

BREVET D'INVENTION

ROYAUME DE BELGIQUE

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

Office de la Propriété intellectuelle

NUMERO DE PUBLICATION : 1020491A3

NUMERO DE DEPOT : 2012/0065

Classif. Internat. : C22B

Date de délivrance le : 05 Novembre 2013

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 Février 2012 à 17H45 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:Article unique.-Il est délivré à : ZINCOX RESOURCES PLC
Knightway House Park Street, Bagshot, GB-GU19 5AQ SURREY(ROYAUME-UNI)

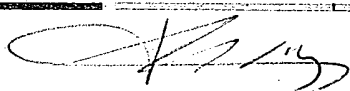
représenté(e)(s) par : COULON Ludivine, GEVERS, Holidaystraat 5 - B 1831 DIEGEM.

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

INVENTEUR(S) : Masse Antoine, Rue des Marteaux 33, B-7621 Lesdain (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

Bruxelles, le 05 Novembre 2013
PAR DELEGATION SPECIALE :
DRISQUE S.
Conseiller
S. DRISQUE
Conseiller

Procédé de production de zinc métal

La présente invention concerne un procédé production de zinc métal, comprenant :

- 5 – une extraction de zinc en solution dans une phase aqueuse par un solvant organique acide, avec formation d'une phase liquide organique chargée de zinc et d'un raffinat aqueux acide,
- une réextraction du zinc à partir de la phase liquide organique chargée de zinc, à l'aide d'une solution aqueuse acide, et
- 10 – une récupération du zinc réextrait à partir de la solution aqueuse acide par électrolyse.

On connaît depuis longtemps des procédés de ce genre, appelés procédés par extraction liquide-liquide. La phase aqueuse contenant du zinc en solution et soumise à cette extraction est issue d'une lixiviation d'une matière première solide zincifère. Comme matière
15 première de ce genre, on peut citer en particulier des matières pulvérulentes, entre autres, des poussières de four à arc électrique, des oxydes de zinc obtenus par un procédé thermique de volatilisation, des cendres de galvanisation ou leur mélange, des minerais oxydés de zinc.

On peut citer notamment des procédés dans lesquels ces
20 matières sont soumises à une lixiviation acide et éventuellement ensuite à une neutralisation, ce qui permet d'obtenir, après une séparation solide/liquide, une phase aqueuse dans laquelle a été solubilisé un sel de zinc, phase aqueuse qui est soumise à l'extraction par un solvant organique (voir par exemple US-4 124 462, US-4 401 531,
25 US-4 552 629, US-4 572 771, WO-94/28184, US-6 869 520 et US-2004/0031356, ainsi que E.D. Nogueira et coll., Using zinc secondaries to feed an electrowinning plant, in Zinc '85, Proceedings of

International Symposium on Extractive Metallurgy Zinc, 1985 et G. Diaz et J.M. Regife, Coping with zinc secondary materials, The modified Zincex route, in Recycling lead and zinc, The Challenge of the 1990's, Rome, 1991).

5 Dans ces procédés, non seulement le zinc est solubilisé, mais aussi d'autres impuretés hydrolysables, dont, entre autres, l'antimoine. Il est apparu impossible de séparer efficacement l'antimoine du zinc pendant le processus d'extraction par un solvant organique. Or, si l'antimoine est présent à des teneurs supérieures à 0,010 mg/l dans
10 l'électrolyte de la cellule d'électrolyse, cet élément va représenter un réel poison pour le dépôt de zinc. Le rendement faradique diminue fortement, car on produit de l'hydrogène et un zinc en dentelle qui n'adhère pas aux cathodes d'aluminium. Ces procédés précités de l'état de la technique ne conviennent donc pas si la matière première zincifère contient de
15 l'antimoine.

 Dans d'autres procédés, on prévoit d'effectuer une lixiviation neutre à une valeur de pH à laquelle un certain nombre d'impuretés importantes, dont le fer, mais aussi le bismuth et l'arsenic, ne sont pas ou peu solubilisées (voir US-4 124 462 et BE-1015805).
20 Toutefois, le rendement de la lixiviation du zinc à partir de la matière première en est défavorablement diminué.

 Enfin, il est apparu que, dans la plupart des procédés précités, l'élimination des chlorures et fluorures est imparfaite, ce qui oblige par exemple à effectuer une saignée coûteuse de l'électrolyte, d'énormes quantités d'acide étant nécessaires pour le lavage de la phase
25 liquide organique chargée de zinc du processus d'extraction. Les chlorures posent des problèmes de corrosion aux anodes de plomb de l'électrolyse et une présence excessive de fluorures a pour effet une trop forte adhérence du zinc sur la cathode d'aluminium. On doit donc
30 impérativement empêcher dans la mesure du possible que ces substances ne parviennent dans l'électrolyte.

La présente invention a donc pour but de proposer un procédé de production de zinc métal à partir de toute matière première solide zincifère contenant de l'antimoine, et cela de préférence même si celle-ci contient éventuellement des teneurs non négligeables de chlorures et de fluorures.

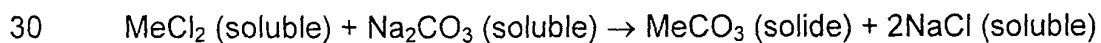
Pour résoudre ces problèmes, il est prévu suivant l'invention de mettre en œuvre un procédé tel qu'indiqué au début, le procédé comprenant en outre

- une lixiviation d'une matière première solide zincifère par une solution aqueuse acidulée, à une valeur de pH maintenue supérieure à 3 et inférieure ou égale à 5, avec formation d'une suspension dans laquelle une phase aqueuse contient une fraction principale du zinc de la matière première, qui est passée en solution, et une phase solide contient une fraction résiduaire de ce zinc ainsi que des impuretés comme l'antimoine,
- un soutirage, à partir de cette suspension, de ladite phase aqueuse contenant du zinc en solution, et une exposition de cette phase aqueuse à ladite étape d'extraction,
- une lixiviation additionnelle de la suspension subsistant après ledit soutirage par une solution aqueuse acide, à une valeur de pH maintenue inférieure à 3,5 et supérieure ou égale à 1, avec formation d'une pulpe aqueuse dans laquelle une phase liquide contient, solubilisés, ladite fraction résiduaire du zinc de la matière première et des impuretés, comme l'antimoine,
- une introduction d'un agent neutralisant dans la phase liquide de cette pulpe aqueuse avec obtention d'une coprécipitation d'impuretés, comme l'antimoine, et
- une séparation solide/liquide dans cette pulpe neutralisée, avec obtention d'une solution aqueuse zincifère qui est recyclée à ladite étape de lixiviation de la matière première solide zincifère.

Ce procédé procure un contrôle très efficace de la teneur en antimoine de la phase aqueuse contenant du zinc en solution à soumettre à l'étape d'extraction. En effet, au cours de la première lixiviation, que l'on peut appeler lixiviation neutre, cet élément est
5 extrêmement peu solubilisé et la teneur obtenue peut être inférieure à 0,2 mg/l dans la phase aqueuse contenant du zinc à soumettre à l'extraction liquide-liquide. Cela permet avantageusement d'atteindre, après l'extraction liquide-liquide, dans l'étape de récupération du zinc qui a lieu par électrolyse, une teneur en antimoine de l'ordre de 0,02 mg/l
10 dans la solution alimentant l'électrolyse. Avec cette teneur d'alimentation, la teneur en antimoine dans l'électrolyte présent dans la cellule d'électrolyse est inférieure à 0,01 mg/l.

Avantageusement, le procédé suivant l'invention comprend en outre, avant l'étape de lixiviation,
15 – un prélavage de la matière première solide zincifère par une solution aqueuse d'un réactif basique alcalin, avec solubilisation de chlorures et de fluorures,
– une élimination des chlorures et fluorures solubilisés, et
– ladite étape de lixiviation de la matière première solide zincifère,
20 prélavée.

Ce procédé propose ainsi une élimination de chlorures et fluorures solubilisés au cours du prélavage et donc il permet de cette manière un lavage moins coûteux de la phase liquide organique chargée de zinc, obtenue pendant l'extraction. Au cours de ce prélavage, avanta-
25 geusement la matière première zincifère sous forme de poussière est mélangée dans de l'eau pour éliminer les éléments solubles. En présence du réactif basique alcalin, les chlorures et fluorures sont séparés de leur contre-ion métallique par une réaction de métathèse et sont ainsi solubilisés, conformément à la réaction suivante :



où Me = Zn, Pb, Ca, ..

Cette réaction permet donc, tout en éliminant en grande partie les chlorures et fluorures, de minimiser la perte de zinc.

Avantageusement, le réactif basique alcalin est choisi parmi le groupe constitué d'oxydes, d'hydroxydes et de carbonates de sodium et de potassium, et de leurs mélanges.

L'élimination des chlorures et fluorures s'effectue à l'aide de tout mode de séparation approprié, en particulier par filtration et lavage des matières solides.

La solution aqueuse acidulée de la lixiviation est, de préférence suivant l'invention, un milieu aqueux qui contient majoritairement en poids de l'acide sulfurique. Ce milieu peut aussi contenir en mélange au moins un autre acide, tel que de l'acide chlorhydrique. Avantageusement, cette solution acidulée est constituée au moins partiellement du raffinat aqueux acide issu de l'étape d'extraction.

L'alimentation de la solution acidulée à la lixiviation est contrôlée de façon à maintenir un pH supérieur à 3 et inférieur ou égal à 5, c'est-à-dire des conditions neutres. Avantageusement, le pH en fin de lixiviation est supérieur à 3,8. Dans ces conditions le zinc est progressivement lixivié sous la forme d'un sulfate de zinc soluble dans l'eau en un rendement supérieur à 80 % en poids ou davantage, de préférence de l'ordre de 90 % en poids, par rapport au zinc présent dans la matière première. Par ailleurs, le fer et d'autres impuretés métalliques telles que l'antimoine, l'arsenic, le bismuth, etc., sont peu solubilisés.

Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, l'étape de lixiviation comprend une addition de fer sous forme de composé de fer soluble, par exemple du sulfate ferreux, dans la suspension pour aider à une coprécipitation de fer et d'autres impuretés, ainsi qu'un maintien de conditions oxydantes dans la suspension pour provoquer une oxydation du fer et desdites autres impuretés. De cette manière le fer et les autres impuretés métalliques qui sont en solution

sont oxydées et précipitées et le plomb est substantiellement converti en un sulfate de plomb insoluble. La quantité de fer ajoutée est de préférence d'au moins 250 fois la quantité d'antimoine contenue dans les matières premières zincifères traitées.

5 Le maintien de conditions oxydantes peut être effectué de différentes manières et notamment en faisant barboter de l'air ou de l'oxygène dans la suspension obtenue et/ou en ajoutant un réactif oxydant fort, tel que du permanganate de potassium.

10 Suivant une forme avantageuse de réalisation de l'invention, l'étape de soutirage comprend :

- une décantation de la suspension, éventuellement en présence d'un agent flocculant, avec formation d'un surnageant clarifié, et
- une filtration de ce surnageant clarifié avec obtention d'un filtrat formant ladite phase aqueuse contenant du zinc en solution à soumettre à l'étape d'extraction. Au cours de cette décantation, 15 l'oxyde de zinc résiduel continue à se dissoudre et à consommer de l'acide ce qui a pour effet d'augmenter encore le pH et de solubiliser le zinc au maximum.

20 Comme flocculant, on peut envisager par exemple un polyacrylamide, de préférence anionique. La suspension restante, c'est-à-dire la suspension non soutirée, est soumise à une lixiviation additionnelle dite acide.

25 La solution aqueuse acide de la lixiviation additionnelle est de préférence, suivant l'invention, un milieu aqueux qui contient majoritairement en poids de l'acide sulfurique. Avantageusement, cette solution aqueuse acide est constituée totalement ou partiellement du raffinat aqueux acide issu de l'étape d'extraction. Lors de cette étape de lixiviation additionnelle, on peut avantageusement prévoir d'introduire de l'acide sulfurique frais pour compenser les pertes subies pendant le 30 processus.

L'alimentation de la solution aqueuse acide est contrôlée de façon à maintenir le pH inférieur à 3,5, de préférence égal ou inférieur à 3, avantageusement à 2, et supérieur à 1, c'est-à-dire des conditions faiblement acides. Dans ces conditions, le zinc résiduel non encore solubilisé passe en solution dans la phase liquide de la pulpe et toute la teneur en plomb de la matière première est récupérée dans la phase solide de celle-ci. D'autres éléments passent également en solution, comme le fer, l'arsenic, l'étain, etc., et l'antimoine.

Avantageusement, l'agent neutralisant introduit dans la phase liquide de cette pulpe peut être formé d'une partie de la matière première prélavée.

L'introduction de l'agent neutralisant, notamment de matière première prélavée, a pour effet d'augmenter à nouveau le pH au-dessus de 3. Dans ces conditions, le fer et d'autres impuretés solubilisés dans la lixiviation additionnelle coprécipitent. Ces impuretés comprennent, par exemple, le plomb, la silice, l'aluminium, l'antimoine, l'étain et/ou l'arsenic. L'élimination de ces impuretés solides s'effectue de manière courante, par exemple par filtration.

Suivant une forme perfectionnée de réalisation de l'invention, le procédé comprend en outre, avant ladite étape d'introduction d'un agent neutralisant, une séparation solide/liquide dans la pulpe issue de la lixiviation additionnelle, avec obtention d'un résidu solide contenant du plomb et de ladite phase liquide contenant, solubilisés, du zinc et des impuretés, comme l'antimoine, et l'introduction de l'agent neutralisant dans cette phase liquide après cette séparation. Le résidu de plomb est ainsi éliminé isolément du circuit avant les autres impuretés.

Avantageusement, pendant l'introduction d'un agent neutralisant, le procédé comprend en outre une addition de fer sous forme de composé de fer soluble, par exemple de sulfate ferreux, pour aider à ladite coprécipitation de fer, d'antimoine et d'autres impuretés, et

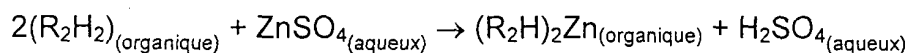
un maintien de conditions oxydantes dans la phase liquide de la pulpe aqueuse issue de la lixiviation additionnelle pour provoquer une oxydation du fer et des autres impuretés. On procède en particulier à cette addition lorsque, dans cette phase liquide de la pulpe aqueuse, la teneur en fer lixivié n'est pas suffisante pour promouvoir une coprécipitation satisfaisante. Les conditions oxydantes dans cette purification sont obtenues par exemple par barbotage d'air ou d'oxygène dans la phase liquide et/ou par introduction d'un réactif oxydant fort, tel que du permanganate de potassium.

Il doit être entendu que chaque étape du procédé décrit ci-dessus, que ce soit la lixiviation, la lixiviation additionnelle et la neutralisation, peut être avantageusement effectuée dans plusieurs réacteurs successifs.

La phase aqueuse contenant du zinc en solution, qui est soutirée de la suspension obtenue au cours de la lixiviation dite neutre, est, grâce au procédé suivant l'invention, largement dépourvue des impuretés difficilement séparables au cours d'une extraction par un solvant organique, et notamment d'antimoine. Elle peut par contre encore contenir des teneurs, certes diminuées, mais à un point non encore satisfaisant, en chlorures et fluorures, ainsi que des traces d'éléments métalliques qu'il conviendrait de faire disparaître.

Aussi, cette phase aqueuse est soumise de manière courante à une extraction par mise en contact avec un solvant organique acide. Le solvant est choisi parmi le groupe des acides organiques appropriés pour l'extraction du zinc, par exemple des acides alkylphosphoriques, alkylphosphoniques et alkylphosphiniques. On utilise de préférence l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D_2EPHA). Cet agent d'extraction est de préférence dilué dans un hydrocarbure, par exemple du kérosène, pour former un mélange à caractéristiques physiques améliorées.

Au cours de cette extraction, courante en soi, l'agent d'extraction acide échange des cations métalliques, tels que le zinc, contre des protons, conformément à l'équation suivante :



5 où R = un monomère de D₂EHPA.

L'étape d'extraction est effectuée de manière courante et n'est donc pas décrite ici en détail. Pendant l'extraction, le zinc est progressivement chargé dans la phase liquide organique et cela de manière sélective par rapport à d'autres métaux. Bien que l'antimoine, l'étain et le fer soient chargés préférentiellement au zinc dans la phase organique, dans le procédé suivant l'invention, cela n'est plus critique étant donné que ces métaux ne sont plus qu'à de très faibles teneurs dans la phase aqueuse contenant du zinc en solution qui est soumise à l'extraction. On peut en outre remarquer que les rendements d'extraction du cuivre, du chlore et du fluor sont faibles, l'extraction liquide-liquide représentant donc une bonne barrière pour ces éléments qui restent majoritairement dans la phase aqueuse. D'autre part, la sélection chimique du processus d'extraction n'est, comme il est connu, pas complète, car il y a coextraction de traces de Ca, Cu, Cd, Ni, etc.

20 La solution aqueuse acide qui quitte l'extraction est appelée le raffinat aqueux acide. Le zinc qu'il contient encore va pouvoir être récupéré puisque le raffinat peut être recyclé dans les étapes de lixiviation et de lixiviation additionnelle. Comme l'extraction des chlorures et des fluorures est très faible, on peut avantageusement recycler une partie du raffinat à l'étape de prélavage, et cela afin d'éviter une accumulation d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique dans les solutions de lixiviation.

25 Suivant une forme de réalisation avantageuse de l'invention, le procédé comprend

- un lavage à l'eau de la phase liquide organique chargée de zinc de l'étape d'extraction, l'eau issue de ce lavage contenant des chlorures et fluorures résiduels, et
- un lavage acide de cette phase liquide organique chargée de zinc, lavée à l'eau, par une solution aqueuse acide contenant du zinc en solution, la solution aqueuse acide issue de ce lavage contenant des impuretés métalliques. Etant donné que les conditions optimales requises pour débarrasser la phase organique, d'une part, des chlorures et fluorures extraits et, d'autre part, des impuretés métalliques résiduelles sont différentes, on a prévu, suivant l'invention, un lavage en deux sections.

Au cours du premier lavage, la phase organique est mise en contact avec de l'eau neutre, de préférence désionisée, avec un rapport entre flux organique et flux aqueux (O/A) faible, de préférence inférieur à 20. Il a été observé qu'une solution aqueuse neutre est plus favorable pour l'élimination des chlorures et fluorures. Ce lavage à l'eau des chlorures et fluorures permet d'éviter également une consommation excessive d'acide sulfurique dans le procédé. L'eau de lavage contenant les chlorures et fluorures résiduels est ensuite avantageusement ramenée à l'étape de prélavage de la matière première.

Au cours du second lavage, la phase organique est mise en contact de préférence avec une solution de sulfate de zinc dans l'acide sulfurique. On peut avantageusement utiliser à cet effet l'électrolyte utilisé de la cellule d'électrolyse. Le rapport O/A est avantageusement supérieur à 25. Au cours de ce lavage, le zinc et l'acide de la phase aqueuse extraient les impuretés métalliques de la phase organique.

La réextraction de zinc ou stripage s'effectue d'une manière courante, connue en soi. Comme solution aqueuse acide, on peut utiliser une solution diluée d'acide sulfurique, telle que l'électrolyte utilisé provenant de la cellule d'électrolyse.

Suivant une forme de réalisation de l'invention, le procédé comprend, en outre, une régénération de la phase liquide organique ayant subi ladite réextraction et un recyclage de cette phase liquide organique régénérée à l'étape d'extraction. La phase organique va en effet extraire, au cours de l'étape d'extraction, du fer présent dans la phase liquide. Ce fer n'est pas éliminé de la phase organique pendant les étapes de lavage à l'eau et de lavage acide. Il est donc préférable de prévoir une étape de régénération de la phase organique qui consiste à réextraire le fer dans une phase aqueuse d'acide chlorhydrique 6N.

Suivant une autre forme de réalisation de l'invention, le procédé comprend, en outre, une neutralisation de la solution aqueuse acide contenant des impuretés métalliques issue de l'étape de lavage acide, une filtration avec obtention d'un filtrat et d'un gâteau, une purification du filtrat par de la poussière de zinc, avec formation d'un ciment contenant des impuretés métalliques, le filtrat purifié étant recyclé à l'étape de récupération du zinc par électrolyse et le gâteau de filtration à l'étape de lixiviation additionnelle dite acide. Le ciment obtenu est éliminé du circuit.

Il faut entendre que chacune des étapes de l'extraction, du lavage et de la réextraction peut s'effectuer de préférence dans plusieurs étages successifs et en particulier à contre-courant.

D'autres particularités du procédé suivant l'invention sont indiquées dans les revendications annexées.

D'autres détails de l'invention ressortiront des exemples de réalisation donnés ci-après à titre non limitatif.

La figure unique représente un schéma d'écoulement d'une installation de production de zinc mettant en œuvre un procédé suivant l'exemple 1 de l'invention.

Exemple 1**Le prélavage**

1000 g d'une matière première zincifère sous forme de poussières sèches et contenant comme impuretés, entre autres, de l'antimoine sont alimentés en 1 à une installation de prélavage 2. Cette matière présente les spécifications suivantes :

Tableau 1

Zn	57,48 % en poids
Fe	0,29 % en poids
Sb	40 ppm
Cu	580 ppm
Cl	11,15 % en poids
F	1300 ppm

Dans cette installation la matière première est mélangée à 4000 l d'eau injectée en 3. 100 g d'un réactif basique, comme du carbonate de sodium par exemple, sont introduits en 4 dans la bouillie formée, ce qui donne lieu à la formation de chlorure et de fluorure de sodium solubles dans l'eau. Dans l'exemple de réalisation, cette installation de prélavage 2 comprend au moins deux réacteurs agités disposés en cascade et un dispositif de séparation solide/liquide, en particulier un filtre. On peut, en outre, envisager un étage de lavage à l'eau du gâteau de filtration, dans lequel on peut introduire 2000 l d'eau. Les principaux paramètres respectés dans cette installation de prélavage sont indiqués dans le Tableau 2 ci-dessous.

Les liquides obtenus dans le séparateur solide/liquide et l'étage de lavage à l'eau sont alors transférés par le conduit 5 à une installation de traitement des effluents 6 courante dans laquelle est effectuée une séparation entre effluents liquides 7 et matières solides 8.

De cette manière plus de 90 % en poids des chlorures de sodium et de potassium présents dans la matière première et plus de

80 % en poids des fluorures sont éliminés, alors que moins de 1 % du zinc est perdu par cette opération.

Tableau 2

	pH	7-10
5	Température	20-95°C
	Densité de la bouillie	10-40 % en poids de matière solide
	Temps de séjour	0,5-3 h

Le circuit de lixiviation

La matière première zincifère prélavée présente à présent
10 les spécifications suivantes :

Tableau 3

Masse	870 g
Taux d'humidité	41,9 %
Zn	69,10 % en poids
Fe	0,30 % en poids
Sb	49 ppm
Cu	650 ppm
Cl	0,25 % en poids
F	170 ppm

Elle est transférée par le conduit 9 à une installation de lixiviation 10, appelée lixiviation neutre. Cette installation comprend, dans cet exemple de réalisation, au moins deux réacteurs agités disposés en cascade. Dans l'exemple illustré, 21,5 l d'une solution aqueuse acidulée, qui est constituée d'une partie du raffinat acide aqueux issu de l'étape d'extraction, sont introduits en 11 et forment une suspension avec la matière première zincifère prélavée. Ce raffinat est formé principalement d'acide sulfurique et présente les spécifications suivantes :

Tableau 4

H ₂ SO ₄	38 g/l
Zn	12,5 g/l
Fe	3,8 mg/l
Sb	0,080 mg/l
Cu	474 mg/l
Cl	15,65 g/l
F	84 mg/l

Les principaux paramètres maintenus dans cette installation de lixiviation sont indiqués dans le Tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

pH dans le premier réacteur	>3-5
pH dans le dernier réacteur	3,8-5
Température	20-95°C
Densité de la suspension	2-30 % en poids de matière solide
Temps de séjour	0,5-4 h

5 Dans l'exemple illustré, au cours de cette lixiviation neutre, on introduit en 12 du fer, par exemple 75 g de sulfate ferreux, et un agent oxydant, tel que du permanganate de potassium.

10 Au pH de 3 à 5, le zinc passe en solution à un rendement élevé supérieur à 80 %, dans le cas illustré de l'ordre de 86,8 %, en poids du zinc dans la matière première et le fer ainsi que l'antimoine, l'arsenic, le bismuth, etc., sont oxydés et coprécipités. Les chlorures et fluorures résiduels sont, par contre, entraînés dans la phase aqueuse.

15 Dans l'exemple de réalisation, la suspension formée est alors transférée, en 13, à un dispositif de décantation 14 comportant un décanteur dans lequel le pH augmente jusqu'à des valeurs de 5 à 5,4. En effet, l'oxyde de zinc résiduel non encore solubilisé continue à consommer de l'acide sulfurique. Un flocculant peut avantageusement être ajouté, par exemple un polyacrylamide anionique tel que le KRF 1210 (Kroff Inc.), à raison d'un ajout de 50 g par tonne de matières solides

sèches, pour clarifier la suspension. La partie surnageante est alors soutirée et passée dans un filtre à sable pour exclure tout passage de matière solide dans l'extraction. On obtient alors 22,3 l de filtrat qui contient le zinc en solution et des chlorures et fluorures résiduels et qui est alors évacué du filtre par le conduit 15 où il peut être éventuellement séparé en deux courants. L'un de ces courants passe par le conduit d'alimentation 16 de l'installation d'extraction 17 et l'autre par un éventuel conduit de purge 18 qui renvoie alors une partie du filtrat à l'installation de pré-lavage 2, de manière à maintenir, dans la phase aqueuse contenant du zinc en solution passant par le conduit d'alimentation 16, une teneur en chlorure toujours inférieure à 20 g/l.

La suspension restante, non clarifiée et donc non soutirée, du décanteur présente les spécifications suivantes :

Tableau 6

Masse	301 g
Taux d'humidité	38,9 %
Zn	26,38 % en poids
Fe	6,37 % en poids
Sb	140 ppm
Cu	500 ppm
Cl	0,44 % en poids
F	350 pp m

Elle est transférée par le conduit 19 à une installation de lixiviation additionnelle 20, appelée lixiviation faiblement acide. Cette installation comprend, dans cet exemple de réalisation, au moins deux réacteurs disposés en cascade. 4,15 l d'une solution aqueuse acide, qui est constituée d'une partie du raffinat acide aqueux issu de l'étape d'extraction, sont introduits en 21 et forment une pulpe avec ladite suspension restante, non clarifiée. Ce raffinat présente donc les spécifications données au tableau 4. En 22, on peut envisager une alimentation d'acide sulfurique frais pour compenser les pertes d'acide

dans le processus. Les conditions respectées dans cette installation de lixiviation additionnelle sont indiquées dans le Tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7

5	pH dans le premier réacteur	1,5
	pH dans le dernier réacteur	2,4
	Température	20-95°C
	Densité de la pulpe	22-30 % en poids de matière solide
	Temps de séjour	0,5-3 h

A un pH de 1 à 3, le zinc résiduel est totalement lixivié et quelques impuretés (fer, antimoine, arsenic, bismuth, etc.) sont aussi dissoutes. Le plomb se trouve sous la forme de sulfate de plomb insoluble. Dans cet exemple de réalisation, l'installation de lixiviation additionnelle comporte, en outre, un dispositif de séparation solide/liquide, par exemple un filtre, qui permet de récupérer un gâteau contenant le sulfate de plomb. Celui-ci est évacué du circuit en 23, tandis que le filtrat formé d'une solution aqueuse zincifère est, dans l'exemple illustré, amené par le conduit 24 dans une installation de purification 25. Ce filtrat présente les spécifications suivantes :

Tableau 8

20	H ₂ SO ₄	0,2 g/l
	Zn	38,6 g/l
	Fe	1327 mg/l
	Sb	2,4 mg/l
	Cu	494 mg/l
25	Cl	17,85 g/l
	F	91 mg/l

A remarquer qu'on peut, suivant l'invention, renoncer à une filtration de la pulpe aqueuse obtenue dans l'installation de lixiviation 20, en particulier lorsque la matière première contient peu ou pas de plomb.

L'installation de purification 25 comprend, dans l'exemple de réalisation, au moins deux réacteurs agités disposés en cascade. On

introduit en 26 un agent neutralisant en une quantité suffisante pour obtenir une précipitation d'impuretés, dans le cas présent 12,7 g, de matière première zincifère prélavée. En 27, on peut éventuellement introduire en outre du fer, par exemple sous forme de sulfate ferreux, et un agent oxydant, tel que du permanganate de potassium. On peut éventuellement faire barboter de l'air ou de l'oxygène dans la solution à purifier. Toutes ces conditions aident à une oxydation et à une coprécipitation du fer et des autres impuretés et à atteindre un haut rendement de purification. Les conditions de la purification ressortent du Tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9

pH	3-4,5
Température	20-95°C
Temps de séjour	1-6 h

Le fer précipite principalement sous la forme de goethite. On obtient dans le cas illustré, par une séparation solide/liquide et sans ajout de fer, 13,4 g d'un précipité contenant notamment du fer et de l'antimoine qui est évacué du circuit de lixiviation en 28. La solution aqueuse zincifère purifiée est, par le conduit 53, recyclée à l'installation de lixiviation 10. Elle présente alors les spécifications suivantes :

Tableau 10

Zn	42,9 g/l
Fe	162 mg/l
Sb	0,16 mg/l
Cu	481 mg/l
Cl	17,60 g/l
F	75 mg/l

Toutes ces étapes qui se succèdent pendant le circuit de lixiviation permettent d'obtenir dans cet exemple 22,3 l d'une phase aqueuse contenant du zinc en solution qui est soutirée en 15 du dispositif

de décantation 14 et qui présente les spécifications données dans le Tableau 11 ci-dessous.

Tableau 11

	H ₂ SO ₄	0,1 g/l
5	Zn	36,1 g/l
	Fe	2,8 mg/l
	Sb	0,039 mg/l
	Cu	498 mg/l
	Cl	15,25 g/l
10	F	82 mg/l

Les limites atteintes par le circuit de lixiviation suivant l'invention pour le fer et l'antimoine sont d'une importance extrême car ces impuretés, si elles n'avaient pas été profondément éliminées dans le circuit de lixiviation, seraient, comme le zinc, chargées sur la phase liquide organique pendant le processus d'extraction. L'antimoine, qui ne peut pas être séparé du zinc pendant la réextraction, parviendrait alors dans l'électrolyte et le polluerait irrémédiablement. Le fer et d'autres impuretés métalliques telles que l'étain resteraient eux dans la phase organique pendant la réextraction et s'accumuleraient dans celle-ci en dégradant de ce fait ses qualités d'agent d'extraction.

Le circuit d'extraction liquide-liquide

Dans l'exemple de réalisation illustré, la phase aqueuse contenant du zinc en solution (22,3 l) parvient dans l'installation d'extraction 17 qui comporte plusieurs étages dans lesquels elle est mise en contact en contre-courant avec 42,3 l d'une phase organique formée de D₂ EHPA dilué dans du kérosène. Chaque étage comprend de manière courante une zone de mélange sous agitation où la phase aqueuse et la phase organique sont intimement mises en contact et une zone de décantation où elles se séparent étant donné leur différence de densité. Au cours de l'extraction, le rapport entre flux organique et flux aqueux O/A est compris entre 1 et 4 pour atteindre un transfert élevé du

zinc à la phase organique. La température est maintenue entre 20 et 60°C.

Cette extraction est, ainsi qu'il est connu, sélective vis-à-vis de nombreux métaux. L'extraction des chlorures et fluorures est extrêmement faible. Par échange une quantité stœchiométrique d'acide est libérée dans la phase aqueuse. La solution aqueuse sortant de l'étage d'extraction est donc acide et elle est appelée raffinat aqueux acide, qui est récolté dans un réservoir 29 (voir tableau 4). Comme déjà indiqué, une partie du raffinat est transférée comme milieu de lixiviation aux installations 10 et 20. Comme ce raffinat contient des chlorures, une partie de celui-ci peut éventuellement aussi être recyclée à l'installation de prélavage de la matière première par le conduit 30.

L'extraction n'est toutefois pas suffisante pour éliminer totalement le chlore et le fluor et certaines traces de métaux tels que Ca, Cu, Cd, Ni, entre autres, et, d'autre part, une séparation raffinat-phase organique complète ne peut pas être obtenue et donc une partie du raffinat contenant des chlorures, des fluorures et des impuretés est entraînée par la phase organique.

Suivant l'invention, par un conduit 31 on transfère la phase organique chargée de zinc à une installation de lavage. Elle présente les spécifications suivantes :

Tableau 12

	Volume	42,3 l
	Zn	13,6 g/l
25	Fe	6,1 mg/l
	Sb	0,019 mg/l
	Cu	0,80 mg/l
	Cl	0,165 g/l
	F	3,0 mg/l

30 Cette installation de lavage comporte deux sections.

La première section, appelée section de lavage à l'eau 32, comprend au moins un étage où la phase organique est mise en contact avec 4,23 l d'eau introduite en 33, c'est-à-dire dans un rapport O/A de d'environ 10. Dans l'exemple de réalisation, on peut ajouter à l'eau de lavage une petite quantité d'agent basique, par exemple du carbonate de sodium, ce qui augmente l'efficacité du lavage des halogénures et diminue l'entraînement éventuel du zinc. L'eau de lavage contenant les halogénures est évacuée et transférée par le conduit 34 à l'installation de pré-lavage 2 de la matière première.

La phase organique chargée de zinc, lavée à l'eau, présente les spécifications suivantes :

Tableau 13

	Volume	42,3 l
	Zn	13,6 g/l
15	Fe	5,9 mg/l
	Sb	0,010 mg/l
	Cu	0,60 mg/l
	Cl	0,014 g/l
	F	0,5 mg/l

Elle est alors transférée par le conduit 35 à la deuxième section, appelée section de lavage acide 36. Cette section comprend au moins un étage où la phase organique est mise en contact avec 2,04 l d'une solution zincifère acide, dans le cas illustré de l'électrolyte utilisé alimenté en 37 et dilué par de l'eau introduite en 38 de façon à éviter une précipitation de gypse quand du calcium est entraîné. Le rapport O/A est par exemple de 35. La solution aqueuse acide issue de la section de lavage acide 36 et contenant les impuretés métalliques est évacuée par le conduit 39 pour être éventuellement amenée à un traitement ultérieur.

La phase liquide organique chargée de zinc présente, après le lavage acide, les spécifications suivantes :

Tableau 14

	Volume	42,3 l
	Zn	13,1 g/l
	Fe	5,9 mg/l
5	Sb	0,010 mg/l
	Cu	0,20 mg/l
	Cl	0,009 g/l
	F	0,3 mg/l

Elle est alors transférée par le conduit 54 à l'installation de réextraction 40 qui comporte au moins un étage, dans lequel elle est mise en contact de manière connue avec 13,6 l d'une solution aqueuse acide, dans ce cas l'électrolyte utilisé introduit en 41. Le rapport O/A est compris entre 2 et 10 et assure un haut rendement de transfert de zinc à l'électrolyte, de préférence supérieur à 90 % en poids.

La phase organique rechargée en protons peut alors être recyclée par le circuit 42 à l'installation d'extraction 17. Avantageusement, on peut prévoir dans ce circuit une régénération de manière courante de la phase organique.

L'électrolyse

D'une manière conventionnelle, la solution aqueuse chargée de zinc quittant en 55 l'installation de réextraction 40 est alimentée à une cellule d'électrodéposition de zinc métallique 43 courante. Elle présente les spécifications suivantes :

Tableau 15

Solution d'alimentation de l'électrolyse		Electrolyte
Volume	13,6 l	13,6 l
H ₂ SO ₄	115 g/l	175 g/l
Zn	91,1 g/l	50,8 g/l
Fe	1,1 mg/l	0,8 mg/l
Sb	0,015 mg/l	0,005 mg/l
Cu	0,35 mg/l	0,3 mg/l

Cl	0,26 g/l	0,24 g/l
F	23 mg/l	24 mg/l

La solution aqueuse acide issue de la section de lavage acide 36 peut avantageusement être soumise dans le dispositif 44 à une neutralisation par de la matière première prélavée introduite en 45 et à une filtration. Le gâteau de filtration obtenu en 46 peut être recyclé à l'installation de lixiviation additionnelle dite acide 20. Le filtrat est transféré par le conduit 47 à un dispositif de purification 48 dans lequel on introduit en 49, de manière classique, de la poussière de zinc dans un réacteur agité pour faire précipiter les impuretés métalliques par réduction à l'état métallique. La solution purifiée est filtrée et transférée par le conduit 50 à la cellule d'électrodéposition 43 tandis qu'un ciment est évacué en 51.

Le zinc métallique obtenu dans la cellule 43 est ensuite transféré de manière connue à l'installation 52 où il est soumis à des opérations de fusion et de coulage.

Lorsqu'on passe en revue les différentes étapes du procédé suivant l'invention, on observe que l'extraction liquide-liquide est très sélective vis-à-vis du cuivre et que l'étape de lavage à l'eau est très efficace pour l'élimination des résidus de chlore et de fluor. Pour l'antimoine, aucune des différentes étapes du circuit d'extraction liquide-liquide n'est sélective, la répartition de l'antimoine entre les deux phases organique et aqueuse étant de l'ordre de 50% dans une série d'étapes et de 0% pour le lavage acide. Ce circuit n'est donc pas une barrière pour l'antimoine et il est nécessaire de contrôler celui-ci auparavant, dans le circuit de lixiviation.

Exemple 2

On reproduit les étapes du circuit de lixiviation de l'exemple 1, mais en appliquant un pH final de 1,5 dans le dernier réacteur de la lixiviation additionnelle dite acide.

Lorsque le pH est ainsi abaissé, on observe une augmentation du rendement de lixiviation du zinc et une forte dissolution du fer et de l'antimoine. Pour ce qui concerne ce dernier, le rendement de lixiviation passe de 7,8% à 84,8%. Il se produit une perte de poids importante du gâteau final, et la teneur en plomb de celui-ci passe de 38% en poids pour la lixiviation au pH de 2,4 à 60% en poids au pH de 1,5. Il est donc plus intéressant du point de vue économique de travailler à un pH plus bas, car le résidu plombeux sera mieux valorisé et le rendement de récupération du zinc sera amélioré. Il faut cependant pouvoir reprécipiter l'antimoine pour contrôler sa teneur dans la solution de lixiviation neutre, ce qui peut, suivant l'invention, être obtenu par purification au cours de l'étape d'introduction d'un agent neutralisant.

Exemple 3

Dans deux essais on reproduit les étapes du circuit de lixiviation de l'exemple 1. Les conditions appliquées dans l'étape de purification sont les suivantes :

Essai 1

Addition de calcaire finement broyé jusqu'à un pH final de 4,2

Température : 60°C

Temps de séjour : 4 h

Barbotage d'air comme oxydant

Essai 2

Addition de matière première zincifère prélavée jusqu'à un pH final de 3,8

Température : 40°C

Temps de séjour : 4 h

Barbotage d'air comme oxydant

Alors que dans les deux cas on observe une précipitation pratiquement complète du fer, la précipitation de l'antimoine n'est que de 60% avec le calcaire comme agent neutralisant tandis qu'elle est pratiquement totale avec la matière première zincifère prélavée. Ce résultat en soi est surprenant, car imprévisible.

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

REVENDECATIONS

1.- Procédé de production de zinc métal, comprenant

- une extraction de zinc en solution dans une phase aqueuse par un solvant organique acide, avec formation d'une phase liquide organique chargée de zinc et d'un raffinat aqueux acide,
- une réextraction du zinc à partir de la phase liquide organique chargée de zinc, à l'aide d'une solution aqueuse acide, et
- une récupération du zinc réextrait à partir de la solution aqueuse acide par électrolyse,

caractérisé en ce qu'il comprend en outre

- une lixiviation d'une matière première solide zincifère par une solution aqueuse acidulée, à une valeur de pH maintenue supérieure à 3 et inférieure ou égale à 5, avec formation d'une suspension dans laquelle une phase aqueuse contient une fraction principale du zinc de la matière première, qui est passée en solution, et une phase solide contient une fraction résiduaire de ce zinc ainsi que des impuretés, comme l'antimoine,
- un soutirage, à partir de cette suspension, de ladite phase aqueuse contenant du zinc en solution, et une exposition de cette phase aqueuse à ladite étape d'extraction,
- une lixiviation additionnelle de la suspension subsistant après ledit soutirage par une solution aqueuse acide, à une valeur de pH maintenue inférieure à 3,5 et supérieure ou égale à 1, avec formation d'une pulpe aqueuse dans laquelle une phase liquide contient, solubilisés, ladite fraction résiduaire du zinc de la matière première et des impuretés, comme l'antimoine,
- une introduction d'un agent neutralisant dans la phase liquide de cette pulpe aqueuse avec obtention d'une coprécipitation d'impuretés, comme l'antimoine, et

- une séparation solide/liquide dans cette pulpe neutralisée, avec obtention d'une solution aqueuse zincifère qui est recyclée à ladite étape de lixiviation de la matière première solide zincifère.

5 2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la matière première solide zincifère est constituée de poussières de four à arc électrique, d'oxydes de zinc impurs obtenus par un procédé thermique de volatilisation, de cendres de galvanisation, de minerais oxydés de zinc, ou de leurs mélanges.

10 3.- Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, avant l'étape de lixiviation,

- un prélavage de la matière première solide zincifère par une solution aqueuse d'un réactif basique alcalin, avec solubilisation de chlorures et de fluorures,
- une élimination des chlorures et fluorures solubilisés, et
- 15 - ladite étape de lixiviation de la matière première solide zincifère, prélevée.

20 4.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le réactif basique alcalin de l'étape de prélavage est choisi parmi le groupe constitué d'oxydes, d'hydroxydes et de carbonates de sodium et de potassium, et de leurs mélanges.

 5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse acidulée de la lixiviation est constituée au moins partiellement du raffinat aqueux acide de l'étape d'extraction.

25 6.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape de lixiviation comprend une addition de fer, sous forme de composé de fer soluble, dans la suspension pour aider à une coprécipitation de fer, d'antimoine et d'autres impuretés ainsi qu'un maintien de conditions oxydantes dans la suspension pour provoquer
30 une oxydation du fer et desdites autres impuretés.

7.- Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le fer est ajouté en une quantité au moins égale à 250 fois la quantité d'antimoine contenu dans la matière première zincifère.

5 8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'étape de soutirage comprend :

- une décantation de la suspension, éventuellement en présence d'un agent flocculant, avec formation d'un surnageant clarifié, et
- une filtration de ce surnageant clarifié avec obtention d'un filtrat formant ladite phase aqueuse contenant du zinc en solution à

10 soumettre à l'étape d'extraction.

9.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la solution aqueuse acide de la lixiviation additionnelle est constituée au moins partiellement du raffinat aqueux acide de l'étape d'extraction.

15 10.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, avant ladite étape d'introduction d'un agent neutralisant, il comprend une séparation solide/liquide dans la pulpe issue de la lixiviation additionnelle, avec obtention d'un résidu solide contenant du plomb et de ladite phase liquide contenant, solubilisés, du

20 zinc et des impuretés, comme l'antimoine, et l'introduction de l'agent neutralisant dans cette phase liquide après cette séparation.

11.- Procédé suivant l'une des revendications 3 à 10, caractérisé en ce que l'agent neutralisant est formé d'une partie de la matière première solide zincifère prélavée.

25 12.- Procédé suivant l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, pendant l'introduction d'un agent neutralisant, une addition de fer, sous forme de composé de fer soluble, pour aider à une coprécipitation de fer, d'antimoine et d'autres impuretés ainsi qu'un maintien de conditions oxydantes dans la phase

30 liquide de la pulpe aqueuse issue de la lixiviation additionnelle, pour provoquer une oxydation du fer et desdites autres impuretés.

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

- un lavage à l'eau de la phase liquide organique chargée de zinc de l'étape d'extraction, l'eau issue de ce lavage contenant des chlorures et fluorures résiduels, et
- un lavage acide de cette phase liquide organique chargée de zinc, lavée à l'eau, par une solution aqueuse acide contenant du zinc en solution, la solution aqueuse acide issue de ce lavage contenant des impuretés métalliques.

14.- Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que, au cours dudit lavage à l'eau, un rapport entre flux organique et flux aqueux inférieur à 20 est maintenu.

15.- Procédé suivant l'une des revendications 13 et 14, caractérisé en ce que, au cours dudit lavage acide par une solution aqueuse acide contenant du zinc en solution, un rapport entre flux organique et flux aqueux supérieur à 20 est maintenu.

16.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 15, caractérisé en ce qu'une partie du raffinat aqueux acide est recyclée à l'étape de prélavage.

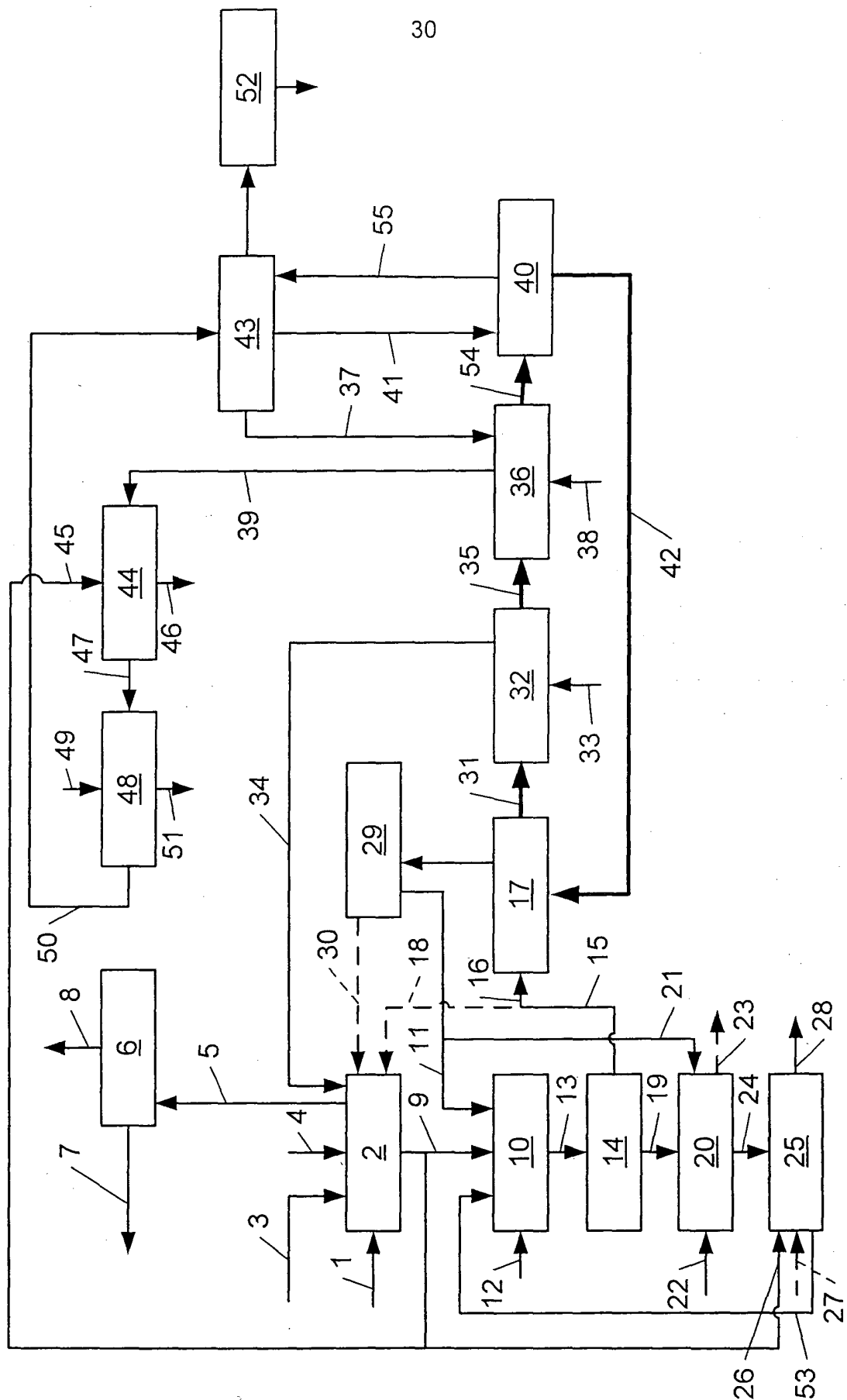
17.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que l'eau de lavage contenant des chlorures et fluorures résiduels est recyclée au moins partiellement à l'étape de prélavage.

18.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, une régénération de la phase liquide organique ayant subi ladite réextraction et un recyclage de cette phase liquide organique régénérée à l'étape d'extraction.

19.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, une neutralisation de la solution aqueuse acide contenant des impuretés métalliques issue de l'étape de lavage acide, une filtration avec obtention

d'un filtrat et d'un gâteau, une purification du filtrat par de la poussière de zinc, avec formation d'un ciment contenant des impuretés métalliques, le filtrat purifié étant recyclé à l'étape de récupération du zinc et le gâteau de filtration à l'étape de lixiviation additionnelle.

- 5 20.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que le raffinat aqueux acide est constitué majoritairement en poids d'acide sulfurique.



ABREGE**Procédé de production de zinc métal**

Procédé de production de zinc métal par extraction liquide-liquide, comprenant une lixiviation de matière première solide zincifère contenant de l'antimoine par une solution à pH entre 3 et 5, avec formation d'une suspension, un soutirage à partir de cette suspension d'une phase aqueuse contenant du zinc en solution à soumettre à l'extraction, une lixiviation additionnelle de la suspension restante par une solution à pH entre 1 et 3,5 avec formation d'une pulpe, neutralisée avec coprécipitation d'antimoine et une séparation d'une solution aqueuse zincifère, recyclée à l'étape de lixiviation de la matière première.

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 8044551/CL
Demande nationale belge n° 201200065	Date du dépôt 03-02-2012
	Date de priorité revendiquée
Déposant (Nom) ZincOx Ressources PLC	
Date de la requête d'une recherche de type international 06-03-2012	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN 57779
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 C22B3/00 C22B7/00 C22B7/02 C22B19/30	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC 8	C22B
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. ☐ IT A ETE ESTIME QUE CERTAINES REVENDEICATIONS 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 201200065

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C22B3/00 C22B7/00 C22B7/02 C22B19/30
ADD.

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)

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, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 610 721 A (DUYVESTEYN WILLEM P C [NL] ET AL) 9 septembre 1986 (1986-09-09)	1,2, 5-10, 12-15, 18-20
A	* le document en entier *	3,4,11, 16,17
Y,D	EP 1 361 296 A1 (TECN REUNIDAS S A [ES]) 12 novembre 2003 (2003-11-12) cité dans la demande	1,2, 5-10, 12-15, 18-20
A	* le document en entier *	3,4,11, 16,17
A,D	BE 1 015.805 A3 (ZINCOX RESOURCES PLC [GB]) 6 septembre 2005 (2005-09-06) cité dans la demande * le document en entier *	1-20

-/--



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

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

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

26 octobre 2012

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,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Juhart, Matjaz

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 201200065

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2005/241439 A1 (KONINGEN DARREN [CA] ET AL) 3 novembre 2005 (2005-11-03) * le document en entier * -----	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 201200065

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4610721	A	09-09-1986	AUCUN

EP 1361296	A1	12-11-2003	BR 0116892 A 22-06-2004
		CA 2438016 A1 29-08-2002	
		CN 1492948 A 28-04-2004	
		EP 1361296 A1 12-11-2003	
		ES 2269349 T3 01-04-2007	
		MX PA03007299 A 14-02-2005	
		PE 08992002 A1 26-10-2002	
		PL 363610 A1 29-11-2004	
		US 2004031356 A1 19-02-2004	
		WO 02066708 A1 29-08-2002	

BE 1015805	A3	06-09-2005	AUCUN

US 2005241439	A1	03-11-2005	AT 540130 T 15-01-2012
		AU 2005238101 A1 10-11-2005	
		BR PI0510459 A 06-11-2007	
		CA 2536142 A1 10-11-2005	
		CN 1842608 A 04-10-2006	
		EA 200602000 A1 27-04-2007	
		EP 1740731 A1 10-01-2007	
		ES 2384759 T3 12-07-2012	
		JP 2007534841 A 29-11-2007	
		US 2005241439 A1 03-11-2005	
		WO 2005106053 A1 10-11-2005	



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN57779	Date du dépôt(jour/mois/année) 03.02.2012	Date de priorité (jour/mois/année)	Demande n° BE201200065
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C22B3/00 C22B7/00 C22B7/02 C22B19/30			
Déposant ZincOx Ressources PLC			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- ☐ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de titre) (Janvier 2007)	Examineur Juhart, Matjaz
---	-----------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°

BE201200065

Cadre n°1 Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, le cas échéant, cette opinion a été effectuée sur la base des éléments suivants :
 - a. Nature de l'élément:
 - ☐ un listage de la ou des séquences
 - ☐ un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences
 - b. Type de support:
 - ☐ sur papier
 - ☐ sous forme électronique
 - c. Moment du dépôt ou de la remise:
 - ☐ contenu(s) dans la demande telle que déposée
 - ☐ déposé(s) avec la demande, sous forme électronique
 - ☐ remis ultérieurement
3. ☐ De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.
4. Commentaires complémentaires :

OPINION ÉCRITE

Demande n°

BE201200065

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	1-20
	Non : Revendications	
Activité inventive	Oui : Revendications	3, 4, 11, 16, 17
	Non : Revendications	1, 2, 5-10, 12-15, 18-20
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-20
	Non : Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Concernant le point V

1. Il est fait référence aux documents suivants :

- D1 US 4 610 721 A (DUYVESTYEN WILLEM P C [NL] ET AL) 9 septembre 1986 (1986-09-09)
- D2 EP 1 361 296 A1 (TECN REUNIDAS S A [ES]) 12 novembre 2003 (2003-11-12) cité dans la demande

2. D1 divulgue un procédé de production de zinc métal, comprenant:

- une lixiviation d'une matière zincifère, par exemple des poussières de four à arc électrique, par une solution aqueuse acidulée (voir fig.1), à une valeur de pH entre 3 et 5 (voir table 4)
- une séparation solide/liquide,
- une lixiviation additionnelle par une solution aqueuse acide à une valeur pH entre 1 et 2 (voir table 5),
- une séparation solide/liquide avec obtention d'une solution zincifère qui est recyclée à la première étape de lixiviation (voir fig.1),
- une étape d'extraction liquide-liquide et une étape d'électrolyse (voir col.3, l.55-63).

2.1 D1 ne mentionne pas d'étape d'introduction d'un agent neutralisant dans la phase liquide. L'objet de la revendication 1 est ainsi nouveau.

2.2 Cependant, l'idée d'introduire un agent neutralisant pour co-précipiter d'impuretés est bien connue de l'homme de métier (voir par exemple D2 par. [0026]-[0040]), celui-ci ne nécessitera aucune activité inventive pour appliquer cette étape au procédé tel que décrit dans D1.

3. Les caractéristiques supplémentaires des revendications 2, 5-10, 12-15 et 18-20 sont aussi connues de D1 ou D2, ou sont bien connues de l'homme du métier dans le présent domaine. Par conséquent, les objets ces revendications ne présentent pas d'activité inventive.