

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

(11) Nº de publication : **3 025 806**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)
(21) Nº d'enregistrement national : **14 58646**
(51) Int Cl⁸ : **C 22 B 7/00** (2014.01), **B 03 B 5/34**, **B 03 B 7/00**,
B 09 B 3/00

(12)

BREVET D'INVENTION

B1

(54) PROCÈDE DE TRAITEMENT ET D'EXTRACTION DE DECHETS ELECTRONIQUES EN VUE DE LA RECUPERATION DES CONSTITUANTS INCLUS DANS DE TEL DECHETS.

(22) Date de dépôt : 15.09.14.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 18.03.16 Bulletin 16/11.

(45) Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 06.09.19 Bulletin 19/36.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

(71) Demandeur(s) : *BIGARREN BIZI Société par actions simplifiée — FR.*

(72) Inventeur(s) : PEYS STEPHANE et O'SULLIVAN ASHLEY.

(73) Titulaire(s) : *BIGARREN BIZI Société par actions simplifiée.*

(74) Mandataire(s) : LE FORESTIER CONSEIL.



Domaine de l'invention

La présente invention concerne le traitement d'articles comprenant des matériaux plastiques et des métaux divers, et notamment des déchets dits électroniques, en vue de la récupération de matériaux composant ces derniers, et notamment les métaux utilisés dans la fabrication de tels déchets.

Ces déchets peuvent comprendre des cartes électroniques, des cartes à mémoire, des cartes à puce, et tout autre circuit article doté de composants électroniques discrets ou intégrés.

10

Etat de la technique

Ces déchets électroniques comportent essentiellement deux familles de matériaux, à savoir d'une part des matériaux polymères, et d'autre part des métaux, certains précieux et d'autres moins, et en particulier de l'argent, du cuivre, du fer, du plomb, de l'étain, de l'or, de l'argent, de l'aluminium, et du tantale.

La récupération de ces métaux est aujourd'hui un défi extrêmement important au regard des motivations écologiques visant à récupérer et recycler des déchets inutilisables ou détériorés, et de la rareté croissante de certains métaux.

Il y a donc un intérêt non seulement économique, mais écologique à traiter ces déchets pour en récupérer les matériaux susceptibles d'être réutilisés, et notamment les métaux.

Cependant, ce traitement se heurte à des difficultés importantes :

- 25 - la quantité de chacun des métaux à récupérer est relativement faible au regard du poids total ou du volume total de ces déchets ;
- ces mêmes déchets incluent des métaux différents qu'il est a priori difficile de séparer compte-tenu de leurs propriétés voisines notamment en termes de densités pour certains métaux ;
- 30 - la présence de matières polymères dans les déchets complique encore les traitements.

Ainsi, les techniques connues de récupération de métaux dans des déchets ne comprenant qu'un seul type de métal, notamment par affinage ou fusion, ne sont pas directement utilisables pour de telles applications.

On a donc déjà mis au point des procédés visant à récupérer 5 différents métaux contenus dans des déchets électroniques.

Dans un premier procédé connu, basé sur la pyrométallurgie, les déchets subissent séquentiellement :

- un traitement thermique pour homogénéiser la source de métal (grillage) et séparer les plastiques et les oxydes réfractaires ;
- 10 - une oxydation permettant la séparation ; et
- un affinage.

Un tel procédé est utilisé particulièrement pour récupérer le cuivre, le nickel ou le zinc.

Ce procédé connu présente toutefois des inconvénients, et en 15 particulier :

- le fait de brûler les matériaux plastiques et autres matériaux inflammables a des conséquences néfastes sur le plan écologique, notamment par l'émission de furanes et de dioxines ;
- il fait appel à un traitement chimique dont les conséquences 20 écologiques sont importantes ;
- il est gros consommateur d'énergie et nécessite des temps de traitement importants ;
- il est limité à la récupération de certains métaux, en excluant notamment, l'aluminium, le fer et le tantale.

25 On a déjà proposé également un procédé dit hydro-métallurgique basé sur l'utilisation d'un solvant, et notamment d'un acide ou d'un halogénure, suivi de procédés de séparation et purification tels que par précipitation des impuretés, extraction du solvant, adsorption et échange d'ions afin d'isoler et de concentrer les métaux.

30 Par exemple, l'oxydation des déchets électroniques par l'acide sulfurique permet la lixiviation du cuivre et de l'argent, tandis que la

cyanuration permet de récupérer de l'or, de l'argent, du palladium et une faible quantité de cuivre.

On recourt au procédé hydrométallurgique en particulier pour l'aluminium, le zinc et le cuivre, mais aussi pour le nickel, le chrome et le manganèse.

Ce procédé connu utilise toutefois des quantités importantes d'acide, ce qui est un fort handicap sur le plan écologique et de la sécurité.

On a encore proposé de façon connue des procédés biotechnologiques faisant appel à des bactéries ou des champignons.

Cependant, ces procédés sont encore en phase expérimentale et n'ont pas encore prouvé leur efficacité, et notamment au regard des critères économiques et écologiques.

Faute de solutions industrielles satisfaisantes, il existe encore de nombreuses régions du monde où les déchets électroniques sont simplement brûlés, pour tenter de récupérer une petite partie des métaux. Ces procédés sont toutefois un désastre sur le plan écologique et de la santé, et ne permettent au final qu'une récupération infime de matériaux.

Résumé de l'invention

La présente invention vise à pallier tout ou partie des inconvénients de l'état de l'art et à proposer un procédé qui permette de récupérer différents métaux inclus dans la composition de déchets dits électroniques, avec un degré de pureté satisfaisant, tout en ne nécessitant ni apport de chaleur, ni réactifs, et en ne provoquant pas de rejets indésirables. Elle est basée sur la découverte du fait qu'en effectuant une fragmentation de ces déchets avec une certaines finesse, permettant d'individualiser les constituants des déchets, et en véhiculant ces fragments dans un milieu liquide, il était possible de leur appliquer des traitements mécaniques de séparation extrêmement efficaces, sans recours à des réactifs, sans rejets indésirables et avec une consommation énergétique limitée.

On propose ainsi un procédé de traitement de déchets électroniques en vue de la récupération de métaux inclus dans de tels déchets, caractérisé en ce qu'il comprend la succession des étapes suivantes :

- broyage des déchets avec une taille de particules propre à individualiser les différents constituants métalliques des déchets,
- 5 - mélange des déchets broyés avec un liquide pour former une suspension,
- hydrocyclonage de la suspension pour séparer les particules de densités les plus élevées, contenant la majorité des métaux, des particules de densités les plus faibles,
- 10 - séparation densimétrique des métaux les uns des autres.

Certaines caractéristiques avantageuses mais facultatives de ce procédé, prises individuellement ou en toutes combinaison que l'homme du métier identifiera comme techniquement compatibles, sont les suivantes :

- 15 * la taille moyenne des particules après l'étape de broyage est comprise entre environ 20 et 100 µm, et de préférence voisine de 50 µm.
- * la proportion de solide dans la suspension est comprise entre environ 5 et 30% en poids, de préférence entre 8 % et 15 % en poids.
- 20 * le liquide est de l'eau, la suspension contenant en outre un agent mouillant, de préférence non-ionique.
- * l'étape de séparation densimétrique est mise en œuvre par une ou plusieurs machines de séparation choisies dans un groupe comprenant les séparateurs gravimétriques centrifuges, les tables densimétriques, les séparateurs du type à flottation, les concentrateurs spiraux et des séparateurs multigravitaires à tambour.
- 25 * le procédé comprend un ensemble de machines de séparation reliées en cascade et ajustées sur des gammes de densités différentes.
- * le procédé comprend, avant l'étape de séparation densimétrique, une étape de séparation magnétique.
- 30 * le procédé en outre une étape de conditionnement final comprenant une élimination du liquide et une mise en pastilles des métaux séparés.

Brève description des dessins

L'invention sera mieux comprise à la lumière de la description qui va suivre de formes de réalisation préférées de celle-ci, donnée à titre 5 d'exemple non limitatif et faite en référence aux dessins annexés, sur lesquels la figure unique est un schéma-bloc des différentes étapes du procédé de l'invention.

Description détaillée de formes de réalisation préférées

10 En référence au dessin, on va décrire ci-dessous les différentes étapes du procédé de l'invention et des moyens pour la mise en œuvre de ces étapes. .

Le procédé comprend les étapes suivantes.

15 Etape 1 : micronisation

Cette étape comprend un broyage des déchets électroniques (cartes entières, carte à puce, etc.) jusqu'à l'obtention d'une poudre de particules d'une taille moyenne comprise de préférence entre 20 et 100 µm, et plus préférentiellement voisine de 50 µm ; ce broyage peut être effectué en une 20 ou plusieurs étapes selon la nature des déchets et leur composition attendue avec éventuellement retour vers le broyage des particules trop grossières issues d'un tri granulométrique aval.

Différents fournisseurs commercialisent des machines basées sur différentes technologies de broyage (à billes, à attrition, à couteaux, etc.) et 25 qui sont capables de réaliser ce broyage, et notamment la société Poittemill, Béthune, France, la société Manfredini & Schianti, Sasuollo, Italie, la société Atritor, Coventry, Royaume-Uni, la société Pulveris, Aniche, France, ou encore la société Hosokawa Alpine, Augsburg, Allemagne.

Il est à observer ici qu'un broyage avec une telle taille de particules 30 permet de s'assurer que les différents constituants des produits électroniques traités sont suffisamment bien individualisés pour pouvoir

garantir la bonne qualité des étapes de séparation ultérieures, telles qu'on va les décrire.

Etape 2 : mise en suspension aqueuse

5 Les particules micronisées à l'étape 1 sont introduites dans un milieu aqueux, de préférence de l'eau, dans une proportion d'environ 8 à 15 % en poids de matières solides ; cette mise en suspension peut être réalisée par agitation dans une cuve ; si nécessaire, un agent mouillant tel qu'un tensioactif, de préférence non-ionique et non moussant, est incorporé au 10 milieu aqueux pour faciliter la mise en suspension.

Ce milieu liquide demeure le véhicule des particules micronisées pendant toutes les étapes ultérieures, et sera éliminé en fin de séparation comme on le verra plus loin.

15 Etape 3 : Séparation métaux/non-métaux

Cette étape est mise en œuvre de préférence, avec un dispositif de séparation de type hydrocyclonique, permettant de séparer d'une part les particules de densités les plus élevées (typiquement la totalité des métaux), et d'autre part les particules de densités les plus basses, typiquement les 20 polymères et autres particules non métalliques ; de façon connue en soi, les particules les plus denses sont projetées contre la paroi conique de l'hydrocyclone et sont évacuées de l'hydrocyclone par son ouverture inférieure (« underflow » en terminologie anglo-saxonne), tandis que les particules plus légères remontent par le tourbillon secondaire ascendant et 25 forment un écoulement dit « overflow » débouchant dans une ouverture supérieure.

Par un choix optimal du diamètre du cyclone, de sa longueur et de l'angle de cône du cyclone, du diamètre de sortie de l'écoulement supérieur (« overflow » en terminologie anglo-saxonne) dans la tête du cyclone 30 (« vortex finder » en terminologie anglo-saxonne), du diamètre de la buse de sortie (« spigot » en terminologie anglo-saxonne) de l'écoulement inférieur

(« underflow » en terminologie anglo-saxonne), on arrive à diriger les particules les plus lourdes (métaux) vers l'ouverture inférieure, alors que les matières plus légères (polymères) en suspension dans la solution remontent dans le tourbillon descendant et sortent par l'ouverture supérieure, avec une 5 possibilité d'ajustement fin du seuil de densité.

On utilise par exemple un hydrocyclone fabriqué par la société Salter Cyclones Ltd., Cheltenham, Royaume-Uni, la société FLSmidth & Krebbs, Valby, Danemark, la société Neyrtec Mineral, Lorient, France, ou encore la société Multotec, Johannesburg, Afrique du Sud.

10

Etape 4 : séparation magnétique (facultative)

Les particules les plus denses issues de l'hydrocyclonage, constituées essentiellement des particules métalliques en suspension dans le flux liquide, sont soumises à une séparation magnétique pour isoler les métaux 15 magnétiques, typiquement les métaux ferreux, des autres métaux

On peut par exemple mettre en œuvre le procédé proposé commercialement par la société Liquisort Recycling B.V., El Son, Pays-Bas.

On notera ici que selon le type de déchets électroniques, cette étape est optionnelle. Notamment, les matériaux type ferrites peuvent également le 20 cas échéant être récupérés par l'étape aval de séparation densimétrique telle qu'on va maintenant la décrire.

Etape 5 : séparation densimétrique

Les particules constituées essentiellement de métaux de différentes 25 densités (soit les non-ferreux issus de la séparation magnétique, soit l'ensemble des métaux issus de l'étape précédente lorsqu'aucune séparation magnétique n'est prévue), sont alors soumises à une étape de séparation densimétrique visant à isoler les uns des autres les métaux de différentes masses volumiques ; les moyens de séparation peuvent être choisis parmi les séparateurs gravimétriques centrifuges, les tables densimétriques, et les 30 séparateurs du type à flottation ou les concentrateurs spiraux; selon la nature

des déchets, le nombre des métaux à séparer et le type de séparateur, les moyens de séparation peuvent être agencés de différentes manières ; avantageusement, on utilise des concentrateurs gravitaires tels que ceux de la gamme Falcon commercialisés par la société Sepro, Langley, Canada, ou 5 encore ceux (concentrateurs Knelson) commercialisés par la société FLSMidth & Krebbs, Valby, Danemark, ou encore préférentiellement des séparateurs multigravitaires à tambour par la société Salter Cyclones Ltd., Cheltenham, Royaume-Uni.

Préférentiellement, on fait passer le flux du milieu liquide transportant 10 les particules à séparer en cascade dans une succession de dispositifs de séparation, chaque dispositif délivrant un métal ayant une certaine densité ; toujours selon le type de séparateur, on peut procéder selon des densités croissantes ou selon des densités décroissantes (densités décroissantes avec les séparateurs multigravitaires Salter).

15 Eventuellement, on procéder par itération au niveau de chaque séparation pour augmenter la concentration et atteindre ainsi le degré de pureté souhaité pour chaque métal.

En outre, selon la capacité de séparation des machines par rapport au 20 flux liquide à traiter, on peut prévoir, pour la séparation d'un métal donné, plusieurs machines opérant en parallèle ou cascade.

Typiquement, on prévoit le réglage des machines pour la séparation 25 des métaux suivants : aluminium, cuivre, fer, plomb, étain, or, argent, tantale. Mais selon la nature amont des déchets traités (notamment les qualités des cartes électroniques), on peut décider de négliger certains métaux, ou d'en ajouter d'autres.

Dans le cas de métaux de densités voisines, il est en outre possible de les séparer conjointement, et de prévoir un traitement de différentiation ultérieur.

On notera par ailleurs qu'en amont, une séparation par 30 hydrocyclonage du même type que celle utilisée pour séparer les matières

plastiques peut être mise en œuvre pour séparer les métaux les moins denses, et en particulier l'aluminium.

Etape 6 : conditionnement final

5 Les différents métaux séparés à l'étape précédente, toujours sous forme de particules dans un véhicule liquide, sont débarrassés du liquide, typiquement par filtration et séchage, puis soumis à des traitements conditionnement, tels qu'une mise en pastilles par compactage, pour chacun des métaux récupérés.

10 Le cas échéant, on peut procéder à une caractérisation amont des déchets à traiter, par tout procédé d'analyse connu, afin éventuellement d'ajuster les étapes du procédé, et notamment les paramètres de l'hydrocyclonage et de la séparation densimétrique.

15 On peut également procéder à une caractérisation finale des métaux récupérés, afin d'estimer leur degré de pureté et identifier d'éventuels métaux secondaires encore présents, et déceler les éventuels défauts de séparation dans le processus.

20 Naturellement, la présente invention n'est nullement limitée à la description qui précède, mais l'homme du métier saura y apporter de nombreuses variantes ou modifications.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de déchets électroniques en vue de la récupération de métaux inclus dans de tels déchets, caractérisé en ce qu'il comprend la succession des étapes suivantes :
 - broyage des déchets avec une taille de particules propre à individualiser les différents constituants métalliques des déchets,
 - mélange des déchets broyés avec un liquide pour former une suspension,
 - hydrocyclonage de la suspension pour séparer les particules de densités les plus élevées, contenant la majorité des métaux, des particules de densités les plus faibles,
 - séparation densimétrique de la suspension contenant la majorité des métaux pour obtenir des suspensions contenant les métaux individualisés.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la taille moyenne des particules après l'étape de broyage est comprise entre environ 20 et 100 µm, et de préférence voisine de 50 µm.
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la proportion de solide dans la suspension est comprise entre environ 5 et 30% en poids, de préférence entre environ 8 % et 15 % en poids.
- 20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le liquide est de l'eau, la suspension contenant en outre un agent mouillant.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent mouillant est non-ionique.
- 30 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape de séparation densimétrique est mise en œuvre par une ou plusieurs

machines de séparation choisies dans un groupe comprenant les séparateurs gravimétriques centrifuges, les tables densimétriques, les séparateurs du type à flottation, les concentrateurs spiraux et des séparateurs multigravitaires à tambour.

5

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend un ensemble de machines de séparation reliées en cascade et ajustées sur des gammes de densités différentes.

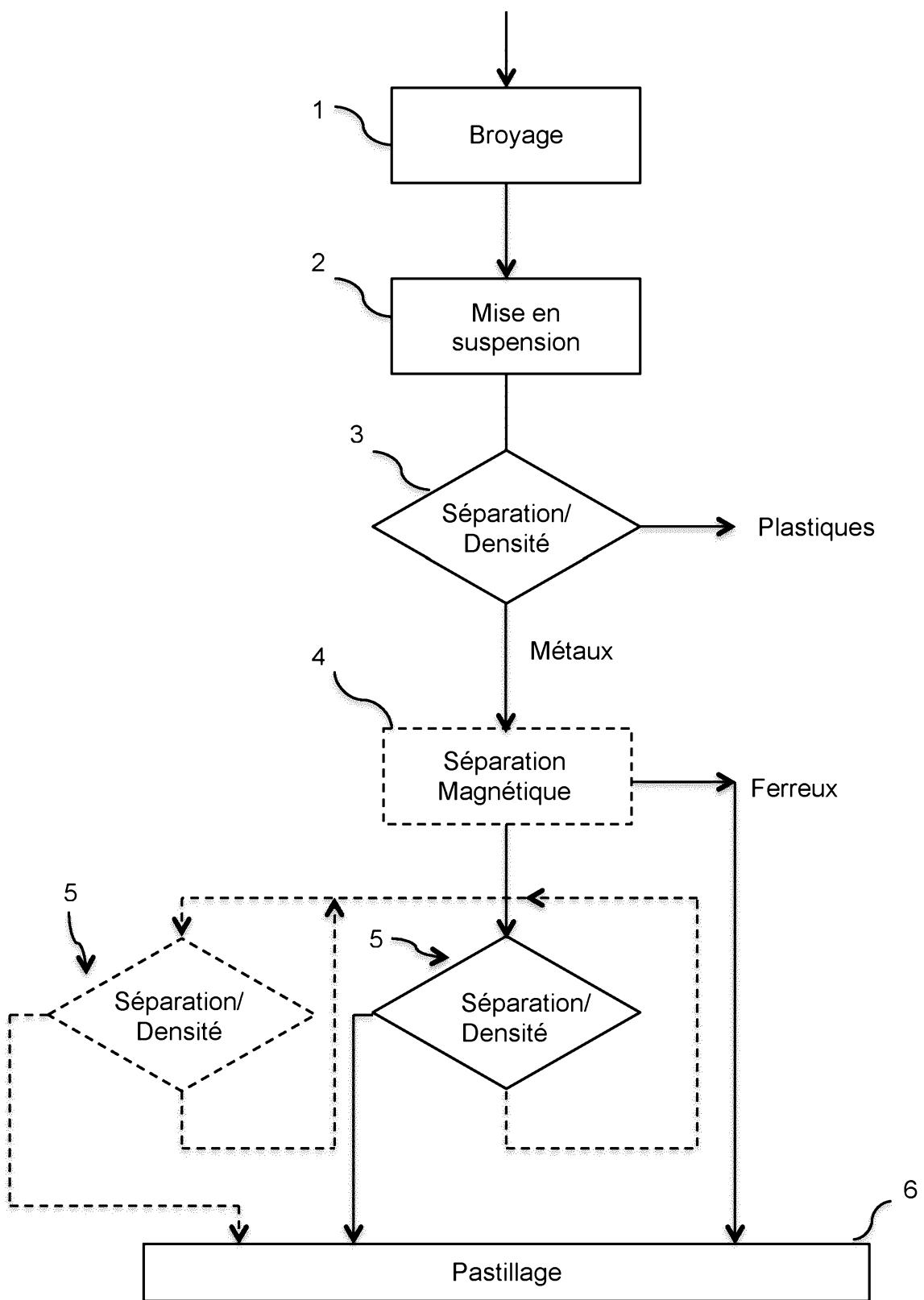
10

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend, avant l'étape de séparation densimétrique, une étape de séparation magnétique.

15

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de conditionnement final comprenant une élimination du liquide et une mise en pastilles des métaux séparés.

1/1



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

□ Le demandeur a maintenu les revendications.

[x] Le demandeur a modifié les revendications.

□ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

□ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

□ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

□ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

□ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

□ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

DAS A ET AL: "A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards", RESOURCES CONSERVATION AND RECYCLING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHER, AMSTERDAM, NL, vol. 53, no. 8, 1 juin 2009 (2009-06-01), pages 464-469, XP026133683, ISSN: 0921-3449, DOI: 10.1016/J.RESCONREC.2009.03.008 [extrait le 2009-04-28]

US 4 155 838 A (BASTEN ALBERT T [NL] ET AL) 22 mai 1979 (1979-05-22)

US 4 750 993 A (DONHAUSER FRIEDRICH [DE] ET AL) 14 juin 1988 (1988-06-14)

US 4 034 861 A (FONTEIN FREERK J ET AL) 12 juillet 1977 (1977-07-12)

DE 35 12 965 A1 (ALUPLAST GMBH [DE]) 16 octobre 1986 (1986-10-16)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIÈRE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT