	201501141	A1	30 June 2016
				EP	3004407	A1	13 April 2016
				JP	6606646	B2	20 November 2019
				JP	7043454	B2	29 March 2022
				JP	2016520163	A	11 July 2016

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2024/068396**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
				JP 2019112726 A	11 July 2019
				JP 2021167469 A	21 October 2021
				PE 20160459 A1	11 May 2016
				PE 20180438 A1	05 March 2018
				TR 201816294 T4	21 November 2018
				US 2014356225 A1	04 December 2014
				US 2018030572 A1	01 February 2018
				US 2020165702 A1	28 May 2020
				WO 2014191832 A1	04 December 2014
				ZA 201508697 B	30 March 2022
WO	9402263	A1	03 February 1994	CA 2118943 A1	03 February 1994
				US 5776426 A	07 July 1998
				WO 9402263 A1	03 February 1994
				ZA 935347 B	14 March 1994
GB	2426972	A	13 December 2006	GB 2426972 A	13 December 2006
				GB 2427400 A	27 December 2006
US	7544232	B2	09 June 2009	AP 2018 A	29 July 2009
				AP 2571 A	23 January 2013
				AU 2003302110 A1	15 June 2004
				CA 2505740 A1	03 June 2004
				CA 2716442 A1	03 June 2004
				GB 2411170 A	24 August 2005
				MX PA05005292 A	22 February 2006
				PE 20040483 A1	27 August 2004
				US 2004115108 A1	17 June 2004
				US 2007089566 A1	26 April 2007
				US 2010111751 A1	06 May 2010
				WO 2004046036 A2	03 June 2004
CN	107893160	A	10 April 2018	NONE	
CN	110205499	A	06 September 2019	NONE	
US	6696617	B1	24 February 2004	NONE	
US	2003149326	A1	07 August 2003	CA 2418507 A1	14 October 2003
				US 6596916 B1	22 July 2003
				US 2003069462 A1	10 April 2003
				US 2003149326 A1	07 August 2003
US	8569565	B2	29 October 2013	AT E460505 T1	15 March 2010
				AU 2009207898 A1	30 July 2009
				BR PI0907019 A2	17 November 2015
				CA 2704450 A1	30 July 2009
				EP 2083092 A1	29 July 2009
				ES 2342634 T3	09 July 2010
				US 2011045962 A1	24 February 2011
				WO 2009092539 A1	30 July 2009
US	5723097	A	03 March 1998	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP2024/068396

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>		
INV. C22B1/14	C22B3/20	C22B7/00
ADD.		C22B7/04
		C01B17/64
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C22B C01B B09B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 3 868 907 A1 (ZRS BISTRA PTUJ [SI]) 25 août 2021 (2021-08-25) revendication 1 à 4; exemple 1 et 2 -----	1-20
A	US 7 704 298 B2 (PLACER DOME TECHNICAL SERVICES [CA]) 27 avril 2010 (2010-04-27) exemple 1 à 9 -----	1-20
A	US 2014/356225 A1 (CHOI YEONUK [CA] ET AL) 4 décembre 2014 (2014-12-04) revendication 1 à 23 -----	1-20
A	WO 94/02263 A1 (COMALCO ALU [AU]; KIDD IAN LEWIS [AU] ET AL.) 3 février 1994 (1994-02-03) le document en entier -----	1-20
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
20 septembre 2024	16/10/2024	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  <b>Martinez Miró, M</b>	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	AYLMORE M G ED - MIKE ADAMS: "Chapter 27. Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores", 17 mai 2016 (2016-05-17), GOLD ORE PROCESSING: PROJECT DEVELOPMENT AND OPERATIONS,, PAGE(S) 447 - 484, XP009518877, ISBN: 978-0-444-63658-4 le document en entier -----	1-20
A	TRINH HA BICH ET AL: "A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of sustainable metallurgy", WASTE MANAGEMENT, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, vol. 114, 13 juillet 2020 (2020-07-13), pages 148-165, XP086232432, ISSN: 0956-053X, DOI: 10.1016/J.WASMAN.2020.06.030 [extrait le 2020-07-13] le document en entier -----	1-20
A	GB 2 426 972 A (PLACER DOME TECHNICAL SERVICES [CA]) 13 décembre 2006 (2006-12-13) le document en entier -----	1-20
A	US 7 544 232 B2 (PLACER DOME TECHNICAL SERVICES [CA]) 9 juin 2009 (2009-06-09) le document en entier -----	1-20
A	CN 107 893 160 A (UNIV NORTHEASTERN) 10 avril 2018 (2018-04-10) le document en entier -----	1-20
A	CN 110 205 499 A (UNIV NORTHEASTERN) 6 septembre 2019 (2019-09-06) le document en entier -----	1-20
A	ZHANG YAN ET AL: "A review of gold extraction using alternatives to cyanide: Focus on current status and future prospects of the novel eco-friendly synthetic gold lixiviant", MINERALS ENGINEERING, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 176, 9 décembre 2021 (2021-12-09), XP086906398, ISSN: 0892-6875, DOI: 10.1016/J.MINENG.2021.107336 [extrait le 2021-12-09] le document en entier -----	1-20
	-/-	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 696 617 B1 (CASHMAN JOSEPH B [US]) 24 février 2004 (2004-02-24) le document en entier -----	1-20
A	US 2003/149326 A1 (FISHER GARY [US]) 7 août 2003 (2003-08-07) le document en entier -----	1-20
A	US 8 569 565 B2 (RUIZ DE VEYE CARLOS [ES]; ALFARO ABREU IGNACIO [ES] ET AL.) 29 octobre 2013 (2013-10-29) le document en entier -----	1-20
A	US 5 723 097 A (BARNETT ROBERT J [US] ET AL) 3 mars 1998 (1998-03-03) le document en entier -----	1-20

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/068396

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3868907	A1	25-08-2021	EP 3868907 A1	25-08-2021
			SI 25953 A	30-07-2021
-----				
US 7704298	B2	27-04-2010	AP 1710 A	18-01-2007
			AP 1711 A	22-01-2007
			AP 1714 A	25-01-2007
			AR 029927 A1	23-07-2003
			AU 7439301 A	26-11-2001
			AU 2001274393 B2	02-11-2006
			AU 2006200966 A1	23-03-2006
			AU 2006200967 A1	23-03-2006
			CA 2409378 A1	22-11-2001
			CA 2617415 A1	22-11-2001
			CA 2617457 A1	22-11-2001
			CA 2620644 A1	22-11-2001
			CA 2664756 A1	22-11-2001
			CA 2698578 A1	22-11-2001
			CA 2745806 A1	22-11-2001
			CA 2745928 A1	22-11-2001
			CA 2745933 A1	22-11-2001
			CA 2756715 A1	22-11-2001
			CA 2864359 A1	22-11-2001
			CL 2014001615 A1	21-11-2014
			CL 2014001620 A1	21-11-2014
			GB 2379212 A	05-03-2003
			MX 347621 B	04-05-2017
			MX 347622 B	04-05-2017
			MX 347624 B	04-05-2017
			MX PA02011435 A	06-09-2004
			OA 12272 A	10-05-2006
			PE 20020002 A1	17-01-2002
			US 2002092377 A1	18-07-2002
			US 2004035252 A1	26-02-2004
			US 2004206207 A1	21-10-2004
			US 2008105088 A1	08-05-2008
			US 2010132509 A1	03-06-2010
			US 2011132147 A1	09-06-2011
			US 2014047954 A1	20-02-2014
			WO 0188212 A2	22-11-2001
			ZA 200209063 B	27-07-2004
-----				
US 2014356225	A1	04-12-2014	AR 096488 A1	13-01-2016
			AU 2014272803 A1	03-12-2015
			BR 112015029585 A2	25-07-2017
			CA 2915269 A1	04-12-2014
			CL 2015003410 A1	26-08-2016
			DO P2015000280 A	29-02-2016
			EA 201501141 A1	30-06-2016
			EP 3004407 A1	13-04-2016
			JP 6606646 B2	20-11-2019
			JP 7043454 B2	29-03-2022
			JP 2016520163 A	11-07-2016
			JP 2019112726 A	11-07-2019
			JP 2021167469 A	21-10-2021
			PE 20160459 A1	11-05-2016
			PE 20180438 A1	05-03-2018
			TR 201816294 T4	21-11-2018
			US 2014356225 A1	04-12-2014

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/068396

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
			US 2018030572 A1	01-02-2018
			US 2020165702 A1	28-05-2020
			WO 2014191832 A1	04-12-2014
			ZA 201508697 B	30-03-2022
WO 9402263	A1	03-02-1994	CA 2118943 A1	03-02-1994
			US 5776426 A	07-07-1998
			WO 9402263 A1	03-02-1994
			ZA 935347 B	14-03-1994
GB 2426972	A	13-12-2006	GB 2426972 A	13-12-2006
			GB 2427400 A	27-12-2006
US 7544232	B2	09-06-2009	AP 2018 A	29-07-2009
			AP 2571 A	23-01-2013
			AU 2003302110 A1	15-06-2004
			CA 2505740 A1	03-06-2004
			CA 2716442 A1	03-06-2004
			GB 2411170 A	24-08-2005
			MX PA05005292 A	22-02-2006
			PE 20040483 A1	27-08-2004
			US 2004115108 A1	17-06-2004
			US 2007089566 A1	26-04-2007
			US 2010111751 A1	06-05-2010
			WO 2004046036 A2	03-06-2004
CN 107893160	A	10-04-2018	AUCUN	
CN 110205499	A	06-09-2019	AUCUN	
US 6696617	B1	24-02-2004	AUCUN	
US 2003149326	A1	07-08-2003	CA 2418507 A1	14-10-2003
			US 6596916 B1	22-07-2003
			US 2003069462 A1	10-04-2003
			US 2003149326 A1	07-08-2003
US 8569565	B2	29-10-2013	AT E460505 T1	15-03-2010
			AU 2009207898 A1	30-07-2009
			BR PI0907019 A2	17-11-2015
			CA 2704450 A1	30-07-2009
			EP 2083092 A1	29-07-2009
			ES 2342634 T3	09-07-2010
			US 2011045962 A1	24-02-2011
			WO 2009092539 A1	30-07-2009
US 5723097	A	03-03-1998	AUCUN	