

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION BELGE

(41) Date de publication : 15/10/2024

(21) Numéro de demande : BE2023/5221

(22) Date de dépôt : 22/03/2023

(62) Divisée de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : C22B 19/20, C22B 19/34, C01G 9/02, C22B 7/00, C22B 3/04, C22B 3/00

(30) Données de priorité :

(71) Demandeur(s) :

BELZINC
SRL
5310, LEUZE
Belgique

(72) Inventeur(s) :

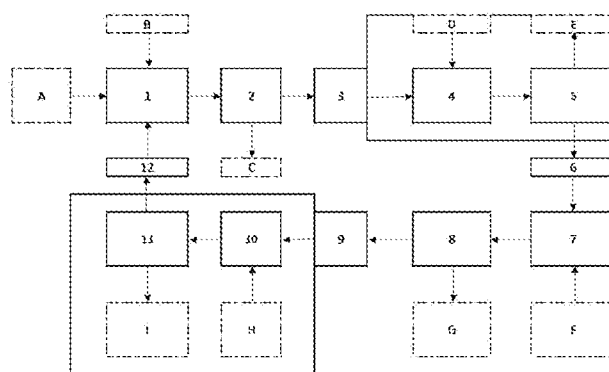
MASSE Antoine Roger Paul
7621 LESDAIN
Belgique

MASSON Noël Jean Joseph
1180 BRUXELLES
Belgique

(54) PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DE ZINC

(57) L'invention se rapporte à un procédé de lixiviation de zinc qui comprend les étapes suivantes : - Approvisionnement d'une matière qui contient du zinc sous forme oxydée, - Lixiviation de la matière en milieu basique alcalin avec formation d'un résidu solide et d'une solution sursaturée en zinc (i) ou d'une solution riche en zinc (ii) : - Séparation (A') du résidu solide de lixiviation de la solution sursaturée en zinc (i) ou de la solution riche en zinc (ii), - Chauffage de ladite solution sursaturée en zinc (i) pour précipiter un oxyde de zinc, - Séparation (D') de l'oxyde de zinc.

FIGURE 1



PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DE ZINC

La présente invention se rapporte à un procédé de récupération de zinc à partir d'une matière contenant du zinc.

Le procédé Waelz permet d'extraire le zinc d'un minerai ou
5 d'une matière secondaire et de le récupérer sous forme d'un oxyde de zinc plus riche que le minerai ou la matière secondaire d'origine. L'oxyde de zinc enrichi est vendu à des fonderies de zinc (smelters) pour produire du métal par les méthodes conventionnelles.

Cependant, le procédé Waelz est un procédé thermique très
10 consommateur en énergie et grand émetteur de gaz carbonique.

Il existe aussi des procédés de lixiviation acide de minerais oxydés qui prévoient une purification et une électrolyse pour directement produire du zinc sous forme de métal.

Un des inconvénients réside dans la grande quantité d'acide
15 utilisée au cours du procédé. En outre, certaines impuretés nocives pour l'électrolyse et très difficiles à éliminer peuvent être présentes dans le minerai et contaminer la solution de lixiviation (Mg, Mn, F, etc...). Enfin, l'investissement financier et humain pour une halle d'électrolyse est très important et ne peut se justifier que pour des gisements de très grande
20 taille.

Des procédés mettant en œuvre une lixiviation à la soude caustique (hydroxyde de sodium), une purification et une électrolyse ont été proposés. La lixiviation à la soude présente l'avantage d'être plus sélective. Outre l'investissement que représente la halle d'électrolyse, un
25 autre inconvénient est que lors de l'électrolyse de solutions de zincate de soude, le zinc métal est récupéré sous forme de poudre alors qu'il est récupéré sous forme de cathodes massives en milieu acide. La poudre de

métal doit être fondue pour couler des lingots. Or, cette fusion entraîne des pertes très coûteuses en métal.

En 1965, Merrill et Lang ont investigué plusieurs méthodes de récupération du zinc contenu dans les solutions de lixiviation de minerais de zinc oxydés par la soude caustique. Hormis l'électrolyse, le zinc peut être précipité par carbonatation, sulfuration ou dilution et récupéré sous la forme d'un concentré commercialisable.

Néanmoins, toutes ces méthodes présentent des inconvénients. La carbonatation vise à réduire la solubilité du zinc en convertissant la soude caustique en carbonate de soude par barbotage de gaz carbonique. Le zinc précipite alors sous forme d'oxyde. L'inconvénient est que la consommation de soude caustique est prohibitive. Elle peut être régénérée par réaction du carbonate de soude avec de la chaux. La consommation de chaux est cependant très importante, de l'ordre de trois ou quatre tonnes de chaux vive par tonne de zinc. La sulfuration consiste en la précipitation de sulfure de zinc par réaction de la solution de zincate de soude avec du soufre élémentaire. Ce procédé mène aussi à une consommation importante de soude qui grève la rentabilité. Enfin le zinc peut être précipité sous forme d'oxyde par dilution. Cette méthode nécessite des ajouts d'eau très conséquents. Pour récupérer la soude caustique, toute cette eau doit ensuite être évaporée, ce qui est extrêmement énergivore.

Le document WO 2013/036268 propose un procédé pour traiter un déchet qui contient par exemple 65 % de Zn en l'attaquant avec une solution de NaOH. La majeure partie du déchet est dissoute dans la solution. La liqueur générée est ensuite séparée du déchet par filtration. Ce procédé prévoit l'ajout Zn sous forme de poudre à la liqueur afin de séparer le Pb, le Cu, le Sn et le Cd de celle-ci. Ensuite, l'oxyde de Zn précipite suite à l'ajout de méthanol qui joue le rôle d'anti-solvant. Un

inconvénient de ce procédé est l'utilisation d'un anti-solvant qui doit être distillé de la solution appauvrie en zinc pour pouvoir recycler le NaOH.

Dans le but de récupérer le zinc des matières qui ne peuvent pas être suffisamment enrichies par de simples méthodes physiques pour être vendues à des fonderies (smelters), il existe un réel besoin de fournir un procédé de récupération de zinc qui soit peu énergivore, qui nécessite l'utilisation de peu de réactifs, qui émet peu de gaz carbonique et ne requiert pas un investissement lourd pour l'utilisateur.

Pour résoudre ce problème, la présente invention fournit un procédé de récupération de zinc qui comprend les étapes suivantes :

- Approvisionnement d'une matière qui contient du zinc sous forme oxydée,
- Lixiviation de la matière en milieu basique alcalin avec formation d'un résidu solide et d'une solution sursaturée en zinc (i) ou d'une solution riche en zinc (ii),
- Séparation (A') du résidu solide de lixiviation de la solution sursaturée en zinc (i) ou de la solution riche en zinc (ii),
- Éventuellement :
 - addition d'un composé calcique, de préférence choisi dans le groupe comprenant la chaux, la dolomie calcinée et la magnésie, à ladite solution riche en zinc (ii) ou à la solution sursaturée en zinc (i) pour former une pulpe qui contient du zincate de calcium solide et une solution basique appauvrie en zinc,

- séparation (B') d'au moins une partie de la solution basique appauvrie en zinc de la pulpe de zincate de calcium,
- 5 • chauffage de ladite pulpe de zincate de calcium constituée du zincate de calcium solide et du reste de la solution basique appauvrie en zinc avec formation d'une solution sursaturée en zinc (iii) et d'une matière solide,
- 10 • séparation (C') de la matière solide obtenue après l'étape de chauffage pour conserver la solution sursaturée en zinc (iii) et éventuellement recyclage de cette matière solide à l'étape d'addition d'un composé calcique,
- 15 - Chauffage de ladite solution sursaturée en zinc (i) obtenue après ladite séparation (A') ou de la solution sursaturée en zinc (iii) éventuellement obtenue après l'étape de séparation (C') de ladite matière solide pour précipiter un oxyde de zinc dans une solution appauvrie en zinc,
- 20 - Séparation (D') de l'oxyde de zinc formé lors du chauffage de la solution sursaturée en zinc (i) ou (iii),
- 25 - Eventuellement, recyclage d'au moins une partie de ladite solution (basique) appauvrie en zinc formée lors d'au moins une des étapes du procédé en l'ajoutant à l'étape de lixiviation en milieu basique ou à ladite pulpe de zincate avant chauffage et sursaturation en zinc.

A partir d'une matière qui contient du zinc, le procédé permet, de manière aisée et efficace, de former une solution sursaturée

en zinc (i) qui après chauffage produit un oxyde de zinc qui peut être vendu à des fonderies de zinc (smelters) pour produire du zinc métal ou comme oxyde de zinc technique notamment pour la vulcanisation d'élastomères, la production d'émaux, l'alimentation animale. Il est aussi possible de manière préférée de produire une solution riche en zinc (ii) à laquelle est ajouté le composé calcique afin de former une pulpe de zincate de calcium. Après le retrait d'une partie de la solution appauvrie, une étape de chauffage permet de produire une solution sursaturée en zinc (iii) qui permettra d'obtenir de l'oxyde de zinc.

De manière avantageuse, il est également possible d'utiliser la solution sursaturée en zinc (i) et d'y ajouter le composé calcique pour former la pulpe de zincate de calcium. Après le retrait d'une partie de la solution appauvrie, lorsque la pulpe de zincate de calcium épaissie est chauffée selon les étapes reprises ci-avant, cela permet de fournir une solution sursaturée en zinc (iii). Il est à noter que lorsque la solution sursaturée en zinc (iii) est obtenue par la voie exposée ci-avant, cette solution présente une sursaturation plus importante que la solution sursaturée (i) qui a été fournie initialement.

La solution (basique) appauvrie en zinc qui a été générée au cours du procédé, de préférence par la précipitation de l'oxyde de zinc peut être recyclée soit à l'étape de lixiviation, soit à la pulpe de zincate de calcium épaissie par la séparation d'une partie de la solution appauvrie avant l'étape de chauffage et de sursaturation en zinc.

De préférence, la précipitation du zincate de calcium grâce à l'addition du composé calcique à ladite solution riche en zinc (ii) ou à ladite solution sursaturée en zinc (i) est réalisée en appliquant une température inférieure à 70°C, de préférence inférieure à 50°C, plus préférentiellement inférieure à 30°C, avantageusement entre 0 et 70 °C.

De manière plus préférentielle, l'étape de chauffage de ladite solution sursaturée en zinc (i) obtenue après ladite séparation (A') ou de la solution sursaturée en zinc (iii) éventuellement obtenue après l'étape de séparation (C') de ladite matière solide pour précipiter un oxyde de zinc dans une solution appauvrie en zinc est réalisée en présence d'oxyde de zinc, servant de germes de précipitation.

Selon un mode particulièrement préféré, l'étape de chauffage de ladite solution sursaturée en zinc (i) obtenue après ladite séparation (A') ou de la solution sursaturée en zinc (iii) éventuellement obtenue après l'étape de séparation (C') de ladite matière solide pour précipiter un oxyde de zinc dans une solution appauvrie en zinc est réalisée à une température supérieure à 70 °C, de préférence supérieure à 90 °C, éventuellement durant une période de temps d'au moins une heure.

Selon un mode avantageux, lors de l'étape de lixiviation, une addition d'un composé calcique et/ou magnésien dans une quantité stœchiométrique est réalisée pour précipiter des impuretés choisies dans le groupe comprenant la silice, l'alumine ou le carbonate. On peut ainsi former des silicates de calcium, des aluminates calciques et des carbonates de calcium.

Un composé calcique et/ou magnésien peut aussi de préférence être ajouté à la solution sursaturée en zinc (i) ou à la solution riche en zinc (ii) obtenue après ladite séparation dudit résidu solide. De cette manière, les impuretés, comme la silice, l'alumine ou le carbonate, sont séparées de la solution contenant du zinc et récupérées dans un solide distinct. Le composé calcique et/ou magnésien est de préférence choisi dans le groupe comprenant de la chaux vive, de la chaux hydratée, de la dolomie, du calcaire et de leurs mélanges.

La présence de silice dans la solution sursaturée peut inhiber la précipitation d'oxyde de zinc par chauffage. Eventuellement, si la solution sursaturée en zinc (i) ou (iii) contient de la silice, une étape de purification spécifique peut être conduite avant la précipitation de l'oxyde de zinc, par exemple, en mettant en contact la solution sursaturée avec des germes de silice de manière à forcer la précipitation de la silice dissoute. Une fois la concentration en silice réduite, la solution sursaturée en zinc peut être amenée à l'étape de précipitation d'oxyde de zinc.

Avantageusement, si une solution sursaturée est générée lors de l'étape de lixiviation, celle-ci est réalisée à une température inférieure à 90°C, de préférence inférieure à 70°C, éventuellement durant une période de temps inférieure à 2 heures pour prévenir une précipitation précoce d'oxyde de zinc.

Ce mode de réalisation est préféré et applicable à toutes les variantes du procédé.

Selon un mode particulièrement avantageux alternatif, l'étape de lixiviation peut être réalisée à une température supérieure à 50°C, éventuellement durant une période de temps inférieure à 4 heures pour prévenir une précipitation de zincate de calcium.

Ce mode de réalisation alternatif est avantageux lorsque la matière contient du zinc et également du calcium, ou lorsque qu'un composé contenant du calcium est ajouté à l'étape de lixiviation, une température supérieure à 50 °C est appliquée, de préférence durant une période de temps inférieure à 4 heures. Cela permet de prévenir une précipitation précoce de zincate de calcium à cette étape du procédé.

Selon un mode de réalisation additionnelle, la lixiviation peut être réalisée en plusieurs étapes, de préférence en deux étapes à contre-courant, telles qu'énoncées ci-après :

- Une première lixiviation de la matière en milieu basique alcalin avec obtention d'un résidu solide appauvri en zinc et d'une solution partiellement enrichie en zinc,
- Une première séparation du résidu solide de lixiviation,
- 5 - Une deuxième lixiviation par la solution partiellement enrichie en zinc avec formation d'une solution enrichie en zinc, ou d'une solution sursaturée en zinc, et d'une matière solide,
- Une deuxième séparation de la matière solide générée lors de la deuxième lixiviation et récupération de la solution sursaturée en zinc
- 10 (i) ou de la solution riche en zinc (ii),
- Eventuellement, recyclage de la matière solide récupérée après ladite deuxième séparation à la première lixiviation.

De préférence, un ajout d'un composé calcique ou magnésien est réalisé lors de la première lixiviation.

- 15 De manière préférée, la deuxième lixiviation est réalisée sans ajout d'un composé calcique.

De manière préférée, ladite première lixiviation est réalisée à une température supérieure ou égale à 60°C, de préférence supérieure ou égale à 70 °C. Cela permet d'éviter la précipitation de zincate de calcium.

20

Selon un mode avantageux, la deuxième lixiviation est réalisée à une température inférieure à 70 °C, de préférence inférieure à 60 °C, de manière à éviter la précipitation d'oxyde de zinc et à minimiser la mise en solution d'impuretés.

- 25 Avantageusement, la deuxième lixiviation est conduite durant une période de temps court, c'est-à-dire inférieur à 2 heures, de préférence inférieur à 1 heure, de manière à éviter la précipitation de zincate de calcium et à minimiser la mise en solution d'impuretés.

De manière préférée, il est possible d'ajouter une étape de purification de la solution par cémentation des métaux plus nobles que le zinc sur de la poussière de zinc ajoutée à la solution.

5 Selon un mode de réalisation encore plus avantageux, le composé calcique et/ou magnésien est choisi dans le groupe comprenant la chaux, la dolomie calcinée et la magnésie.

Toutefois, lorsque l'ajout de composé calcique a lieu pour former la pulpe de zincate de calcium, celui-ci est choisi dans le groupe comprenant la chaux et la dolomie calcinée.

10 L'étape de cémentation exposée dans le cadre de la présente invention peut s'insérer à n'importe quelle étape du procédé.

De manière préférée, la solution appauvrie en zinc générée dans le procédé est purifiée des impuretés métalliques plus nobles que le zinc par cémentation sur une poudre métallique, de préférence une
15 poudre de zinc métal, de préférence avant l'étape éventuelle de recyclage susvisée.

Selon une variante préférée, la solution sursaturée en zinc (i) (iii) ou la solution riche en zinc (ii) générée dans le procédé est purifiée des impuretés métalliques plus nobles que le zinc par cémentation sur une
20 poudre métallique, de préférence une poudre de zinc métal.

Avantageusement, au moins un des solides séparés des solutions contenant du zinc et des hydroxydes alcalins est lavé, de préférence avec de l'eau, de manière à récupérer le zinc et les hydroxydes alcalins de la solution imprégnée dans ledit au moins un
25 solide. Les solutions de lavage sont de préférence recyclées dans l'une ou plusieurs des étapes du procédé selon l'invention. Le bilan en eau du procédé est équilibré en compensant les entrées d'eau soit par une saignée, soit par une évaporation d'eau, soit par osmose inverse, soit par

une combinaison de ces techniques. Le volume de la saignée est de préférence ajusté pour contrôler la concentration dans la solution des impuretés les plus difficiles à éliminer, comme les chlorures d'alcalins, à un niveau acceptable. Pour finir d'équilibrer le bilan, l'excès d'eau est de préférence éliminé par évaporation multiples effets ou compression mécanique de vapeur de manière à minimiser la quantité d'énergie consommée.

Selon un mode avantageux, la solution sursaturée en zinc (i) ou (iii) ou la solution riche en zinc (ii) générée dans le procédé est purifiée de manière à réduire sa concentration en silice à une teneur inférieure à 1 g/L, de préférence inférieure à 0.5 g/L, et même inférieure à 0.3 g/L avant l'étape de précipitation de l'oxyde de zinc.

Cette purification peut être réalisée par contact de la solution avec des germes de précipitation de silice ou tout autre méthode équivalente.

Le procédé de récupération de zinc selon la présente invention peut être opéré en continu, en particulier en ré-utilisant au maximum les produits générés dans le procédé en alimentant plusieurs étapes et permettre un recyclage en continu.

La figure 1 est une vue schématique d'un mode de réalisation du procédé selon la présente invention.

La figure 2 est une vue schématique d'une variante du procédé selon la présente invention.

La figures 3 est une vue schématique d'un mode préféré du procédé selon l'invention.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention seront tirés de la description non limitative qui suit, et en faisant référence aux dessins et aux exemples.

La présente invention a ainsi pour but d'extraire le zinc d'une matière dite matière première ou secondaire et de le récupérer dans un concentré à plus haute valeur.

Selon l'invention, la matière qui contient du zinc sous forme oxydée est préférentiellement toute matière première ou secondaire contenant du zinc lixiviable dans une solution de soude caustique. Cette matière première peut inclure au moins un minerai dit oxydé qui contient du zinc sous forme de smithsonite, hémimorphite, hydrozincite, willémitte. La matière secondaire peut être issue de la métallurgie du plomb (scories), de poussières issues du recyclage des ferrailles (EAFD), etc....

Dans le cadre de la présente invention, la matière contenant du zinc peut être choisie dans le groupe comprenant des minerais (matières premières), des matières secondaires et leurs mélanges.

Dans la présente invention, l'étape de lixiviation a lieu en milieu basique alcalin obtenu par ajout d'une solution qui comprend un composé choisi dans le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de lithium.

L'étape de lixiviation de la matière contenant le zinc est préférentiellement réalisée dans une solution qui contient de la soude caustique, de préférence à une concentration comprise entre 130 et 200 g/L.

La solution à base de soude caustique peut également contenir du zinc, soluble dans ce milieu sous forme de zincate de soude (Na_2ZnO_2).

La solution à base de soude caustique peut aussi contenir des impuretés telles que des traces de silicium, d'aluminium, de plomb ou des sels solubles (carbonates, chlorures et autres).

Avantageusement, la température de lixiviation est comprise entre 0 et 300°C. Si la température de lixiviation excède la température d'ébullition de la solution à la pression atmosphérique, la lixiviation est conduite sous pression de vapeur saturante afin d'empêcher l'ébullition et conduire la lixiviation en phase liquide. La température de lixiviation est choisie, d'une part, de manière à maximiser le rendement de lixiviation du zinc, voire des autres métaux valorisables, et d'autre part, de manière à minimiser les réactions parasites telles que la mise en solution d'impuretés ou la consommation excessive de soude caustique par la gangue.

Ainsi et de manière avantageuse, lorsque la matière contient du Ca, l'étape de lixiviation est réalisée à une température supérieure à 50°C, éventuellement durant une période de temps inférieure à 4 heures.

De manière générale, l'étape de lixiviation est conduite à une température inférieure à 90°C, de préférence inférieure à 70°C, éventuellement durant une période de temps inférieure à 4 heures.

La lixiviation peut être conduite en une seule ou en plusieurs étapes (par exemple en 2 étapes, voir figure 3). Dans ce dernier cas, les étapes de lixiviation seront de préférence menées en contre-courant avec des étapes intermédiaires de séparation solide-liquide. A la fin de la lixiviation, la solution enrichie en zinc est séparée des solides appauvris par filtration sous vide, filtration sous pression, centrifugation, décantation ou tout autre technique appropriée. Le résidu solide est de préférence lavé avec de l'eau de manière à récupérer le zinc et la soude caustique dans la solution imprégnée. Le solide est ensuite évacué tandis que la solution avance vers l'étape de précipitation du zinc, ou éventuellement, une étape de purification intermédiaire.

Ainsi, la solution sursaturée en zinc (i) ou la solution riche en zinc (ii) obtenue est utilisée pour les étapes suivantes :

Eventuellement :

- addition d'un composé calcique à ladite solution riche en zinc (ii) ou à la solution sursaturée en zinc (i) pour précipiter du zincate de calcium solide dans une solution basique appauvrie en zinc,
- séparation (B) d'au moins une partie de la solution basique appauvrie en zinc de la pulpe de zincate de calcium,
- chauffage de ladite pulpe de zincate de calcium constituée de zincate de calcium solide et du reste de la solution basique appauvrie en zinc avec formation d'une solution sursaturée en zinc (iii) et d'une matière solide,
- séparation (C) de la matière solide obtenue après l'étape de chauffage pour conserver la solution sursaturée en zinc (iii) et éventuellement recyclage de cette matière solide à l'étape d'addition d'un composé calcique,
- Chauffage de ladite solution sursaturée en zinc (i) obtenue après ladite séparation (A) ou de la solution sursaturée en zinc (iii) éventuellement obtenue après l'étape de séparation (C) de ladite matière solide pour précipiter un oxyde de zinc dans une solution appauvrie en zinc,
- Séparation (D) de l'oxyde de zinc formé lors du chauffage de la solution sursaturée en zinc (i) ou (iii),
- Eventuellement, recyclage d'au moins une partie de ladite solution (basique) appauvrie en zinc formée lors d'au moins une des étapes du procédé en l'ajoutant à l'étape de lixiviation en milieu basique ou à ladite pulpe de zincate épaissie, de préférence après retrait d'au moins une partie de la solution appauvrie en zinc et avant chauffage et sursaturation en zinc.

Dans le procédé selon l'invention, la quantité de minerai ou de matière secondaire introduite dans la lixiviation est choisie de manière

à obtenir la concentration en zinc la plus élevée possible dans la solution enrichie, tout en maximisant le rendement de lixiviation. Si le zinc contenu dans la matière à lixivier est présent sous forme d'oxyde de zinc, la concentration maximale en zinc de la solution enrichie ne peut pas excéder la limite de solubilité de l'oxyde de zinc car c'est le composé du zinc le plus insoluble dans une solution de soude caustique, de préférence à une concentration comprise entre 130 et 200 g/L.

De manière particulièrement avantageuse, lorsque le zinc contenu dans la matière à lixivier n'est pas présent sous forme d'oxyde de zinc, mais par exemple sous forme d'un carbonate de zinc et/ou d'un silicate de zinc, on peut atteindre dans la solution de lixiviation une concentration en zinc supérieure à la limite de solubilité de l'oxyde de zinc. Pour atteindre la sursaturation en zinc la plus élevée possible tout en atteignant un rendement de lixiviation élevé, il est souvent pratique de procéder à plusieurs étapes de lixiviation en contre-courant (voir schéma repris en figure 3). Les conditions opératoires des différentes étapes de lixiviation peuvent être différentes. Par exemple, la température de la lixiviation de la matière fraîche peut être plus froide que celle de la lixiviation de la matière appauvrie de manière à prévenir la re-précipitation d'oxyde de zinc. De la même manière, la durée de la lixiviation de la matière fraîche peut être plus courte afin de prévenir la formation de zincate de calcium insoluble.

La lixiviation par la soude caustique a l'avantage d'être assez sélective. Le fer, le calcium ou encore le magnésium ne passent pas en solution en milieu basique, contrairement à ce qui se passe en milieu acide.

La solution de lixiviation, enrichie en zinc, peut cependant contenir des impuretés comme de la silice, de l'alumine, du carbonate ou du plomb. La silice, l'alumine et le carbonate peuvent être précipités

par ajout de chaux jusqu'à des concentrations de l'ordre du gramme par litre, voire moins, pour la silice et l'alumine, et jusqu'à des concentrations de quelques dizaines de grammes par litre pour le carbonate en fonction de la concentration en soude.

5 La purification par ajout de chaux est réalisée de préférence à une température supérieure à 50°C, et même supérieure à 60°C, de manière à prévenir la précipitation de zincate de calcium. Une agitation vigoureuse de la pulpe de zincate et l'utilisation d'une chaux finement divisée favorisent des rendements de purification élevés. La purification
10 peut être conduite en présence de la matière appauvrie en zinc, c'est-à-dire avant séparation du résidu de la lixiviation, ou après. Dans le premier cas, le précipité de silice et/ou d'alumine et/ou de carbonate est mélangé avec le résidu de la lixiviation et séparé en même temps de la solution enrichie en zinc. Dans le second cas, il est séparé de la solution
15 enrichie et récupéré sans être mélangé au résidu. Outre l'élimination d'impuretés qui pourraient contaminer le produit final riche en zinc, la précipitation de la silice, de l'alumine et du carbonate provoque la régénération de soude caustique libre.

 Il est à noter que ces modes avantageux sont tous
20 combinables entre eux, que ce soit pour la première variante et/ou la deuxième variante selon l'invention.

 De plus, ce mode « à contre-courant » peut également s'appliquer à la première et/ou à la deuxième variante du procédé selon l'invention.

25 Les métaux plus nobles que le zinc qui passent en solution avec le zinc lors de la lixiviation, comme le plomb, le cuivre ou l'argent peuvent être éliminés de la solution, tout ou en partie, par cémentation, de préférence sur une poudre de zinc.

Certaines impuretés, notamment les sulfates, les chlorures ou les fluorures d'alcalins sont plus difficiles à éliminer. Ils sont généralement tolérés dans la solution de lixiviation jusqu'à un certain niveau, de l'ordre de quelques dizaines de grammes par litre. Leur accumulation dans le circuit de lixiviation peut être contrôlée par la réalisation d'une saignée.

Le zinc contenu dans la solution riche, purifiée ou non, est ensuite récupéré par précipitation. On récupère le zinc de la solution sursaturée de préférence sous forme d'oxyde en brisant la sursaturation. Pour y parvenir, la température de la solution est portée pendant plusieurs heures à plus de 70°C, et de préférence à plus de 100°C. Le zinc précipite alors sous forme d'oxyde jusqu'à atteindre la limite de solubilité de l'oxyde de zinc dans la solution de soude caustique. Des germes de précipitation sont de préférence ajoutés pour accélérer la réaction.

Par germes de précipitation au sens de la présente invention, on entend des cristaux d'oxyde de zinc, provenant par exemple du recyclage en tête d'une partie de la pulpe de précipitation.

On récupère l'oxyde de zinc précipité par filtration ou tout autre procédé de séparation solide-liquide. Le solide est de préférence lavé pour récupérer la soude caustique imprégnée. La solution de soude caustique appauvrie en zinc peut avantageusement être recyclée à la lixiviation, de manière minimiser la consommation en soude caustique du procédé.

Les étapes de séparation reprises dans le procédé selon l'invention sont des séparations liquides/solides et la personne du métier connaît différentes méthodes de séparation adaptées.

Les eaux de lavage des différents solides peuvent aussi être recyclées à chaque étape du procédé. Le bilan en eau du circuit est alors

équilibré au moyen d'une ou plusieurs étapes d'évaporation, et/ou d'une saignée.

L'invention prévoit l'utilisation d'un composé calcique, de préférence de la chaux, qui permet de précipiter une pulpe de zincate de calcium constituée du zincate de calcium solide et une solution
5 de calcium appauvrie en zinc.

Cela est particulièrement préféré lorsque la concentration en zinc de la solution riche, purifiée ou non, est inférieure à la limite de solubilité de l'oxyde de zinc. Dans ce cas de figure, il est préférable de
10 précipiter ce zincate de calcium pour ensuite former une solution sursaturée en zinc (iii) comme relaté dans la présente invention.

Le zincate de calcium a une solubilité relativement faible et très dépendante de la température dans les solutions qui contiennent moins de 250 grammes par litre de soude caustique. Pour précipiter le zinc
15 de la solution de zincate de soude riche, un composé calcique (par exemple de la chaux), de préférence finement divisée, est donc ajoutée dans la solution à une température inférieure à 80°C, de préférence inférieure à 50°C. L'agitation de la pulpe est avantageusement réalisée de manière vigoureuse, avec un cisaillement élevé, pour atteindre une
20 réaction complète de la chaux, de préférence au moyen d'une vitesse périphérique du mobile d'agitation d'au moins 5 m/s.

La quantité du composé calcique (par exemple la chaux) ajoutée est de préférence égale à la quantité stœchiométrique du zinc à précipiter, c'est-à-dire une mole de calcium pour deux moles de zinc à
25 précipiter.

La solution appauvrie en zinc peut avantageusement être recyclée à la lixiviation, de manière à minimiser la consommation en soude caustique du procédé. Le zincate de calcium peut être lavé à

l'eau pour récupérer la soude caustique imprégnée. Les eaux de lavage peuvent être recyclées à n'importe quelle étape du procédé.

Après séchage, le zincate de calcium titre de l'ordre de 40% en zinc. Il peut être utilisé par les smelters pour produire du zinc métal sans nécessiter de grillage préalable comme les concentrés sulfurés ou les oxydes Waelz.

Le zincate de calcium peut aussi avantageusement être relixivié dans une solution de soude caustique, contenant de préférence entre 130 et 200 grammes par litre de soude caustique, chaude, de préférence à une température supérieure à 70°C, de manière à produire une solution sursaturée en zinc. Lors de la lixiviation, l'oxyde de calcium, un des constituants du zincate de calcium, n'est pas mis en solution. Après la lixiviation, il est séparé de la solution enrichie et peut avantageusement être recyclé à la précipitation du zincate de calcium ou à la lixiviation pour précipiter des impuretés comme la silice.

La solution sursaturée en zinc peut ensuite être portée à une température plus élevée en présence de germes de précipitation (cristaux d'oxyde de zinc) de manière à forcer la précipitation d'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc produit à partir de la lixiviation du zincate de calcium est très pur, typiquement il contient plus de 99% d'oxyde de zinc. Il peut être utilisé pour produire du zinc métal ou comme oxyde de zinc technique notamment pour la vulcanisation d'élastomères, la production d'émaux, l'alimentation animale.

Selon une première variante du procédé, il est prévu de réaliser les étapes suivantes :

- Approvisionnement d'une matière qui contient du zinc sous forme oxydée,

- Lixiviation de la matière en milieu basique alcalin avec formation d'un résidu solide et d'une solution sursaturée en zinc (i)
 - Séparation (A') du résidu solide de lixiviation de la solution sursaturée en zinc (i),
 - 5 - Chauffage de ladite solution sursaturée en zinc (i) obtenue après ladite séparation (A') pour précipiter un oxyde de zinc dans une solution appauvrie en zinc,
 - Séparation (D') de l'oxyde de zinc formé lors du chauffage de la solution sursaturée en zinc (i).
- 10 Selon un mode préféré de la première variante, le procédé peut inclure en outre des étapes successives suivantes, après formation du résidu solide et de la solution sursaturée en zinc (i) :
- addition d'un composé calcique à la solution sursaturée en zinc (i) pour former une pulpe de zincate qui est constituée de zincate de calcium solide et une solution basique appauvrie en zinc,
 - 15 - séparation (B') d'au moins une partie de la solution basique appauvrie en zinc de la pulpe de zincate de calcium,
 - chauffage de ladite pulpe de zincate de calcium constituée de zincate de calcium solide et du reste de la solution basique appauvrie en zinc avec formation d'une solution sursaturée en zinc (iii) et d'une matière solide,
 - 20 - séparation (C') de la matière solide obtenue après l'étape de chauffage pour conserver la solution sursaturée en zinc (iii) et éventuellement recyclage de cette matière solide à l'étape
 - 25 d'addition d'un composé calcique.

Ainsi, la solution sursaturée en zinc (iii) obtenue est ensuite chauffée pour précipiter un oxyde de zinc. Une séparation (D') de l'oxyde de zinc formé lors du chauffage de la solution sursaturée en zinc (i) et de

la solution appauvrie en zinc permet de fournir l'oxyde de zinc selon l'invention.

De manière particulière, la solution sursaturée (iii) formée dans le cadre du mode de réalisation préférentiel de la première variante présente une saturation en zinc plus élevée par rapport à la solution sursaturée (i) initiale.

De manière préférentielle, il est possible de recycler au moins une partie de la solution (basique) appauvrie en zinc formée lors d'au moins une des étapes du procédé en l'ajoutant à l'étape de lixiviation en milieu basique.

Avantageusement, lors de la mise en œuvre de la première variante du procédé selon l'invention, il est nécessaire de produire une solution de zincate de soude sursaturée en zinc. Pour ce faire, la matière contenant le zinc est lixivié par une solution de soude caustique, éventuellement saturée en zinc. Dans ces conditions, on observe que la teneur en zinc peut dépasser la limite de solubilité de l'oxyde de zinc dans la solution de soude, sans pour autant que celui-ci ne précipite. Le résidu solide, appauvri en zinc, est séparé par filtration. La solution riche en zinc peut de préférence être chauffée à une température supérieure à 70°C en présence de germes de cristallisation (particules d'oxyde de zinc). Dans ces conditions, on observe au cours du temps la précipitation d'oxyde de zinc. Après récupération de l'oxyde de zinc par filtration, la solution de soude saturée en zinc peut avantageusement être recyclée à la lixiviation.

Selon une deuxième variante de l'invention, il est prévu de réaliser les étapes suivantes :

- Approvisionnement d'une matière qui contient du zinc sous forme oxydée,

- Lixiviation de la matière en milieu basique alcalin avec formation d'un résidu solide et d'une solution riche en zinc (ii)
- Séparation (A') du résidu solide de lixiviation de la solution riche en zinc (ii),
- 5 - addition d'un composé calcique à ladite solution riche en zinc (ii) pour précipiter une pulpe de zincate qui contient du zincate de calcium solide et une solution basique appauvrie en zinc,
- séparation (B') d'au moins une partie de la solution basique appauvrie en zinc de la pulpe de zincate de calcium,
- 10 - chauffage de ladite pulpe de zincate de calcium constituée de zincate de calcium et du reste de la solution basique appauvrie en zinc avec formation d'une solution sursaturée en zinc (iii) et d'une matière solide,
- séparation (C') de la matière solide obtenue après l'étape de chauffage pour conserver la solution sursaturée en zinc (iii) et éventuellement recyclage de cette matière solide à l'étape d'addition d'un composé calcique,
- 15 - Chauffage de ladite solution sursaturée en zinc (iii) obtenue après l'étape de séparation (C') de ladite matière solide pour précipiter un oxyde de zinc dans une solution appauvrie en zinc,
- 20 - Séparation (D') de l'oxyde de zinc formé lors du chauffage de la solution sursaturée en zinc (iii).

De préférence, recyclage d'au moins une partie de ladite solution (basique) appauvrie en zinc formée lors d'au moins une des

25 étapes du procédé selon la deuxième variante en l'ajoutant à l'étape de lixiviation en milieu basique ou à ladite pulpe de zincate après retrait d'au moins une partie de la solution appauvrie en zinc et avant chauffage et sursaturation en zinc.

Cette deuxième variante selon l'invention permet de lixivier le

30 zinc dans une solution de soude dont la teneur en zinc est inférieure à sa

limite de solubilité. Dans cette éventualité, le zinc peut être précipité de la solution riche par ajout de chaux finement divisée, de préférence à une température inférieure à 50°C. La chaux réagit avec la solution de zincate de soude pour former un zincate de calcium insoluble qui peut être
5 récupéré par filtration. Ce zincate de calcium peut être commercialisé en tant que tel, éventuellement après lavage et séchage, ou relixivié dans une solution de soude, éventuellement saturée en zinc, de préférence à une température supérieure à 50°C de manière à produire la solution sursaturée en zinc (iii). La chaux reste insoluble et peut être récupérée par
10 filtration. Avantageusement, elle peut être recyclée à l'étape de précipitation du zincate de calcium. La solution sursaturée peut ensuite être chauffée à une température supérieure à 70°C, éventuellement en présence de germes de précipitation (cristaux d'oxyde de zinc) pour précipiter l'oxyde de zinc. La solution de soude appauvrie en zinc est
15 avantageusement recyclée à la lixiviation de zincate de calcium.

L'oxyde de zinc récupéré est très pur (95-100% de pureté) et constitue une matière de choix pour la production de zinc métal, déterminé par une méthode connue de la personne du métier.

Comme on peut le constater, peu importe les modes de
20 réalisations choisis, l'étape commune est de former une solution sursaturée qui sera chauffée pour fournir l'oxyde de zinc selon l'invention.

Les modes de réalisations exposés ci-avant peuvent aussi être combinés entre eux.

La figure 1 illustre un exemple de réalisation lié à la première
25 variante du procédé selon l'invention.

Une matière contenant du zinc (B) sous forme oxydée est approvisionnée et lixiviée (1) en milieu basique alcalin pour former une solution sursaturée en zinc (i). Un ajout de chaux (A) peut être réalisé à

cette étape de lixiviation (1) pour débarrasser des impuretés. Une séparation (2) solide/liquide du résidu solide (C) est ensuite réalisée et la solution sursaturée (i) récoltée (3) est chauffée (7), éventuellement en présence de germes de précipitation (F) (cristaux d'oxyde de zinc) pour former de l'oxyde de zinc dans une solution basique appauvrie en zinc.

Avant de chauffer la solution sursaturée en zinc (i), il est possible de réaliser une étape de purification des métaux qui sont plus nobles que le zinc (par exemple, Ag, Pb, Cu...). Ainsi, une cémentation (4) sur une poudre métallique (D), comme une poudre de zinc métal (D), est réalisée. Après une étape de séparation (5) solide/liquide, on récupère la solution sursaturée en zinc purifiée (6) pour réaliser l'étape de chauffage (7) susvisée.

Après le chauffage (7) et ajout de germes de précipitation, une séparation (8) solide/liquide a lieu et permet de récupérer l'oxyde de zinc (G). La solution basique appauvrie en zinc (9) est éventuellement purifiée (10) par ajout d'un composé calcique (H), comme la chaux (H), pour extraire les impuretés, à condition que l'ajout de chaux à l'étape de lixiviation (1) n'ait pas lieu. Suite à la séparation (11) des impuretés solides (I), la solution appauvrie en zinc (12) purifiée est récupérée et éventuellement recyclée dans la première étape de lixiviation (1).

La figure 2 est un exemple de réalisation lié à la deuxième variante du procédé selon la présente invention – présence de zincate de calcium.

Une matière (A) contenant du zinc est amenée pour réaliser une lixiviation (1) en milieu basique alcalin (solution aqueuse de NaOH) ce qui permet de former une solution riche en zinc (ii) en présence d'un résidu solide. Une séparation (2) solide/liquide est opérée pour retirer le résidu solide (B) et ainsi conserver la solution riche en zinc (3). Ensuite, un composé calcique (C) (de la chaux) est ajouté à la solution riche en zinc

ce qui conduit à la formation d'une pulpe qui comprend du zincate de calcium (4) sous forme de précipité et une solution basique appauvrie en zinc. L'ajout du composé calcique (C) est de préférence réalisé à froid ou à une température inférieure à 70 °C. Une séparation (5) d'au moins une

5 partie de la solution basique appauvrie en zinc (D) a lieu, et permet un recyclage de celle-ci à l'étape de lixiviation (1). La pulpe de zincate de calcium (6) est quant à elle chauffée à une température supérieure à 70°C (7) pour former une solution sursaturée en zinc (iii) et une matière solide. Une séparation (8) solide/liquide de la matière solide (E) est réalisée

10 ce qui permet d'extraire le composé calcique (chaux insoluble) qui peut avantageusement être recyclé à l'étape d'ajout dudit composé comme illustré à la figure 2. Le chauffage (10) de la solution sursaturée en zinc (9) après l'étape de séparation (8) permet de précipiter un oxyde de zinc dans une solution appauvrie en zinc. Il est également avantageux

15 d'ajouter à cette étape des germes de précipitation (F) (cristaux d'oxyde de zinc). Puis, une séparation (11) de l'oxyde de zinc (G) formé est collecté et la solution basique appauvrie en zinc (H) est éventuellement recyclée à l'étape de chauffage (7). Une partie de cette solution basique appauvrie en zinc peut avantageusement être ré-introduite à la première

20 étape du procédé (1).

La figure 3 illustre un procédé de lixiviation que l'on nomme « à contre-courant » et dont l'étape de lixiviation est réalisée en 2 étapes. Ainsi, la matière contenant du zinc (A) est fournie à l'étape de première lixiviation (1) en milieu basique alcalin (solution aqueuse de NaOH). Cela

25 permet la formation d'un résidu solide appauvri en zinc et d'une solution partiellement enrichie en zinc. Ensuite, une première séparation (2) du résidu solide (C) de lixiviation est réalisée pour conserver la solution partiellement enrichie en zinc (3). S'ensuit une deuxième lixiviation par la solution partiellement enrichie en zinc avec formation d'une solution

30 enrichie en zinc en présence d'une matière solide. La solution enrichie en

zinc (E) est séparée (5) et la matière solide est ré-approvisionnée à l'étape de première lixiviation (1). Avantageusement, de la matière contenant du zinc (éventuellement une matière riche en zinc) peut être ajoutée à la deuxième lixiviation (4). Enfin, de préférence, la solution basique (B) appauvrie en zinc générée lors d'une étape de précipitation d'oxyde de zinc peut aussi être recyclée à la première lixiviation (1).

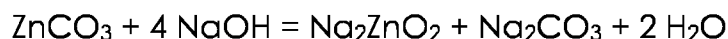
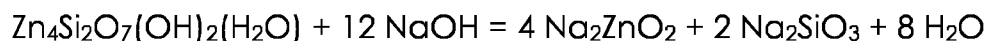
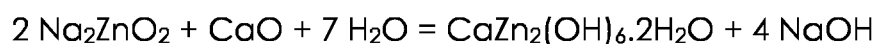
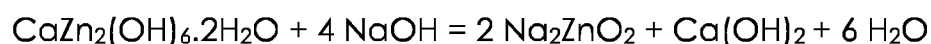
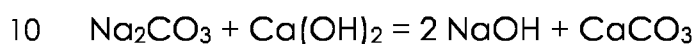
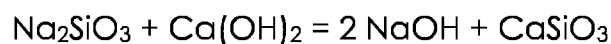
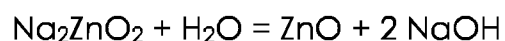
Les figures ci-avant décrivent les étapes générales des variantes du procédé selon l'invention.

Toutes les caractéristiques du durée et de température citée préalablement s'appliquent également et de manière spécifique aux étapes décrites pour ces 3 figures.

Selon l'invention, la matière qui contient du zinc sous forme oxydée est préférentiellement toute matière première ou secondaire contenant du zinc lixiviable dans une solution de soude caustique. Cette matière première peut inclure au moins un minerai dit oxydé qui contient du zinc sous forme de smithsonite, hémimorphite, hydrozincite, willémité. La matière secondaire peut être issue de la métallurgie du plomb (scories), de poussières issues du recyclage des ferrailles (EAFD), etc....

La matière première utilisée dans le procédé selon l'invention peut avantageusement être choisie (sans s'en limiter) dans le groupe comprenant l'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), l'oxyde de zinc (ZnO), la Smithsonite (ZnCO_3), l'hémimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$), l'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), la willémité (Zn_2SiO_4) et la ghanite (ZnAl_2O_4).

Dans le cadre de la présente invention, plusieurs réactions chimiques peuvent avoir lieu et sont énumérées ci-dessous. Il est évident que la personne du métier pourra adapter les réactions en fonction de la matière première utilisée.

Lixiviation de la smithsonite**Lixiviation de l'hémimorphite****5 Précipitation du zincate de calcium****Redissolution du zincate de calcium****Précipitation du carbonate par la chaux****Précipitation de la silice par la chaux****Précipitation de l'oxyde de zinc**

- 15 Les exemples 1 et 2 présentent des essais de lixiviation d'un minerai oxydé dans le but de produire une solution basique sursaturée en zinc.

L'exemple 3 se réfère à la précipitation d'oxyde de zinc à partir d'une solution basique sursaturée.

- 20 Les exemples 4 et 5 illustrent les résultats d'essais de lixiviation d'une scorie de plomb par une solution basique non saturée en zinc.

L'exemple 6 présente la précipitation de zincate de calcium par ajout de chaux à la solution de lixiviation de l'exemple 5.

L'exemple 7 se rapporte à la production d'une solution sursaturée en zinc par lixiviation de zincate de calcium.

EXEMPLE 1

Un échantillon de minerai oxydé de zinc contenant 14.7% de zinc, essentiellement sous forme de smithsonite, 25.0% de fer, 5.6% de calcium et 4.8% de silicium a été broyé à une granulométrie inférieure à 80 µm. 300 g de ce minerai broyé ont ensuite été lixiviés dans 2 litres d'une solution contenant 175 g/L de NaOH, 65 g/L de Na₂CO₃ et 10 g/L de Zn ajouté sous forme de ZnO. La pulpe a été portée à 70°C et 30 g de chaux (CaO) finement broyée ont été introduits dans la pulpe en début de lixiviation. La pulpe a été agitée continuellement pendant 2 heures avant d'être filtrée sur Buchner. Le filtrat a été séparé et les concentrations en zinc et en silicium ont été déterminées par spectrométrie. Le gâteau de filtration a été lavé avec 250 mL d'eau, séché et sa teneur en zinc a été déterminée par spectrométrie après digestion dans l'acide. Les résultats de l'essai sont repris dans le tableau n°1 ci-dessous.

Tableau n°1 : Conditions et résultats de l'essai de lixiviation n°1

Masse de minerai broyé (g)	300
Ajout de CaO (g)	30
Volume de solution d'attaque (mL)	2000
Composition de la solution d'attaque	
NaOH (g/L)	175
Na ₂ CO ₃ (g/L)	65
Zn (g/L)	10
Température (°C)	70
Durée de lixiviation (min)	120
Masse de résidu sec (g)	285
Teneur en Zn du résidu (%)	3.6
Volume de filtrat (mL)	1780
Teneur en Zn du filtrat (g/L)	28.5
Teneur en Si du filtrat (g/L)	0.85
Rendement de lixiviation du zinc (%)	77

Le filtrat de lixiviation contenait 28.5 g/L de zinc et 0.85 g/L de silicium alors que le résidu appauvri ne contenait plus que 3.6% de zinc. Le rendement de lixiviation du zinc a atteint 77%. Le filtrat est légèrement sursaturé en zinc.

EXEMPLE 2

150 g du même minerai oxydé frais que celui de l'exemple 1 et broyé à une granulométrie inférieure à 80 µm ont été lixiviés dans 1 litre du filtrat de l'essai de lixiviation de l'exemple 1. La pulpe a été portée à 50°C et agitée pendant 30 minutes avant d'être filtrée sur Buchner. Le filtrat a été séparé et les concentrations en zinc et en silicium ont été déterminées par spectrométrie. Le gâteau de filtration a été lavé avec 125 mL d'eau, séché et sa teneur en zinc a été déterminée par spectrométrie après digestion dans l'acide. Les résultats de l'essai sont repris dans le tableau n°2 ci-dessous.

Le filtrat de lixiviation contenait 41.3 g/L de zinc et 1.51 g/L de silicium alors que le résidu appauvri contenait 7.8% de zinc. Le rendement de lixiviation du zinc a atteint 55%. Ce rendement est inférieur à celui de l'exemple 1 mais le filtrat est ici fortement sursaturé en zinc.

- 5 Dans une seconde étape et afin d'illustrer un schéma de lixiviation à contre-courant, 121 g du résidu de lixiviation ont été relixiviés dans 840 millilitres d'un filtrat de précipitation d'oxyde de zinc d'une solution sursaturée. 15 g de chaux ont été ajoutés à la pulpe, puis elle a été portée à 80°C et agitée pendant 2 heures avant d'être filtrée sur
- 10 Buchner. Le filtrat a été séparé et les concentrations en zinc et en silicium ont été déterminées par spectrométrie. Le gâteau de filtration a été lavé avec 120 mL d'eau, séché et sa teneur en zinc a été déterminée par spectrométrie après digestion dans l'acide. Les résultats de l'essai sont aussi repris dans le tableau n°2 ci-dessous.

- 15 **Tableau n°2** : Conditions et résultats des essais de lixiviation de l'exemple2

Etape de lixiviation	1	2
Masse de minerai broyé (g)	150	
Masse de résidu (g)		121
Ajout de CaO (g)	0	15
Volume de solution d'attaque (mL)	1000	840
Composition de la solution d'attaque		
NaOH (g/L)	171	154
Na ₂ CO ₃ (g/L)	69	90
Zn (g/L)	28.5	20.8
Si (g/L)	0.85	n.a.
Température (°C)	50	80
Durée de lixiviation (min)	30	120
Masse de résidu sec (g)	126	140
Teneur en Zn du résidu (%)	7.8	3.7
Volume de filtrat (mL)	920	760
Teneur en Zn du filtrat (g/L)	41.3	26.7
Teneur en Si du filtrat (g/L)	1.51	0.75
Rendement de lixiviation (%)	55	46

Le filtrat de la deuxième étape de lixiviation contenait 26.7 g/L de zinc et 0.75 g/L de silicium alors que le résidu ne contenait plus que 3.7% de zinc. Le rendement de lixiviation du zinc a atteint 46%. Une analyse de carbone du filtrat a montré qu'au cours de la lixiviation, la teneur en carbonates de la solution avait diminué, passant de 37 g/L de CO_2 à 29 g/L grâce à l'ajout de chaux. Le rendement global en zinc de la lixiviation du minerai après les deux étapes était de 76%. La lixiviation en deux étapes à contre-courant permet d'obtenir une solution riche en zinc (41.3 g/L).

10

EXEMPLE 3

15

20

90 g d'oxyde de zinc pur ont été introduits comme germes de précipitation dans 900 mL d'un filtrat de lixiviation fortement sursaturé en zinc provenant de la lixiviation d'un minerai oxydé contenant 22.2% de zinc. La pulpe a été portée à ébullition dans un ballon et maintenue sous agitation. Les vapeurs émises étaient condensées dans une colonne refroidie à l'eau et retournées dans le ballon de manière à minimiser les pertes en liquide. Après 8 heures d'ébullition, la pulpe a été filtrée sur Buchner. Le filtrat a été séparé et la concentration en zinc a été déterminée par spectrométrie. Le gâteau de filtration a été lavé avec 100 mL d'eau et séché. Les résultats de l'essai sont repris dans le tableau n°3 ci-dessous.

25

Tableau n°3 :

Conditions et résultats de l'essai de précipitation d'oxyde de zinc

Volume initial de solution (mL)	900
Teneur initiale en Zn (g/L)	40.4
Teneur initiale en Si (g/L)	0.08
Ajout de germes (g de ZnO)	90.0
Température (°C)	105
Durée (h)	8
Masse de solide sec récupéré (g)	111.6
Volume de filtrat (mL)	860
Teneur en Zn du filtrat (g/L)	20.8

- Le filtrat ne contenait plus que 20.8 g/L de zinc. 111.6 g de
- 5 solide sec ont été récupérés. Une analyse par rayons X a montré que le solide était constitué d'oxyde de zinc exclusivement.

EXEMPLES 4 et 5

- Un échantillon de scories de four à plomb contenant 9.4% de zinc, 17.4% de fer et 13.6% de silicium a été broyé à une granulométrie inférieure à
- 10 80 µm. 200 g de scories broyées ont été ensuite lixiviées dans 1 litre d'une solution contenant 175 g/L de NaOH, 65 g/L de Na₂CO₃ et 10 g/L de Zn ajouté sous forme de ZnO (exemple 4). La pulpe a été portée à 90°C et agitée continuellement pendant 4 heures avant d'être filtrée sur Buchner. Le filtrat a été séparé et les concentrations en zinc et en silicium ont été
- 15 déterminées par spectrométrie. Le gâteau de filtration a été lavé avec 250 mL d'eau, séché et sa teneur en zinc a été déterminée par spectrométrie après fusion alcaline et digestion dans l'acide.

- L'essai a été répété mais cette fois en portant la pulpe à une température de 200°C (exemple 5) dans un réacteur sous pression. Avant
- 20 la filtration, la pulpe a été refroidie à environ 90°C grâce à un serpentin

refroidi à l'eau. Les résultats des deux essais sont repris dans le tableau n°5 ci-dessous.

Tableau n°4 :

Conditions et résultats des essais de lixiviation des exemples 4 et 5

	Exemple 4	Exemple 5
Masse de scories broyées (g)	200	200
Volume de solution d'attaque (mL)	1000	1000
Composition de la solution d'attaque		
NaOH (g/L)	175	175
Na ₂ CO ₃ (g/L)	65	65
Zn (g/L)	10	10
Température (°C)	90	200
Durée de lixiviation (min)	240	240
Masse de résidu sec (g)	216	204
Teneur en Zn du résidu (%)	4.1	3.0
Volume de filtrat (mL)	850	870
Teneur en Zn du filtrat (g/L)	20.7	23.5
Teneur en Si du filtrat (g/L)	0.69	0.76
Rendement de lixiviation (%)	53	68

5

Le rendement en zinc a atteint 68% à 200°C alors qu'il n'était que de 53% à 90°C. Les filtrats contiennent respectivement 20.7 g/L et 23.5 g/L de zinc. Ils ne sont pas saturés en zinc.

EXEMPLE 6

- 10 4.6 g de chaux (CaO) finement broyée ont été ajoutés à 800 mL du filtrat de l'essai de lixiviation de l'exemple 5. La pulpe a ensuite été agitée à température ambiante pendant 6 heures, avec un agitateur à haut cisaillement, avant d'être filtrée sur Buchner. Le filtrat a été séparé et la concentration en zinc a été déterminée par spectrométrie. Le gâteau de
- 15 filtration a été lavé avec 50 mL d'eau, séché et sa teneur en zinc a été

déterminée par spectrométrie après digestion dans l'acide. Les résultats de l'essai sont repris dans le tableau n°5 ci-dessous.

Tableau n°5 :

Conditions et résultats de l'essai de précipitation de zincate de calcium

Volume initial de solution (mL)	800
Teneur initiale en Zn (g/L)	23.5
Ajout de CaO (g)	4.6
Température (°C)	ambiante
Durée (h)	8
Masse de solide sec récupéré (g)	30.3
Volume de filtrat (mL)	780
Teneur en Zn du filtrat (g/L)	12.4
Teneur en Zn du solide (%)	39.9

5

30.3 g de solide sec contenant 39.9% de zinc ont été récupérés. Une analyse par rayons X a montré que le solide était constitué de zincate de calcium hydraté. Le filtrat ne contenait plus que 12.4 g/L de zinc, ce qui est nettement inférieur à la solubilité de l'oxyde de zinc en l'absence de chaux.

10

EXEMPLE 7

25 g de zincate de calcium hydraté provenant de l'essai de l'exemple 6 ont été mis en suspension dans 500 mL d'une solution contenant 175 g/L de NaOH et 65 g/L de Na₂CO₃. La pulpe a été portée à 90°C et maintenue sous agitation pendant 2 heures avant d'être filtrée sur Buchner. Le filtrat a été séparé et la concentration en zinc a été déterminée par spectrométrie. Le gâteau de filtration a été lavé avec 20 mL d'eau, séché et sa teneur en zinc a été déterminée par spectrométrie après digestion dans l'acide.

15

20

5.7 g de solide sec ont été récupérés. Le solide était constitué presque'exclusivement de chaux et ne contenait plus que 2% de zinc,

témoignant d'un rendement de lixiviation du zinc supérieur à 98%. La teneur en zinc du filtrat était de 36.8 g/L, ce qui largement plus élevé que la concentration de saturation du zinc dans cette solution.

Dans le cadre de la présente invention, tout article singulier
5 comme par exemple , « un », « une », « le », « la », « de », « du » peut être remplacé par un article qui désigne un pluriel comme par exemple «au moins 2 », « au moins 3 », « plusieurs », « les » etc.

Le mot « comprendre », « contient » ou tout terme équivalent ou dérivés peut être remplacé par « constitué de » afin de définir une liste
10 ou des possibilité de sélection exclusive afin de ne pas englober d'autres éléments non-cités dans l'expression utilisée.

Il est bien entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisations décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre des
15 revendications annexées.

REVENDECATIONS

1. Procédé de récupération de zinc qui comprend les étapes suivantes :

- 5 - Approvisionnement d'une matière qui contient du zinc sous forme oxydée,
- Lixiviation de la matière en milieu basique alcalin avec formation d'un résidu solide et d'une solution sursaturée en zinc (i) ou d'une solution riche en zinc (ii),
- 10 - Séparation (A') du résidu solide de lixiviation de la solution sursaturée en zinc (i) ou de la solution riche en zinc (ii),
- Éventuellement :
 - 15 • addition d'un composé calcique à ladite solution riche en zinc (ii) ou à la solution sursaturée en zinc (i) pour précipiter une pulpe de zincate qui contient du zincate de calcium solide et une solution basique appauvrie en zinc,
 - séparation (B') d'au moins une partie de la solution basique appauvrie en zinc de la pulpe de zincate de calcium,
 - chauffage de ladite pulpe de zincate de calcium constituée de zincate de calcium solide et du reste de la solution
 - 20 basique appauvrie en zinc avec formation d'une solution sursaturée en zinc (iii) et d'une matière solide,
 - séparation (C') de la matière solide obtenue après l'étape de chauffage pour conserver la solution sursaturée en zinc (iii) et éventuellement recyclage de cette matière solide
 - 25 à l'étape d'addition d'un composé calcique,
- Chauffage de ladite solution sursaturée en zinc (i) obtenue après ladite séparation (A') ou de la solution sursaturée en zinc (iii) éventuellement obtenue après l'étape de séparation (C') de ladite

matière solide pour précipiter un oxyde de zinc dans une solution BE2023/5221
appauvrie en zinc,

- Séparation (D') de l'oxyde de zinc formé lors du chauffage de la solution sursaturée en zinc (ii) ou (iii),

- 5 - Eventuellement, recyclage d'au moins une partie de ladite solution (basique) appauvrie en zinc formée lors d'au moins une des étapes du procédé en l'ajoutant à l'étape de lixiviation en milieu basique ou à ladite pulpe de zincate avant chauffage et sursaturation en zinc.

- 10 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'addition du composé calcique à ladite solution riche en zinc (ii) ou à ladite solution sursaturée en zinc (i) pour précipiter du zincate de calcium est réalisée en appliquant une température inférieure à 70 °C, de préférence inférieure à 50 °C, plus préférentiellement inférieure à 30 °C,
15 avantageusement entre 0 et 70 °C.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de chauffage de ladite solution sursaturée en zinc (i) obtenue après ladite séparation (A') ou de la solution sursaturée en zinc (iii) éventuellement obtenue après l'étape de
20 séparation (C') de ladite matière solide pour précipiter un oxyde de zinc dans une solution appauvrie en zinc est réalisée en présence d'oxyde de zinc, servant de germes de précipitation.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'étape de chauffage de ladite solution sursaturée en zinc (i) obtenue après ladite
25 séparation (A') ou de la solution sursaturée en zinc (iii) éventuellement obtenue après l'étape de séparation (C') de ladite matière solide pour précipiter un oxyde de zinc dans une solution appauvrie en zinc est réalisée à une température supérieure à 70 °C, de préférence supérieure à 90 °C, éventuellement durant une période de temps d'au moins une
30 heure.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, lors de l'étape de lixiviation, une addition d'un composé calcique et/ou magnésien dans une quantité stœchiométrique est réalisée pour précipiter des impuretés choisies dans le groupe

5 comprenant la silice, l'alumine ou le carbonate.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de lixiviation est réalisée à une température inférieure à 90 °C, de préférence inférieure à 70 °C, éventuellement durant une période de temps inférieure à 2 heures.

10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape de lixiviation est réalisée à une température supérieure à 50 °C, éventuellement durant une période de temps inférieure à 4 heures.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel un composé calcique et/ou magnésien est ajouté à la solution sursaturée en zinc (i) obtenue après ladite séparation dudit résidu solide, de préférence avant formation d'oxyde de zinc.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de lixiviation est réalisée en plusieurs étapes, de préférence en deux étapes, comprenant les étapes suivantes :

- Une première lixiviation de la matière en milieu basique alcalin avec obtention d'un résidu solide appauvri en zinc et d'une solution partiellement enrichie en zinc,
- Une première séparation du résidu solide de lixiviation,
- 25 - Une deuxième lixiviation par la solution partiellement enrichie en zinc avec formation d'une solution enrichie en zinc, ou d'une solution sursaturée en zinc, et d'une matière solide,
- Une deuxième séparation de la matière solide générée lors de la deuxième lixiviation et récupération de la solution sursaturée en zinc
- 30 (i) ou de la solution riche en zinc (ii),

- Eventuellement, recyclage de la matière solide récupérée après ladite deuxième séparation à la première lixiviation. BE2023/5221

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel un ajout d'un composé calcique est réalisé lors de la première lixiviation.

5 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel ladite première lixiviation est réalisée à une température supérieure ou égale à 60°C, de préférence supérieure ou égale à 70 °C.

10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans lequel la deuxième lixiviation est réalisée à une température inférieure à 70 °C, de préférence inférieure à 60 °C

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé calcique et/ou magnésien est choisi dans le groupe comprenant la chaux, la dolomie calcinée et la magnésie.

15 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution appauvrie en zinc générée dans le procédé est purifiée des impuretés métalliques plus nobles que le zinc par cémentation sur une poudre métallique, de préférence une poudre de zinc métal, de préférence avant l'étape éventuelle de recyclage susvisée.

20 25 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution sursaturée en zinc (i) (iii) ou la solution riche en zinc (ii) générée dans le procédé est purifiée des impuretés métalliques plus nobles que le zinc par cémentation sur une poudre métallique, de préférence une poudre de zinc métal.

Figure 2

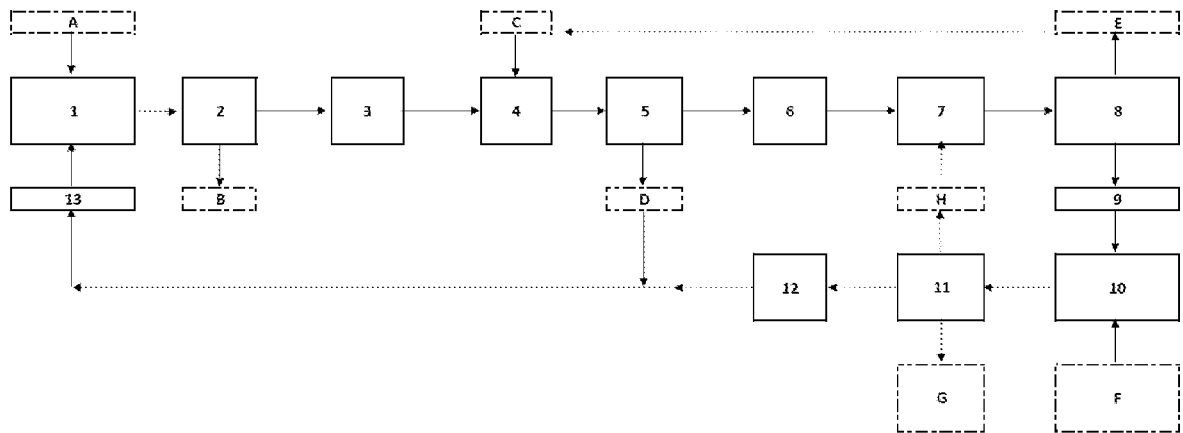
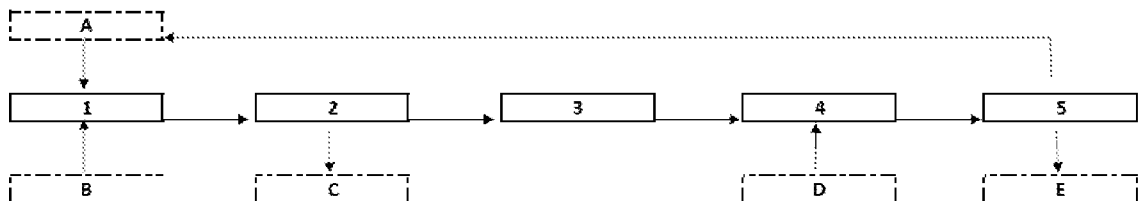


Figure 3



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ÉTABLI EN VERTU DE L'ARTICLE XI.23., §10 DU CODE DE DROIT ÉCONOMIQUE BELGE

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE PAT-20464-BE00
Demande nationale belge n° 202305221	Date du dépôt 22-03-2023
	Date de priorité revendiquée
Déposant (Nom) BELZINC	
Date de la requête d'une recherche de type international 01-04-2023	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN83597
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 Voir rapport de recherche	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	Voir rapport de recherche
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. ☐ IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. ☐ ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE À L'ÉTENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 202305221

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C22B7/00 C22B19/20 C22B19/34 C01G9/02 C22B3/04 C22B3/00 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 C01G		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2020/019834 A1 (CHONGQING DONGQUN TECH CO LTD [CN]) 30 janvier 2020 (2020-01-30) * revendication 1 à 14; exemple 1 à 7 * -----	1-15
A	WO 2013/036268 A1 (CANADUS CHEMICAL LLC [US]; LAURIN MICHEL [CA]; PASPEK STEPHEN C [US]) 14 mars 2013 (2013-03-14) * le document en entier * -----	1-15
A	BE 1 015 805 A3 (ZINCOX RESOURCES PLC [GB]) 6 septembre 2005 (2005-09-06) * le document en entier * -----	1-15
A	WO 2020/019854 A1 (CHONGQING DONGQUN TECH CO LTD [CN]) 30 janvier 2020 (2020-01-30) * le document en entier * -----	1-15
	-/-	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée 7 octobre 2023		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 Martinez Miró, M

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 483 017 A1 (FERLAY OLIVIER [FR]; FERLAY NATHALIE [FR]) 29 avril 1992 (1992-04-29) * le document en entier * -----	1-15
A	US 3 849 121 A (BURROWS W) 19 novembre 1974 (1974-11-19) * le document en entier * -----	1-15
A	WO 94/08057 A1 (METALS RECYCLING TECH [US]) 14 avril 1994 (1994-04-14) * le document en entier * -----	1-15
A	JHA M K ET AL: "Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes", RESOURCES, CONSERVATION AND RECYCLING, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 33, no. 1, 1 août 2001 (2001-08-01), pages 1-22, XP004246483, ISSN: 0921-3449, DOI: 10.1016/S0921-3449(00)00095-1 * le document en entier * -----	1-15
A	CN 115 478 172 A (YUNNAN JINDING ZINC IND CO LTD) 16 décembre 2022 (2022-12-16) * le document en entier * -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 202305221

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2020019834	A1	30-01-2020	CN 110972482 A
			WO 2020019834 A1
			07-04-2020
			30-01-2020
WO 2013036268	A1	14-03-2013	AR 087637 A1
			09-04-2014
			AU 2011376315 A1
			06-03-2014
			BR 112014004299 A2
			28-03-2017
			CA 2847833 A1
			14-03-2013
			CL 2014000545 A1
			14-11-2014
			CN 103781923 A
			07-05-2014
			CN 106947872 A
			14-07-2017
			EP 2753721 A1
			16-07-2014
			ES 2565492 T3
			05-04-2016
			JP 5893145 B2
			23-03-2016
			JP 2014526614 A
			06-10-2014
			KR 20140069116 A
			09-06-2014
			MX 339319 B
			20-05-2016
			RU 2014108468 A
			20-10-2015
			US 2013064743 A1
			14-03-2013
			WO 2013036268 A1
			14-03-2013
			ZA 201401490 B
			23-12-2014
BE 1015805	A3	06-09-2005	AUCUN
WO 2020019854	A1	30-01-2020	CN 110972479 A
			07-04-2020
			WO 2020019854 A1
			30-01-2020
EP 0483017	A1	29-04-1992	DE 69106836 T2
			21-09-1995
			DK 0483017 T3
			19-06-1995
			EP 0483017 A1
			29-04-1992
			ES 2069853 T3
			16-05-1995
			FR 2668499 A1
			30-04-1992
US 3849121	A	19-11-1974	AUCUN
WO 9408057	A1	14-04-1994	AU 4853593 A
			26-04-1994
			WO 9408057 A1
			14-04-1994
CN 115478172	A	16-12-2022	AUCUN



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN83597	Date du dépôt(jour/mois/année) 22.03.2023	Date de priorité (jour/mois/année)	Demande n° BE202305221
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C22B7/00 C22B19/20 C22B19/34 C01G9/02 C22B3/04 C22B3/00			
Déposant BELZINC			

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 couverture) (Juillet 2022)	Examineur Martinez Miró, M
--	-------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE202305221

Cadre n° I 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, la présente opinion a été effectuée sur la base d'un listage des séquences
 - a. ☐ faisant partie de la demande telle que déposée.
 - b. ☐ remis postérieurement à la date du dépôt aux fins de la recherche,
☐ accompagné d'une déclaration selon laquelle le listage des séquences ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée.
3. ☐ En ce qui concerne la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande, la présente opinion a été effectuée dans la mesure où une opinion valable pouvait être formulée en l'absence d'un listage des séquences conforme à la norme ST.26 de l'OMPI.
4. Commentaires complémentaires :

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	2, 5-8, 11, 12, 14, 15
	Non :	Revendications	1, 3, 4, 9, 10, 13
Activité inventive	Oui :	Revendications	
	Non :	Revendications	1-15
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-15
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

1 **Ad point 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

Il est fait référence aux documents suivants :

- D1 WO 2020/019834 A1 (CHONGQING DONGQUN TECH CO LTD [CN]) 30 janvier 2020 (2020-01-30)
- D2 WO 2013/036268 A1 (CANADUS CHEMICAL LLC [US]; LAURIN MICHEL [CA]; PASPEK STEPHEN C [US]) 14 mars 2013 (2013-03-14)

1.1 **Nouveauté et activité inventive**

La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1, 3, 4, 9, 10 et 13 n'est pas nouveau. L'objet des revendications 2, 5 à 8, 11, 12, 14 et 15.

1.1.1 **Revendication indépendante 1:**

Il est à noter que, du fait du choix actuel des mots de la revendication (terme "éventuellement"), les caractéristiques suivantes sont considérées comme optionnelles:

- Éventuellement :
 - addition d'un composé calcique à ladite solution riche en zinc (ii) ou à la solution sursaturée en zinc (i) pour précipiter une pulpe de zincate qui contient du zincate de calcium solide et une solution basique appauvrie en zinc,
 - séparation (B') d'au moins une partie de la solution basique appauvrie en zinc de la pulpe de zincate de calcium,
 - chauffage de ladite pulpe de zincate de calcium constituée de zincate de calcium solide et du reste de la solution basique appauvrie en zinc avec formation d'une solution sursaturée en zinc (iii) et d'une matière solide,
 - séparation (C') de la matière solide obtenue après l'étape de chauffage pour conserver la solution sursaturée en zinc (iii) et éventuellement recyclage de cette matière solide à l'étape d'addition d'un composé calcique,
- Eventuellement, recyclage d'au moins une partie de ladite solution (basique) appauvrie en zinc formée lors d'au moins une des étapes du procédé en l'ajoutant à l'étape de lixiviation en milieu basique ou à ladite pulpe de zincate avant chauffage et sursaturation en zinc.

D1 est considéré comme l'art antérieur le plus proche pour le sujet de la revendication 1 et divulgue :

Procédé de récupération de zinc qui comprend les étapes suivantes:

- Approvisionnement d'une matière qui contient du zinc sous forme oxydée,
- Lixiviation de la matière en milieu basique alcalin avec formation d'un résidu solide et d'une solution sursaturée en zinc (i) ou d'une solution riche en zinc (ii),
- Séparation (A') du résidu solide de lixiviation de la solution sursaturée en zinc (i) ou de la solution riche en zinc (ii),
- Chauffage de ladite solution sursaturée en zinc (i) obtenue après ladite séparation (A') ou de la solution sursaturée en zinc (iii) éventuellement obtenue après l'étape de séparation (C') de ladite matière solide pour précipiter un oxyde de zinc dans une solution appauvrie en zinc,
- Séparation (D') de l'oxyde de zinc formé lors du chauffage de la solution sursaturée en zinc (i) ou (iii),

(D1, revendications 1 à 14 et exemples 1 à 7)

Par conséquent, le sujet de la revendication 1 n'est pas nouveau.

1.1.2 revendications dépendantes 2 à 15:

Les revendications dépendantes 2 à 15 ne contiennent pas de caractéristiques qui satisfassent aux exigences de nouveauté et/ou d'activité inventive en étant combinées aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes sont liées:

- Le choix des paramètres tels que la durée et la température de lixiviation entre dans la pratique habituelle suivie par l'homme du métier. Par conséquent, le sujet des revendications 2, 6, 7, 11 et 12 n'est pas inventif.
- Le sujet des revendication 3, 4, 9, 10 et 13 est anticipé par D1 et n'est donc pas nouveau (D1, revendication 1 et exemples 1 à 7).
- L'objet des revendications 5, 8, 14 et 15 se réfère à différentes configurations de procédé que l'homme du métier envisagerait, selon les circonstances, sans impliquer une étape inventive.

1.1.3 Pertinence de D2

D2 est considéré comme pertinent pour d'autres discussions sur les étapes inventives et divulgue un procédé pour traiter un déchet qui contient par exemple 65 % de Zn en l'attaquant avec une solution de NaOH. La majeure partie du déchet est dissoute dans la solution. La liqueur générée est ensuite séparée du déchet par filtration. Ce procédé prévoit l'ajout Zn sous forme de poudre à la liqueur afin de séparer le Pb, le Cu, le Sn et

le Cd de celle-ci. Ensuite, l'oxyde de Zn précipite suite à l'ajout de méthanol qui joue le rôle d'anti-solvant. Un inconvénient de ce procédé est l'utilisation d'un anti-solvant qui doit être distillé de la solution appauvrie en zinc pour pouvoir recycler le NaOH.

2 **Ad point VIII**

Certaines observations relatives à la demande

- 2.1 La revendication 1 ne satisfait pas à l'exigence de clarté, car l'objet de la protection demandée n'est pas clairement défini. La revendication tente de définir l'objet par le résultat recherché (*"pour précipiter une pulpe de zincate qui contient du zincate de calcium solide et une solution basique appauvrie en zinc", "pour conserver la solution sursaturée en zinc (iii) et éventuellement recyclage de cette matière solide à l'étape d'addition d'un composé calcique"* et *"pour précipiter un oxyde de zinc dans une solution appauvrie en zinc"*, ce qui revient simplement à énoncer le problème sous-jacent, sans indiquer les caractéristiques techniques nécessaires pour parvenir à ce résultat.