



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 35501 B1

(51) Cl. internationale :
C22B 19/20

(43) Date de publication :
02.10.2014

(21) N° Dépôt :
36794

(22) Date de Dépôt :
05.03.2014

(30) Données de Priorité :
09.09.2011 US 13/229,188

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/US2011/056852 19.10.2011

(71) Demandeur(s) :
CANADUS CHEMICAL, LLC, 9261 Ravenna Road, Suite B-12 Twinsburg, OH 44087 (US)

(72) Inventeur(s) :
LAURIN, Michel ; PASPEK, Stephen, C.

(74) Mandataire :
CABINET AKSIMAN

(54) Titre : **PROCÉDÉ POUR PURIFIER DE L'OXYDE DE ZINC**

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé prévu pour séparer le zinc d'une charge de départ contenant un mélange de métaux et de composés métalliques. Ce procédé consiste: à lixivier une charge de départ contenant du zinc avec une solution basique concentrée; éventuellement à diluer la suspension épaisse obtenue avec une quantité d'eau suffisante pour réduire la viscosité de la suspension épaisse, de façon à faciliter la séparation entre, d'une part une liqueur sursaturée contenant du zinc en solution, et d'autre part des substances insolubles; à séparer de la liqueur sursaturée les substances insolubles; et à ajouter à la liqueur sursaturée, un anti-solvant pour réaliser dans la liqueur sursaturée un précipité d'oxyde de zinc. Le procédé de l'invention permet également de recycler la solution basique et de l'anti-solvant.

ABREGE

La présente invention concerne un procédé prévu pour séparer le zinc d'une charge de départ contenant un mélange de métaux et de composés métalliques. Ce procédé consiste: à lixivier une charge de départ contenant du zinc avec une solution basique concentrée; éventuellement à diluer la suspension épaisse obtenue avec une quantité d'eau suffisante pour réduire la viscosité de la suspension épaisse, de façon à faciliter la séparation entre, d'une part une liqueur sursaturée contenant du zinc en solution, et d'autre part des substances insolubles; à séparer de la liqueur sursaturée les substances insolubles; et à ajouter à la liqueur sursaturée, un anti-solvant pour réaliser dans la liqueur sursaturée un précipité d'oxyde de zinc. Le procédé de l'invention permet également de recycler la solution basique et de l'anti-solvant.

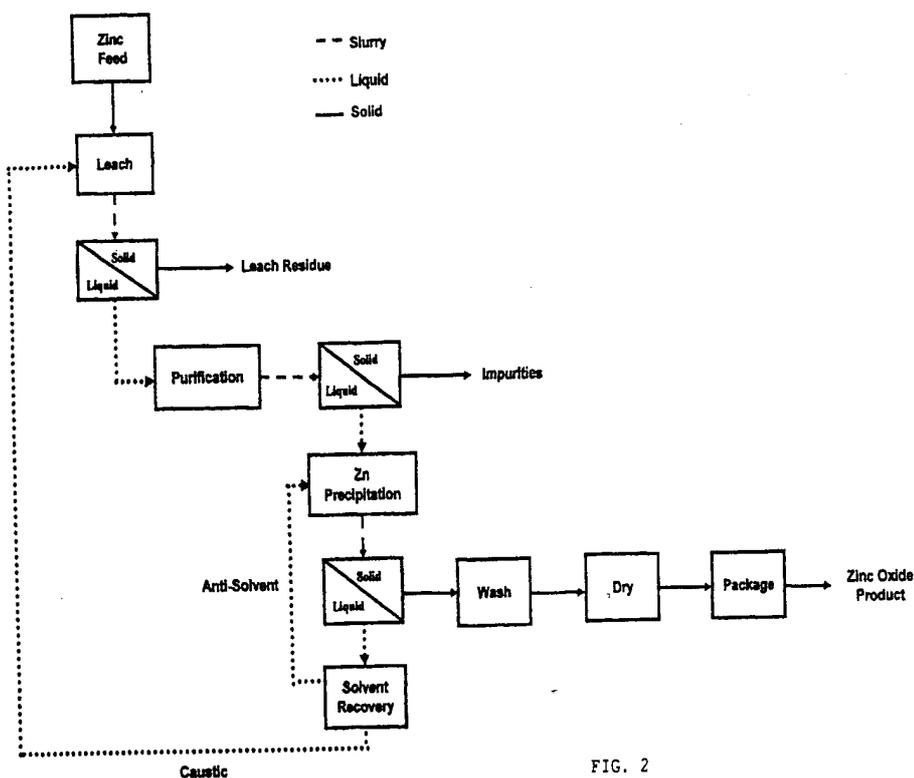


FIG. 2



02 OCT 2014

WO 2013/036268

PCT/US2011/056852

5

PROCÉDÉ POUR DE PURIFIER DE L'OXYDE DE ZINC

10

CONTEXTE

15

[0001] L'hydrométallurgie est un procédé qui consiste à séparer les espèces métallurgiques les plus recherchées à d'autres matières moins recherchées. Le procédé implique la dissolution des espèces métallurgiques les plus recherchées dans une solution aqueuse, que l'on sépare ensuite du résidu insoluble. Pour renforcer la vitesse de dissolution ionique et augmenter le chargement des ions métalliques dans la solution, il est courant d'avoir recours à une solution basique ou acide. Un exemple d'une solution basique particulièrement utile est le mélange d'hydroxyde de sodium dans l'eau. D'autres matières alcalines peuvent aussi être utilisées, toutefois le coût relativement limité de l'hydroxyde de sodium fait qu'il est souvent plus économique.

20

25

[0002] La solution aqueuse contenant des métaux dissous est qualifiée de "liqueur riche". Les métaux dissous peuvent être récupérés de la liqueur riche par un ou plusieurs moyens, y compris: l'électrolyse, la neutralisation et l'extraction de solvants non miscibles.

30

[0003] Les méthodes hydro métallurgiques de récupération de métaux de valeur sont effectuées depuis des décennies. Les études et les exemples suivants sont basés sur la récupération de l'oxyde du zinc des matériaux bruts mélangés. L'oxyde zinc soluble de base est séparé des matières solubles non basiques. Les matériaux non solubles comprennent (sans toutefois s'y limiter) les métaux et métaux et d'oxydes métalliques tel que le fer, l'oxyde de fer, le nickel, le cobalt, les métaux précieux, et les oxydes non-métalliques tels que la silice.

35

40

[0004] Il existe plusieurs procédés identifiés dans la littérature pour la récupération du zinc à partir des matériaux bruts mélangés contenant du zinc. Ces procédés comportent en général trois étapes types:

45

1. La mise en contact de la matière brut contentant du zinc avec une base diluée afin de solubiliser de manière sélective le Zinc, généralement à des températures élevées.

2. La séparation du résidu de lixiviation de la solution de base par la filtration, la centrifugation ou à travers d'autres moyens.

3. La récupération du zinc de la solution de base (la liqueur riche) par l'extraction électrolytique, la neutralisation ou par d'autres moyens.

50

5 [0005] L'étape la plus difficile dans ce procédé est généralement la séparation du résidu de lixiviation de la liqueur riche. Les particules fines suspendues dans la liqueur riche sont difficile à extraire complètement. La viscosité et la tension de surface assez élevés de la liqueur riche rendent l'élimination de ces particules fines par la filtration ou la centrifugation extrêmement lente. Toutefois, lorsque les particules ne sont pas essentiellement et complètement séparées de la liqueur riche, elles risqueraient de contaminer le produit riche en zinc dans 10 l'étape suivante, rendant le procédé de purification entier inutile.

15 [0006] Un article intitulé "la récupération du plomb et du Zinc des poussières provenant des aciéries électriques à travers le procédé Cebedeau ", par J. Frenay et al. résume les tentatives commerciales à large échelle de séparation du Zinc des espèces insolubles de base. La viscosité assez élevée des solutions de base hautement concentrées limite les opérations commerciales à une concentration maximale d'environ 25 – 30 en pourcentage de poids.

20 [0007] Le coût de traitement hydro métallurgique dépend fortement de la charge ou la concentration des espèces métalliques dissous dans la liqueur riche. Lorsque le chargement est augmenté, la quantité de la liqueur devant être traitée pour produire une quantité donnée du produit diminue ce qui réduit par conséquent les dépenses.

30 [0008] Les concentrations plus élevées de base renforcent le chargement élevé de métaux de base soluble dans la solution. Cependant, les concentrations plus élevées de base produisent aussi une solution beaucoup plus visqueuse. Cette viscosité élevée empêche le traitement en aval, y compris la séparation de la liqueur riche à partir du résidu de lixiviation.

35 [0009] Un certain nombre de procédés ont été mis au point pour récupérer le zinc des divers déchets à l'aide de l'hydrométallurgie, mais seulement quelques-uns ont réussi sur le plan commercial. En grande partie, ceci est dû au coût élevé de la récupération de l'espèce métallique dissous dans la liqueur riche. Les stratégies de récupération des métaux typiques incluent:

40 [00010] La récupération par l'électrolyse où un courant électrique qui circule réduit les ions métalliques en métaux et plaque les atomes métalliques en électrode.

45 [0011] • La neutralisation de la liqueur à un pH Presque neutre afin de précipiter les divers sels, hydroxydes ou oxydes métalliques.

[0012] • L'extraction des ions métalliques ou complexes avec un solvant non miscible.

50 [0013] Toutes ces méthodes de récupération de métaux sont relativement coûteuses.

55

5 WO 2013/036268

PCT/US2011/056852

10 [0014] • L'électrolyse nécessite de grandes quantités de courant électrique pour réduire le métal à partir d'un état de valence supérieure à métal. En outre, si un oxyde de métal est le produit final désiré, puis le métal de base doit être soumis à un processus d'oxydation pour créer la forme d'oxyde.

15 [0015] • La neutralisation de la liqueur riche nécessite de grandes quantités de réactif. Le procédé de neutralisation détruit efficacement la liqueur en extraction, et crée un flux de sel de déchets qui doivent être éliminés

20 [0016] • L'extraction avec un solvant non miscible (tel que le kérosène dopée avec une amine organique) nécessite généralement un large excès de solvant d'extraction et de post-traitement coûteux pour récupérer le métal à partir du solvant non miscible.

25 [0017] Le brevet U.S No. 4,005,061 de Lemaire décrit un procédé d'élimination du zinc à partir du zinc d'une batterie usagée/ air de l'électrolyte à l'aide d'un solvant miscible . Le seul matériau référencé dans le brevet '061 est caractérisé comme un " déchets ", cependant, ce système chimique est, en fait, un matériau
30 usé contenant de l'hydroxyde de potassium et du zincate de potassium ainsi que quelques pourcentages de carbonate de potassium et de traces d'impuretés. Le système décrit concerne des batteries de cellules de stockage électrochimiques ayant une électrode négative de zinc et est, par conséquent, différente et
35 sensiblement moins complexe que le déchet métallurgique et des sous-produits qui font l'objet de la présente demande. L'électrolyte est passé seulement parce que la poudre de zinc métallique a été oxydée par l'air de zincate de potassium. Il n'a pas été mélangé avec d'autres matériaux et une seule, simple réaction chimique a eu lieu. Les déchets métallurgiques et les sous-produits, les
40 catalyseurs usés, etc, d'autre part, sont généralement des mélanges complexes contenant un certain nombre d'éléments chimiques différents dans des concentrations significatives, et ils contiennent souvent un certain nombre de différents anions. La complexité de ces matériaux requiert des étapes de procédé
45 supplémentaires pour séparer le composé désiré à partir des impuretés et des composés indésirables. En outre, il n'y a aucune indication ou suggestion que le procédé décrit est utile dans d'autres types de systèmes, en particulier des systèmes plus complexes, ou dans la récupération d'autres composés amphotères. Les solubilités des composés différents contenant des métaux
50 amphotères peuvent varier considérablement. Par exemple, le sulfate de plomb est soluble seulement dans une solution à chaud, concentrée d'hydroxyde de sodium, tandis que le sulfate de zinc est très soluble dans à 25 % de NaOH, même à température ambiante. La solubilité des halogénures diminue de manière significative au-dessus d'environ 35% caustique à température ambiante.

5

SOMMAIRE DE L'INVENTION

10

[0018] La présente demande concerne une méthode de récupération du Zinc et de l'oxyde du Zinc à partir d'un mélange de métaux, d'oxyde de métaux et d'autres matières. Le procédé selon certains modes de réalisation comprend:

15

1. La dissolution du zinc dans une solution de base, d'une concentration généralement suffisante pour dissoudre le zinc et supprimer ou prévenir la dissolution par les halogènes, les sels et autres espèces indésirables.

20

2. La séparation de la solution de base contenant le zinc dissous à partir des matières non dissoutes.

25

3. La purification de la solution de base pour éliminer les matières non-zinc indésirables qui sont solubles dans une solution de base.

30

4. La précipitation du zinc soluble avec un anti-solvant tel que le méthanol.

5. La régénération de la solution de base et l'anti-solvant par des techniques de séparation telles que la distillation ou la cristallisation pour récupérer une solution de base et d'un anti-solvant approprié pour un recyclage dans le procédé.

35

[0019] Un des principaux avantages de ce procédé est que l'anti-solvant réduit la solubilité de l'oxyde de zinc dans la solution de base, sans détruire la base. Il ne le détruit pas chimiquement comme le ferait un acide. Cela permet de régénérer facilement à la fois la solution de base et l'anti solvant pour le recycler dans le procédé. Un avantage supplémentaire de ce procédé est l'aptitude à sursaturer la solution avec du zinc dans le cas la dilution avec de l'eau est nécessaire pour permettre la séparation des matières solides de la liqueur riche.

40

[0020] Le procédé hydro métallurgique tel que décrit dans les présentes peut augmenter le chargement de zinc dans les flux de la liqueur riche, augmentant de ce fait la capacité d'un procédé hydro métallurgique, tout en évitant une forte augmentation de la viscosité de telle sorte que les opérations en aval peuvent passer sans entrave.

45

50

[0021] Des concentrations extrêmement élevées de zinc peuvent être obtenus dans des solutions de base à faible viscosité par la mise en contact du zinc ou l'oxyde de zinc avec une solution de base concentrée (si le zinc est métallique, un agent oxydant doit être ajouté pour oxyder le zinc), puis en diluant la solution avec de l'eau pour obtenir la viscosité souhaitée. Selon certains aspects, les charges de métal peuvent être obtenus qui sont d'environ 3 à 5 fois la charge de métal obtenue simplement en mettant en contact le métal ou l'oxyde métallique avec une solution diluée de base.

WO 2013/036268

PCT/US2011/056852

5 [0022] On s'attendrait pourtant à ce que par l'ajout de l'eau à une solution de base concentrée et en réduisant la concentration de la base, le système deviendrait sursaturée en ions métalliques dissous, et la précipitation en résulterait. Les demandeurs du brevet ont démontré que contre toute attente, les ions métalliques désirés restent en solution et ne précipitent pas au cours du traitement ultérieur.

10

UNE BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

15 [0023] Fig. 1 est un graphique de la solubilité déterminée expérimentalement d'oxyde de zinc dans une solution de base à des concentrations variant de NaOH dans de l'eau.

20

[0024] Fig2. est un organigramme illustrant un procédé de récupération de l'oxyde de zinc conformément à un mode de réalisation de la présente invention.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

25 [0025] Tous les documents cités sont incorporés dans les présentes par référence, la mention de tout document ne doit en aucun cas être interprétée comme un aveu qu'il est l'état antérieur de la technique par rapport à la présente invention.

30 [0026] Le processus suivant est décrit pour la récupération de l'oxyde de zinc à partir d'un matériau brut mixte. L'homme du métier pourra également appliquer ces techniques à la séparation de l'oxyde de zinc à partir d'autres métaux et oxydes métalliques, y compris le nickel, le cobalt, le manganèse et le cuivre, dont la valeur sera sensiblement augmentée lorsqu'il est séparé de zinc. Le procédé décrit peut également être utilisé pour remplacer une purification classique de zinc au cours de la production du zinc.

35

40 [0027] Le matériau brut mixte contenant du zinc est mélangé avec une solution de base telle qu'une solution d'hydroxyde de sodium. Si le zinc est métallique, un agent oxydant approprié, tel que l'air, doit également être ajouté pour oxyder le zinc de Zn 0 à Zn 2+. Des charges plus élevées de métal dissous sont généralement obtenus par concentration plus élevée de la base.

45

Les bases utiles conformément à la présente invention sont des bases minérales qui sont très solubles dans l'eau (au moins 25% en poids) et produisent une augmentation du OH mais la prévalence ne forme pas un complexe avec le zinc. Des exemples spécifiques de bases qui peuvent être utilisées comprennent, sans s'y limiter à, des bases de métaux alcalins tels que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de lithium et l'hydroxyde de potassium.

50

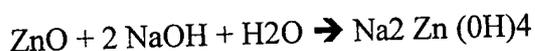
WO 2013/036268

PCT/US2011/056852

[0028] Fig. 1 est un graphique illustrant la solubilité de l'oxyde de zinc dans une solution de base à des concentrations variant de NaOH dans l'eau.

5

[0029] La réaction de l'oxyde de zinc avec une solution d'hydroxyde de sodium peut être écrite comme suit:



10

[0030] Sur une base molaire, deux mises en garde de sodium sont associés à chaque anion divalent de zingage. Par conséquent, des concentrations plus élevées de zinc peut être dissous dans des concentrations plus élevées de base. Ceci augmente considérablement l'efficacité du procédé d'extraction au solvant et se traduit par des charges de zinc significativement plus élevés

15

[0031] Les données de solubilités présentées sur la figure. 1 indiquent clairement l'augmentation du chargement de l'oxyde de zinc qui peut être obtenu en utilisant une concentration plus élevée de solution de base. Une augmentation de six fois est obtenue en augmentant la concentration de la solution de base de 25% à 50%. Conformément à certains modes de réalisation, un hydroxyde de sodium concentré est utilisé, dans lequel la solution peut contenir plus de 30% de NaOH% en poids, plus de 40% en poids dans certains aspects de l'invention et dans encore d'autres modes de réalisation à plus de 50% de NaOH en poids.

20

25

[0032] Malheureusement, une solution à 50% en poids de base et de plus de 200 grammes d'oxyde de zinc dissous par litre de solution de base est extrêmement visqueux - même à des températures proches de point d'ébullition. L'élimination des particules fines en suspension à partir d'une telle solution est extrêmement difficile. Bien que dans certains cas il est possible de régler et de flocculer les solides des solutions de 50% de NaOH contenant plus de 200g / l de zinc.

30

35

[0033] Conformément aux certains aspects de la présente invention, des concentrations élevées d'ions complexes de zinc peuvent être obtenues dans une solution relativement diluée de base en suivant un trajet ou d'une séquence spécifique d'étapes. Cependant, pas tous les aspects de la présente invention exigent une séquence particulière d'étapes. Le diagramme fourni à la Fig2. illustre un procédé de récupération de l'oxyde de zinc conformément à un mode de réalisation de l'invention.

40

45

[0034] Normalement, les équilibres solide-liquide sont indépendants de chemin. L'"état final" est important, et la route pour atteindre cet état final n'est pas un facteur pertinent. De manière inattendue, les demandeurs de la présente invention ont découvert qu'un chemin spécifique permet de produire des charges de zinc beaucoup plus élevées que prévu.

50

[0035] Le procédé prend avantage de trois phénomènes:

1. Les solutions concentrées de base dissolvent plus de zinc que les solutions diluées de base.

WO 2013/036268

PCT/US2011/056852

2. Lorsque l'eau est ajoutée à une solution concentrée d'ions de zinc, pour diluer la base, le zinc ne précipite pas facilement.

5

3. Les solutions de base diluées sont nettement moins visqueuses et plus faciles à manipuler et à traiter que des solutions concentrées de base.

10

[0036] Ainsi, en chargeant la solution de base avec du zinc à des concentrations élevées de base, puis en diluant la solution avec de l'eau pour abaisser la concentration de la base, on peut produire à la fois une solution à forte charge en zinc et à viscosité relativement faible.

15

[0037] La viscosité relativement faible permet un traitement facile en aval, y compris une séparation solide-liquide (sédimentation, centrifugation, filtration, etc.)

20

[0038] Une solution de base à 50% de NaOH en poids est saturée avec du zinc à environ 600 grammes d'oxyde de zinc par litre de solution de base. La solution peut être diluée avec de l'eau à une concentration de base de l'équivalent de 35% NaOH en poids. La solution finale créée en suivant le chemin d'accès contient environ 420 g d'oxyde de zinc par litre de solution de base. A titre de comparaison, en dissolvant d'abord l'oxyde de zinc dans une solution basique de 35% NaOH en poids, seulement environ 220 grammes d'oxyde de zinc sont dissous par litre de solution de base. La dilution à 35% de NaOH réduit la viscosité de la solution et améliore la séparation des résidus solides de la liqueur riche, mais n'augmente pas de façon significative la solubilité d'impuretés telles que des sels d'halogénure.

25

30

[0039] Selon un mode de réalisation de la présente invention, un chargement de zinc d'environ trois fois supérieur que le chargement de zinc possible, simplement en commençant par une solution caustique à 25% en poids que la base peut être obtenue. Des chargements encore supérieurs de zinc peuvent être obtenus en utilisant une solution caustique de plus de 50% en poids de base.

35

La concentration maximale de la base et du zinc n'est limitée que par des considérations de traitement, telles que la viscosité excessive.

40

[0040] Il n'y a aucune exigence spécifique pour diluer la solution concentrée à 25% en poids seulement la concentration de base. Selon les exigences de l'équipement de traitement en aval, il faut seulement ajouter suffisamment d'eau pour réduire la viscosité au niveau désiré. D'un point de vue pratique, la solution sera généralement diluée à une concentration d'environ 15 à 30% en poids de la concentration de base. Dans d'autres cas, la solution peut être diluée à une concentration d'environ 30 - 35% de la concentration de base. Cette solution de base plus élevée, par exemple, peut être particulièrement utile si les halogènes doivent être séparés à partir de zinc. Bien entendu, des concentrations en dehors de la plage spécifiée sont également dans la portée de la présente invention.

45

50

55

WO 2013/036268

5 [0041] Comme décrit dans les présentes, l'eau peut être ajoutée à une solution concentrée de zincate de sodium pour favoriser une dilution et une réduction de la viscosité sans aucune précipitation de particules de zinc. Les ions de zinc restent dans la solution à des concentrations beaucoup plus importantes que prévu par la courbe de solubilité fournie dans la Fig. Une. Ceci permet la séparation plus facile des particules en suspension de la liqueur enceinte, tout en conservant une forte charge en zinc dans la solution.

10 [0042] Dans certains aspects, le traitement supplémentaire peut être effectué sans dilution de la liqueur riche. Conformément à d'autres modes de réalisation, la liqueur de lixiviation peut être diluée par l'ajout d'une quantité d'eau allant jusqu'à 30% du poids de la solution originale de NaOH pour donner une solution de faible viscosité qui facilite en outre la séparation solide-liquide. La liqueur riche peut être diluée avec de l'eau suffisante pour réduire la viscosité de la suspension d'au moins 10%, et conformément à certains aspects de l'invention d'au moins 50% et dans encore d'autres aspects par au moins 75%.

20 [0043] Les chargements élevés de zinc sont importants dans la conception d'une usine hydro métallurgique. La vitesse de dissolution augmente généralement avec l'augmentation de température de la solution et l'augmentation de l'intensité du mélange, ce qui favorise à la fois le transfert de masse accrue de l'état solide au liquide. Plus le chargement de zinc est important, le débit de circulation de la base requis pour la récupération d'une quantité donnée de zinc est faible. La réduction de la circulation du taux de base a un impact majeur sur les coûts d'exploitation.

30 [0044] La liqueur mère (solution de base contenant le zinc dissous) peut être séparée de la matière résiduelle par n'importe quel nombre de techniques disponibles dans le commerce, y compris la sédimentation, la centrifugation et la filtration.

35 [0045] Bien que la liqueur riche soit diluée, la charge de métal résultante est toujours au-dessus de la charge de métal qui aurait été obtenue si la solution n'a pas été précédemment tellement concentrée lors de l'étape d'extraction du procédé. En bref, la solution est super-saturée. En créant une telle solution sursaturée, on peut augmenter l'efficacité du traitement en réduisant au minimum la quantité de liqueur d'attaque qui doit être traitée par unité de métal récupéré.

40 [0046] Afin de réduire la quantité de matériau devant être manipulée, la liqueur lixiviation peut être reconstituée, après ce que les impuretés soient enlevés, à une concentration de base de ou près de la concentration initiale. Tel qu'il est utilisé dans les présentes, le terme " reconstitution " désigne l'augmentation de la concentration de base de la liqueur sursaturée à des niveaux proches de ceux de la première solution de lixiviation. Conformément à certains modes de réalisation, la solution riche est reconstituée pour obtenir une concentration de base de plus d'environ 25 % . Conformément à des modes de réalisation particuliers, la concentration de base est reconstituée à plus d'environ 30 % , plus d'environ 35 % , plus particulièrement supérieure à environ 40 % et dans certaines modes de réalisation d'environ 50 % à plus de 50% de base. Par la reconstitution de la liqueur riche à des concentrations plus élevées de base, la quantité de solution qui doit être traitée est réduite et la quantité d'anti- solvant nécessaire pour précipiter l'oxyde de zinc est également réduite. La reconstitution de la solution pour obtenir une solution plus concentrée peut être réalisée selon des méthodes classiques, telles que l'évaporation.

WO 2013/036268

PCT/US2011/056852

5 [0047] Il convient de noter que certains matériaux dissous tels que le
cuivre, le plomb, l'alumine, la silice, les halogènes et le calcium peuvent être
retirés à partir d'une solution de zincate de sodium avant la précipitation d'anti-
solvant par des techniques connues telles que la précipitation, la cémentation ou
l'électrolyse. Il en résulte la production ultérieure d'un produit d'oxyde de zinc de
10 grande pureté. Les procédures de purifications exactes dépendront de la
combinaison des impuretés et des propriétés particulières de la composition. Une
précipitation avec de l'oxyde de calcium ou d'autres oxydes de métaux alcalins et
de la cémentation avec du zinc métallique sont des méthodes particulièrement
utiles qui peuvent être utilisées avec de nombreux matériaux courants. Il n'est
15 pas toujours nécessaire de filtrer la solution de lixiviation avant de soumettre la
composition à la cémentation et / ou à la précipitation.

20 [0048] L'oxyde de zinc peut être précipité à partir d'une liqueur sursaturée
en ajoutant un anti-solvant soluble. Les anti-solvants sont solubles dans la
liqueur riche et forcent efficacement le zinc dissous à précipiter à partir de la
liqueur sursaturée. Un anti-solvant soluble réduit la solubilité du zinc dans la
solution de base, ce qui provoque la précipitation des espèces dissoutes- le plus
souvent sous forme d'oxyde métallique, un hydroxyde, ou un mélange d'oxydes
et d'hydroxydes.

25 [0049] Les molécules anti-solvants solubles présentent souvent une partie
hydrocarbonée non polaire et une partie polaire contenant des hétéroatomes tels
que l'oxygène, l'azote ou le soufre. C'est cette fonctionnalité polaire qui permet à
l'anti-solvant d'être soluble à la liqueur sursaturée. Des exemples spécifiques
d'anti-solvants utiles dans la présente invention comprennent, mais ne sont pas
30 limités à, le méthanol, l'éthanol, le propanol, etc. Le méthanol est
particulièrement utile et produit la précipitation des espèces dissoutes à des
quantités relativement faibles.

35 [0050] L'anti-solvant soluble abaisse la solubilité des espèces dissoutes
dans la liqueur de lixiviation, provoquant leur précipitation. Toutefois, l'anti-
solvant soluble ne neutralise pas de manière permanente ou ne détruit pas les
composants de base de la solution. Au contraire, elle constitue une nouvelle
solution qui peut être facilement séparée pour régénérer à la fois la solution de
40 base et de l'anti-solvant.

[0051] L'étape de précipitation est conduite de préférence bien en dessous
du point d'ébullition de l'anti-solvant pour éviter une vaporisation excessive de
l'anti-solvant. La température et la pression optimum sont en fonction des
propriétés physiques de l'anti-solvant.

45 [0052] La quantité du métal précipité (sous forme de pourcentage du métal
en solution totale) augmente généralement en mesure que la quantité d'anti-
solvant augmente. La quantité d'anti-solvant nécessaire varie en fonction des
conditions particulières de traitement et d'utilisation de l'anti-solvant.
50 Typiquement, environ 1 à 5 volumes d'anti-solvant pour 1 volume de liqueur
riche provoquent la précipitation de plus d'environ 90% de l'oxyde métallique
dans la liqueur sursaturée.

55

WO 2013/036268

PCT/US2011/056852

5 [0053] Le rapport réel de l'anti-solvant soluble avec la liqueur riche est en fonction de la concentration de zinc dans la solution, la concentration de la base dans la solution, et la récupération souhaitée dans le processus.

10 [0054] La précipitation commence immédiatement après l'ajout de l'anti-solvant et se termine en quelques minutes. La taille des particules d'oxyde de zinc formés initialement est <2 μm . Si on permet à la bouillie de se mélanger avant de séparer l'oxyde de zinc du liquide, la taille des particules augmente. Ceci permet d'obtenir un procédé de production de produits d'oxyde de zinc de tailles de particules différentes et des aires de surface spécifiques. La taille des
15 particules et la surface spécifique est importante dans certaines utilisations de l'oxyde de zinc.

20 [0055] En général, plus la concentration initiale de zinc dans une solution de base est importante et plus la concentration en soude caustique est importante également, le plus grand pourcentage de zinc est récupéré pour une dose donnée d'anti-solvant.

25 [0056] Une simple distillation permet généralement de récupérer des anti-solvants à points d'ébullition faible à modéré de la liqueur riche, ce qui favorise à la fois la régénération de l'anti-solvant et la solution de base. La recristallisation et d'autres moyens classiques peuvent également être utilisés pour régénérer la solution de base et l'anti-solvant. La solution de base et l'anti-solvant peuvent par la suite être recyclés respectivement dans le procédé pour traiter le lot suivant de matières brutes.

30 [0057] Un tel système de régénération est beaucoup moins coûteux que celui qui consiste à détruire la solution de base par la réaction avec de l'acide (formation d'une solution de sel de déchets), suivi de l'acquisition d'une base douce pour traiter le lot suivant de matière brute.

35 [0058] La cristallisation et la séparation de la membrane sont des exemples de procédés de régénération qui peuvent être utilisés dans cette étape. D'autres procédés de régénération peuvent également être utilisés tel qu'il pourrait être déterminé par l'homme du métier.

40 [0059] Certains aspects de la présente invention sont illustrés avec plus de détail par les exemples non limitatifs suivants.

Exemple spécifique pour la récupération de l'oxyde de zinc

45 [0060] La matière brute pour cette démonstration du procédé est une Poussière de filtres à sac d'un fabricant de lingot de laiton. Il a été traité pour récupérer un oxyde de zinc très pur comme décrit en détail ci-dessous.

50 [0061] La matière brute, appelée dans l'industrie par «laiton fumée», a été formée au cours de la production d'alliages de cuivre. Elle contenait environ 65% en poids de zinc, avec de moindres quantités de plomb, de cuivre, et d'autres matériaux. La matière brute a été analysée à l'aide de l'ICP (plasma à couplage inductif) afin de déterminer les concentrations des différentes espèces métalliques. Une analyse de la matière brute figure sur le tableau 1.



5

Tableau 1**Echantillon de solvant ZnO**

10

Matière	Résultats/Unité
B	0.34%
Cd	0.18%
Cu	0.62%
K	0.41%
Na	2.14%
Pb	10.75%
Si	0.15%
Sn	0.69%
Zn	65.3%

15

20

[0062]Autres Mg,Al,Cr,Mn,Fe,Bi 0.01-0.1%
Ti,Ni,As,Mo,Ag,Sb,W 0.001-0.01%

25

[0063]Eléments recherchés mais non détectés Be, Ca, Co, Ge, In, Nb, Sr, V,
Zr

Etape 1: Dissolution

30

[0064] Deux cents grammes de cette matière brute ont été mélangés avec 650 grammes d'une solution de base contenant de l'hydroxyde de sodium à 50% en poids. Le mélange de la matière brute et la solution de base a été chauffé à 100 ° C pendant environ une heure sous agitation continue. Une grande partie de la matière brute dissous dans la solution de base. Le chargement de zinc calculé était de plus de 250 grammes de zinc par litre de solution.

35

40

[0065] Après une heure, la solution a été refroidie à environ 50 ° C, et 325 grammes supplémentaires d'eau ont été ajoutés, ce qui réduit la résistance de base efficace pour l'équivalent de 33% de base. Aucun précipité n'a été observé. Le chargement de zinc à ce stade du procédé a été de plus de 167 grammes par litre. A noter que la solubilité du zinc dans une solution de base de 33% est seulement d'environ 145 grammes par litre, ce qui rend cette solution super-saturée tel que décrit ci-dessus.

Etape 2: Séparation Solide - Liquide

45

[0066] La liqueur riche a été séparée de la matière résiduelle par filtration à travers un filtre en fibre de verre à une température ambiante, à l'aide d'un vacuum pour améliorer la vitesse de filtration. Environ 10 grammes de résidus noirs fins sont restés sur le filtre.

50

A

WO 2013/036268

PCT/US2011/056852

5

10

[0067] La cimentation a ensuite été utilisée pour enlever l'étain, le cadmium, le plomb et le cuivre indésirables de la liqueur riche. La suspension a été chauffée à 80 ° C pendant 30 minutes avec agitation constante et ensuite environ 15 grammes de poudre fine de métal de zinc ont été mélangés dans la liqueur riche. La poudre de zinc réagit avec les ions de plomb et de cuivre en solution. Après 30 minutes, les solides sont séparés de la liqueur riche par filtration sous vide.

15

[0068] Afin d'assurer la pureté, la procédure de cimentation ci-dessus a été répétée. Peu de changement dans l'apparence de la poudre de zinc a été noté au cours de la deuxième cimentation, ce qui indique que tous les métaux au-dessous du zinc dans la série électrochimique avaient réagi avec le zinc métallique et ont été retirés de la liqueur riche.

20

Etape 3 : La précipitation de l'oxyde de zinc avec l'Anti solvant

25

[0069] La liqueur mère a été filtrée comme dans l'étape précédente, refroidie à une température ambiante et traitée avec quatre volumes de méthanol à une température et une pression ambiantes. Un précipité blanc s'est formé immédiatement lors de l'ajout du méthanol à la liqueur riche.

30

[0070] Les solides précipités ont été récupérés à partir du mélange de la solution de base et l'anti-solvant par filtration sous vide. Le filtrat a été lavé avec du méthanol pour éliminer la soude caustique et puis lavé à plusieurs reprises avec de l'eau chaude pour éliminer toute solution résiduelle de base ou de l'anti-solvant, et est ensuite séché à 100 ° C. Environ 150 grammes de poudre blanche brillante à sec ont été récupérés.

35

[0071] Le précipité produit a été analysé en utilisant l'ICP (plasma à couplage inductif) afin de déterminer les concentrations des différentes espèces métalliques. L'échantillon a été lavé que partiellement. Typiquement, les opérations à grande échelle qui utilisent le lavage complet et la purification de l'échantillon devront fournir des échantillons de pureté plus élevés et moins d'impuretés. Les impuretés peuvent être réduites à moins de 10 ppm. Les résultats obtenus pour le produit de ZnO sont présentés dans le tableau 2.

40

Tableau 2
Echantillon de produit ZnO

45

Matière	Résultats/Unités
Ca	0.23%
Na	0.31%
Si	0.28%
Zn	79.1%

50

55

WO 2013/036268

PCT/US2011/056852

5

[0072] Autres Mg,Cr,Sn 0.01-0.1%
B, Al, Mn, Fe, Ni, Cu, As, Sr, Sb, Pb 0.001-0.01%

10

[0073] Eléments recherchés mais non détectés
Ag, Be, Bi, Cd, Co, Ge, In, Mo, Nb, Ti, V, W, Zr

Etape 4: Solution de base et la régénération de l'anti-solvant

15

[0074] Le mélange de l'anti-solvant et la base a été ensuite régénéré par la distillation. Un étage de distillation conduit à une pureté de méthanol d'environ 90%. Une telle solution de méthanol et d'eau a été démontrée comme étant un anti-solvant acceptable. Si on le souhaite, en outre la purification du méthanol peut être obtenue par la rectification dans une colonne de distillation à plusieurs étages.

20

[0075] Les "boutons" de distillation ou les produits liquides lourds est une solution de base contenant de l'hydroxyde de sodium à 35% en poids. En outre le chauffage additionnel causerait la vaporisation de l'eau et la concentration de l'hydroxyde de sodium peut facilement être augmentée jusqu'à 50% (ou plus) pour une utilisation dans la lixiviation des lots ultérieurs de matières brutes.

25

[0076] L'augmentation des résultats nets de chargement de métal à la fois au niveau des équipements et de coûts d'exploitation. Moins de solution est nécessaire pour récupérer la même quantité de métal, ce qui conduit à de plus petits réservoirs, pompes, filtres, etc. Aussi, moins d'énergie thermique est également nécessaire ce qui entraîne des coûts d'exploitation moins considérables.

30

[0077] En n'augmentant pas de manière significative la viscosité de la liqueur riche, on est capable de continuer à utiliser le même équipement en aval du processus de lixiviation sans obstacle au transfert de masse. Cela se traduit par une augmentation significative du taux de production dans toute la plante hydro métallurgique entière.

35

40

45

50



WO 2013/036268

PCT/US2011/056852

5

REVENDEICATIONS

10 1. Un procédé pour la séparation de l'oxyde du zinc à partir d'une matière brute contenant un mélange de métaux et des composés de métaux qui consiste en les étapes suivantes:

15 a. la lixiviation, et d'oxydation si le zinc est présent sous forme de métal, d'une matière première contenant du zinc avec une solution concentrée de base inorganique, contenant plus de 25% en poids de la base pour former une suspension, dans lequel la base contient un caution qui ne forme pas un complexe avec le filet zinc;

20 b. la dilution, si besoin est, de la suspension avec une quantité d'eau suffisante pour réduire la viscosité de la suspension en facilitant ainsi la séparation d'une liqueur de lixiviation contenant du zinc dissous à partir de matières insolubles;

25 c. la séparation des matières insolubles de la liqueur riche; et

d. la précipitation de l'oxyde du Zinc de la liqueur riche en ajoutant un anti-solvant à la liqueur riche.

30 2. Le procédé de la revendication 1 comprend aussi:

e. la récupération de l'oxyde de zinc précipité à partir de la liqueur riche.

35 3. Le procédé de la revendication 2 comprend aussi:

f. La régénération de ladite solution de base et ledit anti-solvant pour réutilisation ultérieure.

40 4. Le procédé de la revendication 3 comprend aussi:

g. La répétition des étapes a jusqu'à f.

45 5. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite étape de lixiviation est réalisée à des températures supérieures à la température ambiante et inférieure ou égale au point d'ébullition de la suspension.

6. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite étape de lixiviation est réalisée à des températures supérieures à la température normale d'ébullition de la suspension et à des pressions supérieures à 1 atmosphère.

50 7. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite solution de base comprend de l'hydroxyde de sodium.

55

WO 2013/036268

PCT/US2011/056852

5

8. Un procédé selon la revendication 7, dans lequel la solution d'hydroxyde de sodium comprend plus de 35% NaOH en poids.

10

9. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape b facultative est omise.

15

10. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel la suspension est diluée avec de l'eau à une concentration équivalente à 35% de base.

11. Un procédé de la revendication 10 dans lequel la suspension est diluée à une concentration équivalente à 25% de base.

20

12. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit anti-solvant comprend du méthanol.

13. Un procédé selon la revendication 12, dans lequel d'environ une à cinq volumes d'anti-solvant sont ajoutés pour chaque volume de liqueur de lixiviation.

25

14. Un procédé selon la revendication 13, dans lequel ledit anti-solvant cause la précipitation de plus d'environ 90% d'oxyde de métal dans la liqueur riche.

30

15. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape c comprend en outre la reconstitution dudit liqueur riche après la séparation de la liqueur riche provenant desdits matériaux insolubles.

16. Le procédé de la revendication 1 comprend également:
L'élimination des composés dissous de ladite liqueur riche.

35

17. Un procédé selon la revendication 16, dans lequel lesdits composants sont éliminés par au moins un des précipitations et la cémentation.

40

18. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite suspension est diluée par l'ajout d'au moins 30% d'eau par rapport au poids initial de l'eau dans la suspension.

19. Un procédé pour séparer le zinc à partir d'une matière première contenant du zinc, comprenant les étapes suivantes:

45

a. La mise en contact une matière brute contenant du zinc avec une solution concentrée de base inorganique comprenant une base, dans lequel la base contient une caution qui ne forme pas un complexe avec du zinc, pour former une suspension, dans lequel la suspension comprend les matières non dissoutes et une liqueur riche contenant des matières dissoutes;

50

b. la séparation de la liqueur riche contenant du zinc dissous à partir de matières insolubles;

55

PCT/US2011/056852

WO 2013/036268

- 5 c. La purification de la liqueur riche pour éliminer les matières non-zinc solubles dans la solution de base, et
- 10 d. La précipitation de l'oxyde de zinc à partir de la liqueur riche purifiée par l'ajout d'un anti-solvant à la liqueur riche.
20. Un procédé selon la revendication 19, qui comprenant en outre:
- 15 e. la récupération de l'oxyde de zinc précipité de la liqueur de lixiviation usée.
21. Un procédé selon la revendication 20, comprenant en outre:
- f. La régénération de ladite solution de base et ledit anti-solvant pour la réutilisation en soumettant ladite liqueur à la distillation.
- 20 22. Un procédé selon la revendication 21, comprenant en outre:
- g. La répétition des a à f
- 25 23. Un procédé selon la revendication 19, dans lequel ladite étape de mise en contact est effectuée à des températures élevées.
24. Un procédé selon la revendication 19, dans lequel ladite solution de base comprend de l'hydroxyde de sodium.
- 30 25. Un procédé selon la revendication 24, dans lequel la solution d'hydroxyde de sodium NaOH comprend plus de 35% en poids.
- 35 26. Un procédé selon la revendication 19, dans lequel ledit anti-solvant comprend du méthanol.
27. Un procédé selon la revendication 26, dans lequel d'environ une à cinq volumes d'anti-solvant sont ajoutés pour chaque volume de liqueur de lixiviation.
- 40 28. Un procédé selon la revendication 19, dans lequel l'étape b comprend un procédé de séparation choisi dans le groupe constitué de la sédimentation, la filtration, la centrifugation et des combinaisons de ceux-ci.
- 45 29. Un procédé selon la revendication 19, dans lequel l'étape b comprend en outre la reconstitution de ladite liqueur riche après la séparation de la liqueur riche provenant desdits matériaux insolubles.
- 50 30. Un procédé selon la revendication 19, dans lequel la solution de base comprend d'environ 25% à 50% en poids de base.
- 55 31. Un procédé selon la revendication 20, dans lequel l'oxyde de zinc précipité est filtré, lavé pour éliminer la soude caustique et séché.

Solubilité ZnO dans une solution caustique
ZnO Solubility in Caustic Solution

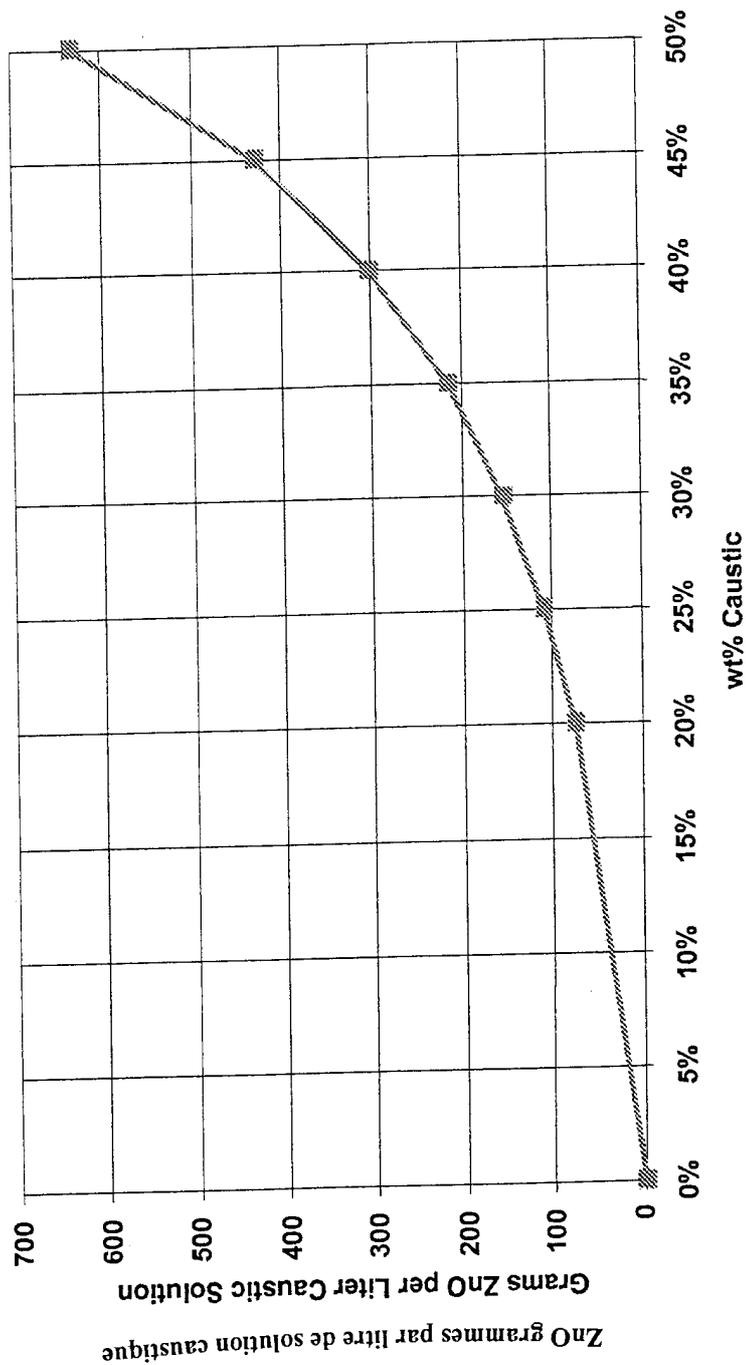


FIG. 1



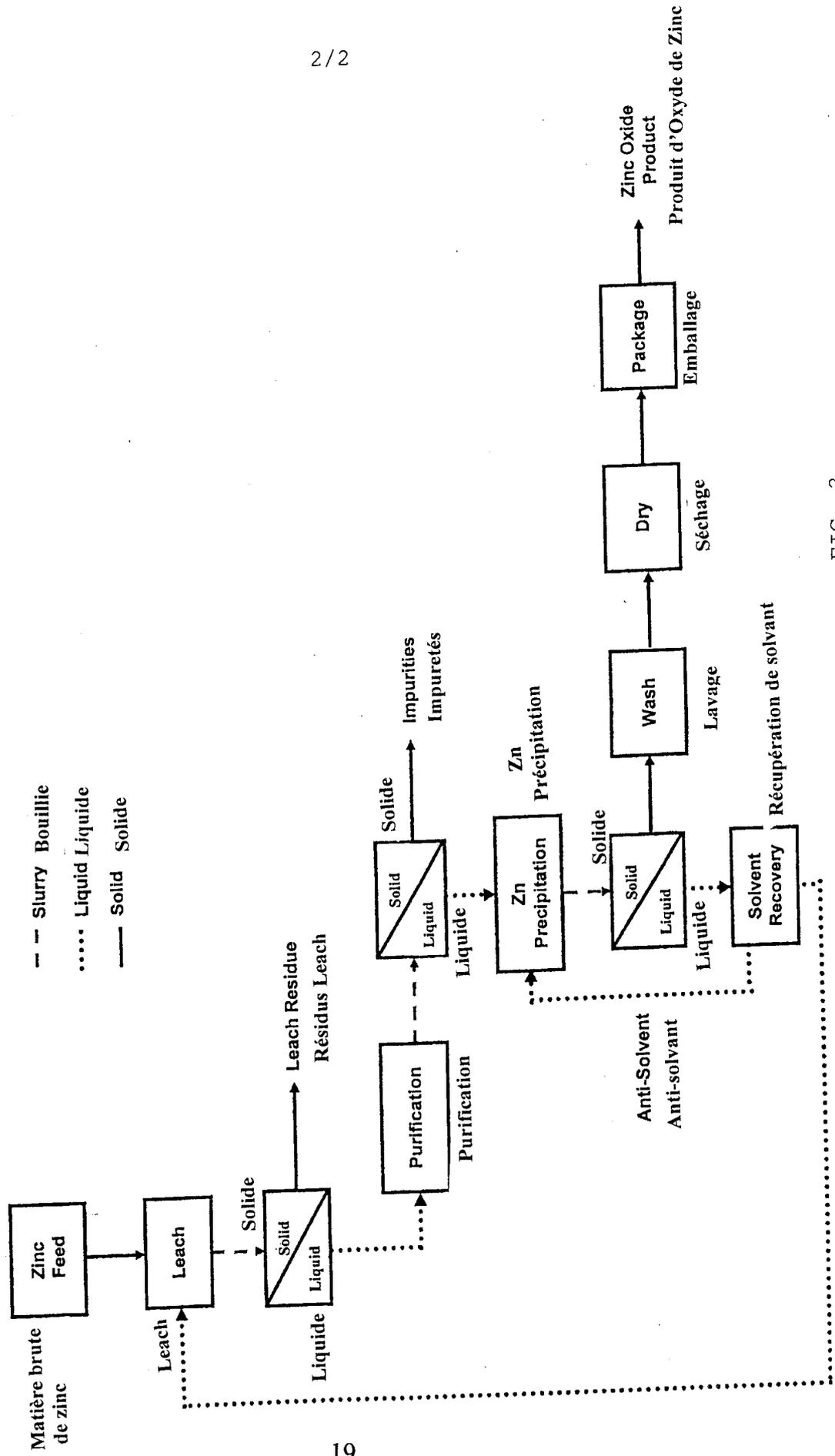


FIG. 2