

| | | |
|-----------------|--------------|---------------------------|
| Brevet N° | 85970 | GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG |
| du | 21 juin 1985 | |
| Titre délivré : | 19 Juin 1987 | |



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

L'UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES, avenue Franklin D. Roosevelt, (1)
50, Ixelles, Belgique, représentée par Maître Alain RUKAVINA,
avocat-avoué, demeurant à Luxembourg, 11a, boulevard Joseph II, (2)
agissant en sa qualité de mandataire, (3)

dépose(nt) ce vingt-et-un juin 1985 quatre-vingt-cinq (3)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"Traitement de minerais"

2. la délégation de pouvoir, datée de Ixelles le 19 juin 1985

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. // planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 21 juin 1985

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

Monsieur René DERIE, avenue des Saisons, 55, Bruxelles, Belgique (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) // déposée(s) en (7) //

le // (8)

au nom de // (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

11a, boulevard Joseph II (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (11)

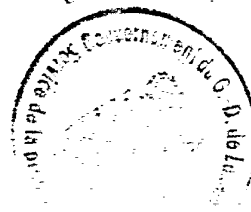
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

21 juin 1985

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,

P. d.

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

pour :

"Traitement de minerais".

Inventeur: René DERIE.



"Traitement de minerais".

La présente invention est relative au traitement de minerais, tels que les nodules polymétalliques, et plus particulièrement à un procédé de récupération d'éléments valorisants, tels que le nickel, le cuivre, le cobalt et le manganèse, à partir de ces minerais.

Les nodules qui parsèment les grands fonds océaniques, et dont on a pu évaluer la masse totale à 10^{11} tonnes rien que pour l'océan Pacifique, constituent une réserve potentielle non négligeable, non seulement de manganèse, mais aussi de nickel, de cuivre et de cobalt, et dans une moindre mesure, d'étain, de plomb, de zinc, de molybdène, de vanadium. Les nodules étant par nature poreux, humides et n'étant pas susceptibles de traitements de concentration par des moyens physiques, vu leur texture très fine, ce sont les procédés hydrométallurgiques plutôt que pyrométallurgiques qui paraissent le mieux adaptés à leur traitement en vue d'extraire les métaux précités. Les procédés décrits dans la littérature sont nombreux et variés; on citera, à cet égard, en excluant les procédés pyrométallurgiques :

- 20 - l'extraction par SO_2 en milieu aqueux, mettant préférentiellement en solution le manganèse, le cuivre et le nickel, suivie par une extraction en milieu acide fort, qui libère le cobalt et une certaine partie du fer;
- l'extraction par des solutions d'acide sulfurique, qui se révèle peu efficace pour la récupération du cobalt;
- 25 - le traitement par des solutions alcalines (NH_3 - NH_4Cl) après réduction à température élevée;

- l'extraction à l'eau après traitement au SO_2 à température élevée;
- le traitement à température modérée par SO_2 gazeux, suivi d'une extraction à l'eau qui libère du sulfate de manganèse (II), puis d'un traitement au $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ et d'une extraction des sulfates de Cu, Co, Ni formés dans ce second stade.

Ces procédés de la technique antérieure présentent les inconvénients, soit d'être complexes, soit de n'assurer qu'une extraction incomplète des éléments intéressants, en particulier du cobalt. En outre, les réactions sont généralement assez lentes.

L'invention a pour but de remédier aux inconvénients susmentionnés, et d'offrir un procédé de traitement des minerais, et plus particulièrement des nodules polymétalliques, très simple à réaliser, permettant une récupération élevée des éléments valorisants qu'ils contiennent, tels que le nickel, le cuivre, le cobalt et le manganèse.

A cet effet, suivant l'invention, on met en solution les éléments valorisants de ces minerais au moyen d'une solution aqueuse de formaldoxime de manière à obtenir une solution relativement concentrée en éléments valorisants et on extrait ces éléments valorisants de ladite solution.

Suivant une forme de réalisation particulière du procédé de l'invention, les minerais sont broyés sous forme de fines particules, d'une taille moyenne de l'ordre de 5 à 200 microns, de préférence de 100 microns, avant la mise en solution des éléments valorisants.

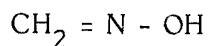
Suivant une autre forme de réalisation particulière, on ajuste le pH de la solution aqueuse de formaldoxime par addition à celle-ci d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou d'ammoniaque.

L'invention a également pour objet les éléments valorisants, tels que nickel, cuivre, cobalt, manganèse, et éventuellement étain, plomb, zinc, molybdène et vanadium, récupérés à partir de ces minerais.

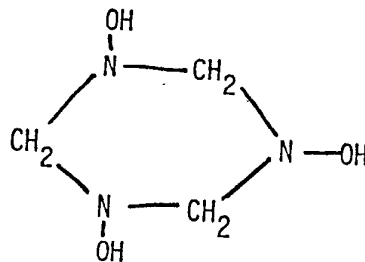
D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description ci-après, donnée à titre d'exemple non limitatif.

Comme on vient de le préciser, le procédé de la présente invention consiste en un procédé de mise en solution des éléments valorisants des minerais, tels que les nodules polymétalliques, basé sur l'utilisation de solutions aqueuses de formaldoxime.

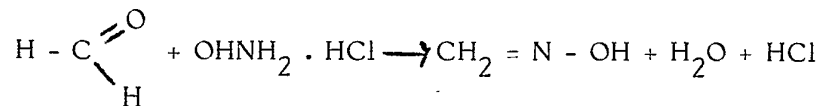
La formaldoxime, ou oxime de l'aldéhyde formique



est un liquide bouillant à 84°C, se polymérisant spontanément en trimère ("triformoxime") solide à la température ordinaire, répondant à la formule suivante :



On la prépare aisément en laboratoire par réaction entre des solutions aqueuses de formaldéhyde et du chlorhydrate d'hydroxylamine, d'après la réaction suivante :



On obtient ainsi une solution aqueuse acide de formaldoxime. On peut aussi, à une solution concentrée d'hydroxylamine refroidie au-dessous de 5°C, ajouter une solution concentrée de formaldéhyde : la triformoxime précipite.

On sait depuis la fin du siècle dernier (Dénigès) que les solutions de formaldoxime constituent un réactif très sensible des métaux en solution, tels que le cuivre, le fer, le manganèse, le nickel et le cobalt (on y ajouté depuis le vanadium et le cérium).

La pratique analytique actuelle maintient l'usage du réactif pour le dosage colorimétrique du manganèse et du cérium. Les complexes métal-formaldoxime se font le plus souvent dans le rapport 1/6 et sont stables en milieu alcalin. L'oxygène atmosphérique oxyde en général aisément les complexes des métaux dans leur degré d'oxydation inférieur; c'est ainsi que le complexe $\text{Fe}(\text{f.OX})_6^{4-}$, de couleur jaune-orange, est aisément transformé en complexe ferrique $\text{Fe}(\text{f.OX})_6^{3-}$, de couleur violette; de même, le complexe de Mn(II), $\text{Mn}(\text{f.OX})_6^{4-}$ incolore, est rapidement oxydé en complexe de Mn(IV), $\text{Mn}(\text{f.OX})_6^{2-}$ de couleur brun-rouge. Le symbole f.OX dans les formules précitées signifie l'anion $\text{CH}_2=\text{N-O}^-$.

On a constaté d'une façon surprenante, suivant l'invention, que les solutions aqueuses de formaldoxime mettaient avec une aisance étonnante les minerais, et plus particulièrement les nodules en solution, et ceci dans un domaine très étendu de pH, soit de 0 à 12. Au-delà de ce pH, la formaldoxime s'oxyde rapidement à l'air. Suivant les conditions de pH, de concentration et de rapport entre les quantités de solide et de formaldoxime mis en jeu, il est possible d'assurer une extraction plus ou moins sélective d'éléments métalliques valorisants, tels que le nickel, le cuivre, le cobalt, le manganèse, le zinc, le molybdène et le vanadium, tout en ne dissolvant pas le fer. On utilisera de préférence comme solution aqueuse de formaldoxime, une solution 0,1 à 4 molaire en formaldoxime. Suivant l'invention, le pH de la solution aqueuse de formaldoxime s'ajuste de préférence par addition à celle-ci d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou d'ammoniaque.

On a également constaté, suivant l'invention, que l'on obtenait une meilleure extraction des éléments valorisants des minerais, lorsque l'on soumettait ceux-ci à un broyage préalable, par exemple sous forme de fines particules d'une taille moyenne de l'ordre de 50 à 200 microns, de préférence de l'ordre de 100 microns.

Les exemples donnés ci-après permettent d'illustrer certaines particularités du procédé suivant l'invention.

EXEMPLE 1.

5 On utilise des nodules polymétalliques sous-marins provenant de la fosse de Haïti (prélèvement de 1975), préalablement broyés jusqu'à passage intégral au tamis de 140 mesh (106 μ m).
Le matériau apparaît mal cristallisé par diffraction de rayons X; (spectre de type todorokite). Les résidus de dissolution présentent les raies de diffraction caractéristiques du quartz et de la labradorite
10 (feldspath plagioclase). L'analyse chimique a donné les résultats suivants (% en poids) ;
Mn : 28,9; Fe: 5,02; Ni: 1,29; Cu: 1,04; Co: 0,24; Zn : 0,131;
Mo : 0,065; V : 0,051.

15 On a préparé une solution acide de formaldoxime en mélangeant, dans le rapport stoechiométrique, une solution concentrée de formaldéhyde (37% en poids) et de chlorhydrate d'hydroxylamine. On a dilué le liquide résultant pour constituer une solution de réserve, acide (pH 0), 2M en formaldoxime. Pour les essais de dissolution, on a ajusté le pH à la valeur désirée à l'aide de solutions de
20 NaOH ou d'ammoniaque.

On a suivi la cinétique de dissolution dans un excès de réactif de formaldoxime, les conditions étant les suivantes :
prise : 1,5 g de nodule - solution : 0,5l de formaldoxime 0,50M -
température : 0°C - agitation magnétique . Les essais ont été effectués à différentes valeurs du pH; on donne ci-après, à titre d'exemple,
25 les résultats obtenus à pH 7,5 (ajustement par l'ammoniaque à 7,5 au départ, 6,9 après dissolution). On a exprimé les fractions dissoutes des différents éléments, en fonction du temps de réaction.

30

| t(min) | Mn | Fe | Ni | Cu | Co | Zn | Mo | V |
|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 22 | 7 | 17 | 20 | 28 | 2 | 22 | 15 |
| 3 | 42 | 17 | 38 | 37 | 46 | 4 | 32 | 30 |
| 5 | 53 | 24 | 51 | 50 | 59 | 10 | 39 | 41 |
| 10 | 70 | 33 | 67 | 66 | 70 | 18 | 46 | 54 |
| 20 | 82 | 31 | 77 | 79 | 80 | 25 | 51 | 68 |
| 35 | 90 | 44 | 82 | 85 | 85 | 24 | 54 | 76 |
| 60 | 93 | 47 | 85 | 91 | 91 | 29 | 55 | 82 |
| 90 | 95 | 50 | 86 | 92 | 92 | 28 | 55 | 85 |
| 180 | 98 | 54 | 96 | 92 | 92 | 49 | 54 | 92 |

Des expériences similaires ont été effectuées à pH 5,5, 8,5, 9,5 et 10,5, toujours en milieu ammoniacal. D'une façon générale, la cinétique de dissolution du fer est toujours plus lente que celle du cuivre, du cobalt, du nickel et du manganèse.

EXEMPLE 2.

Dans des conditions identiques de concentration et de rapport des réactifs à celles de l'exemple 1, on a effectué des expériences de dissolution à température ordinaire. On trouvera, ci-après, les fractions dissoutes des différents éléments, après trois heures de réaction et à différents pH.

| | pH initial | Mn | Fe | Ni | Cu | Co | Zn | Mo | V | pH final |
|----|------------|-----|----|-----|-----|----|----|-----|----|----------|
| 5 | 1,5 | 96 | 80 | 97 | 100 | 94 | 90 | 82 | 95 | 2,0 |
| | 2,5 | 95 | 71 | 98 | 100 | 92 | - | - | - | 3,5 |
| | 3,5 | 95 | 41 | 91 | 92 | 89 | - | - | - | 5,9 |
| | 4,5 | 95 | 44 | 84 | 95 | 88 | - | - | - | 6,3 |
| 10 | 5,5 | 97 | 55 | 97 | 100 | 92 | 87 | 74 | 88 | 6,3 |
| | 7,5 | 98 | 55 | 96 | 100 | 89 | 67 | 74 | 93 | 6,9 |
| | 8,5 | 99 | 65 | 96 | 97 | 88 | 30 | 96 | 92 | 7,7 |
| | 9,5 | 100 | 76 | 100 | 100 | 94 | 86 | 100 | 87 | 9,0 |
| 15 | 10,5 | 91 | 76 | 100 | 100 | 94 | 70 | 77 | 69 | 10,4 |

On notera, à cet effet, qu'on obtient une dissolution maximale du manganèse, ainsi que du nickel, du cuivre et du molybdène à pH 9,5.

EXEMPLE 3.

20 On a également procédé, dans cet exemple, à des essais de dissolution en présence d'un excès de nodules .

Les conditions étaient les suivantes :

température : 20°C

25 poids de matière solide (nodule polymétallique) : 1,00g

pH ajusté à l'aide d'ammoniaque

durée de l'essai de dissolution : 60 heures

volume de solution de formaldoxime : 50 ml

concentration de la solution de formaldoxime : 0,8 M en formaldoxime.

30 Le tableau ci-après donne les fractions dissoutes (en %) des différents éléments, ainsi que le pH final de la solution.

| | pH initial | Mn | Fe | Ni | Cu | Co | pH final |
|----|------------|----|-----|----|----|----|----------|
| 5 | 6,0 | 22 | 1 | 16 | 68 | 67 | 8,0 |
| | 7,0 | 22 | 1 | 16 | 69 | 59 | 8,1 |
| | 8,0 | 23 | 0,6 | 19 | 71 | 50 | 8,4 |
| | 9,0 | 30 | 0,2 | 40 | 43 | 67 | 9,1 |
| 10 | 10,0 | 66 | 0,2 | 92 | 77 | 92 | 10,1 |

On constate qu'à tous les pH, l'extraction du fer est pratiquement négligeable. On peut admettre, pour expliquer ce phénomène apparemment en contradiction avec les données cinétiques exposées ci-dessus, qu'un réel équilibre entre la phase solide et la solution finit par se réaliser, et qu'en particulier les complexes fer-formaldoxime qui sont certainement formés dans les premiers temps de la réaction peuvent réagir avec l'excès d'oxyde de manganèse du solide pour former le complexe Mn-formaldoxime et reprécipiter un hydroxyde ou un oxyhydroxyde de fer. Le phénomène est évidemment économiquement fort intéressant.

On constatera, compte tenu de ce qui précède, qu'il est donc possible de dissoudre les éléments valorisants des nodules polymétalliques avec une certaine sélectivité, de manière en particulier à obtenir des solutions pauvres en fer, relativement concentrées en manganèse, et contenant la quasi-totalité du cobalt, du nickel et du cuivre contenus dans le matériau de départ.

Le procédé de dissolution peut être étendu à d'autres minerais que les nodules polymétalliques.

30 EXEMPLE 4.

Un minerai de manganèse en provenance des

Nouvelles-Hébrides, contenant 46% de Mn et 1,9% de P (soit une teneur en phosphore beaucoup trop élevée pour que le minerai soit valorisable) est broyé sous 200 μm . On traite 1,5 g de la poudre obtenue par 300 ml de solution de formaldoxime à pH 10, et à température ordinaire. Après une heure d'agitation du mélange, on filtre et on analyse le filtrat : ce dernier contient 2250 mg/l de Mn et 1,5 mg/l de phosphore. On observe donc une dissolution quasi sélective du manganèse par rapport au phosphore, puisque sont dissous respectivement 98% et 1,6% du contenu de ces éléments. Le résidu de dissolution, identifié par diffraction de rayons X, est constitué de fluoroapatite et de calcite.

Suivant l'invention, la séparation des complexes anioniques ainsi obtenus avec les différents métaux, afin d'obtenir des fractions métalliques pures, se fera, par exemple, sur résines échangeuses d'ions. En ce qui concerne la récupération du réactif de formaldoxime, il semble qu'on doive s'orienter vers une récupération de la formaldoxime par décomposition thermique des complexes métalliques ou par précipitation électrolytique des métaux. Des procédés d'extraction des métaux par solvants ou des techniques de précipitation sélective pourraient également être utilisés, mais se heurteront à la très grande stabilité des complexes de la formaldoxime en milieu aqueux. Ces complexes eux-mêmes ne semblent pas extractibles en milieu non aqueux, ressemblant à cela, par exemple, aux complexes amminés du cuivre, du nickel et du cobalt.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisation ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.

REVENDEICATIONS.

1. Procédé de récupération d'éléments valorisants, tels que le nickel, le cuivre, le cobalt et le manganèse, à partir de minerais, tels que les nodules polymétalliques, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en solution des éléments valorisants de ces minerais au moyen d'une solution aqueuse de formaldoxime de manière à obtenir une solution relativement concentrée en éléments valorisants et l'extraction de ces éléments valorisants de ladite solution.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'avant la mise en solution précitée des éléments valorisants, les minerais sont broyés sous forme de fines particules.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que les particules ont une taille moyenne de l'ordre de 50 à 200 microns.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la taille des particules est de l'ordre de 100 μm .

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise comme solution aqueuse de formaldoxime une solution 0,1 à 4 molaire en formaldoxime.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on ajuste le pH de la solution aqueuse de formaldoxime par addition à celle-ci d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou d'ammoniaque.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on extrait les éléments valorisants de la solution précitée par la fixation des complexes anioniques formés avec ceux-ci sur des résines échangeuses d'anions.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on récupère la formaldoxime après l'extraction des éléments valorisants.

9. Procédé de récupération d'éléments valorisants, tels que le nickel, le cuivre, le cobalt et le manganèse, à partir

de minerais, tels que les nodules polymétalliques, tel que décrit ci-dessus, notamment dans les exemples donnés.

10. Eléments valorisants, tels que nickel, cuivre, cobalt, manganèse, lorsqu'ils sont récupérés par le procédé suivant
5 l'une quelconque des revendications 1 à 9.

10

Dessins : / planches

15 12 pages dont 1 page de garde
9 pages de description
2 pages de revendication
/ abrégé descriptif

Luxembourg, le 21 JUIN 1985

Le mandataire :

20

Me Alain Rukavina



25

30