

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 59997 A1** (51) Cl. internationale : **C01G 51/10; C01G 53/10; C01G 53/10; C22B 7/00**
- (43) Date de publication : **31.08.2023**

-
- (21) N° Dépôt : **59997**
- (22) Date de Dépôt : **07.09.2021**
- (30) Données de Priorité : **09.09.2020 EP 20195318.9**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/EP2021/074545 07.09.2021**
- (71) Demandeur(s) :
• **NORTHVOLT AB, Alströmergatan 20 112 47 Stockholm (SE)**
• **METAL TRADE OVERSEAS AG, Baarestrasse 18, 63025 Zug (CH)**
- (72) Inventeur(s) :
LANTTO, Cornelia ; NIEMI, Tom ; ALISAARI, Pekka ; LINDELL, Esa ; LUOMA, Rauno ; LAUKKANEN, Tuomo ; TYNJÄLÄ, Pekka ; LASSI, Ulla
- (74) Mandataire :
SABA & CO., TMP

-
- (54) Titre : **PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE SOLUTIONS DE SULFATE MÉTALLIQUE DE QUALITÉ DE BATTERIE**
- (57) Abrégé : Des solutions de sulfate métallique de qualité de batterie peuvent être préparées directement à partir d'objets métalliques produits par électrolyse, tels que des plaques de cathode, lorsque ceux-ci sont soumis à une solution aqueuse de lixiviation comprenant au moins un agent de lixiviation acide et un agent oxydant liquide dans un procédé continu à température élevée et avec un mélange vigoureux. L'invention concerne également un agencement de lixiviation comprenant une colonne de lixiviation ou un récipient de réaction.

Abrégé

Des solutions de sulfate métallique de qualité batterie peuvent être préparées directement à partir d'objets métalliques produits par électrolyse, tels que des plaques de cathode, lorsque ceux-ci sont soumis à une solution aqueuse de lixiviation comprenant au moins un agent de lixiviation acide et un agent oxydant liquide, dans un procédé en continu à température élevée et avec un mélange vigoureux. Un agencement de lixiviation comprenant une colonne ou une cuve de réaction de lixiviation est également décrit.

(Fig. 1)

Procédé de préparation de solutions de sulfate métallique de qualité batterie

Domaine technique

[001] La présente invention a trait au domaine de la technologie des batteries et de la fabrication des batteries, et en particulier à un procédé de préparation de solutions de sulfate métallique de qualité batterie adaptées à une utilisation dans la production de précurseurs pour cathodes nickel, cobalt et métaux mixtes.

Contexte de l'invention

[002] La demande de batteries lithium-ion devrait croître de façon exponentielle au cours des prochaines années. Le nickel (Ni) et le cobalt (Co) sont des éléments essentiels pour la fabrication des batteries lithium-ion, dans lesquelles ils sont utilisés comme matériaux actifs de cathode sous forme d'oxydes métalliques mixtes. Du fait de l'utilisation croissante des batteries lithium-ion, l'approvisionnement en matières premières devient problématique et demande une solution.

[003] Dans la production de batteries, les solutions de sulfate métallique de qualité batterie, principalement les solutions de sulfates de nickel, cobalt et manganèse, sont actuellement produites principalement en dissolvant des cristaux de sulfate métallique. Alternativement, les métaux peuvent être obtenus sous forme de poudre ou sous forme de briquettes produites en comprimant la poudre. Ces cristaux, poudres et briquettes sont ensuite dissous par lots dans de l'acide sulfurique pour produire des solutions de sulfate métallique de qualité batterie.

[004] Le brevet US 7 364 717 B2 revendique un procédé de conversion de nickel métallique en vrac en sulfate de nickel comprenant les étapes consistant à 1) fournir au moins une colonne de réacteur fermée contenant de nickel métallique en vrac ; 2) ajouter de l'acide sulfurique à une première pression dans chaque dite au moins une colonne de réacteur fermée, ledit acide sulfurique ayant une concentration suffisante pour dissoudre ledit nickel métallique en vrac ; 3) alimenter un gaz contenant de l'oxygène à une deuxième pression supérieure à ladite première pression après que l'acide sulfurique a commencé à réagir avec ledit nickel métallique en vrac, produisant ainsi une solution de sulfate de nickel ; et 4) collecter ladite solution de sulfate de nickel dans un bac de collecte. Il s'agit fondamentalement d'un processus en deux étapes, car l'agent oxydant est ajouté

séparément de l'acide sulfurique, et seulement après que l'acide sulfurique a commencé à réagir avec le métal en vrac. De plus, l'utilisation d'oxygène gazeux sous pression impose des exigences particulières à l'équipement utilisé.

[005] Le brevet US 9 416 023 B2 décrit un procédé en deux étapes pour préparer une
5 solution aqueuse de sulfate de cobalt ayant un pH d'au moins 4, le procédé comprenant d'abord (a) la dissolution du cobalt métallique dans de l'acide sulfurique aqueux sous une atmosphère d'hydrogène, de gaz inerte ou d'un mélange azote/oxygène comprenant de l'azote et de l'oxygène dans un rapport volumique de 6:1 à 100:1, pour obtenir ainsi une solution de sulfate de cobalt acide, et ensuite (b) le traitement de la solution de sulfate de cobalt acide avec de l'oxygène, un gaz
10 contenant de l'oxygène ou une substance libérant de l'oxygène dans un milieu aqueux.

[006] Le brevet JP63045131 (Sumitomo Metal Mining Co, publié le 26 février 1988) décrit un bain de placage au cobalt où la lixiviation elle-même est effectuée sans agent oxydant, et où du peroxyde d'hydrogène ou de l'hypochlorite de sodium est ajouté à la solution aqueuse de sulfate de cobalt dissous.

[007] Le brevet WO 2014/009208 (BASF, publié 16 janvier 2014) décrit la dissolution de
15 cobalt métallique dans de l'acide sulfurique aqueux sous atmosphère d'hydrogène, de gaz inerte ou d'un mélange d'azote et d'oxygène en faible concentration. Le rapport volumique azote : oxygène est indiqué comme étant compris entre 6:1 et 100:1, et de préférence entre 23:1 et 80:1.

[008] Le brevet GB 2104053 (INCO Ltd, publié le 2 mars 1983) concerne la production de
20 sulfates et de chlorures de nickel et de cobalt en dissolvant des morceaux du métal respectif dans de l'acide sulfurique ou chlorhydrique chaud, mais ne suggère pas l'ajout d'un agent oxydant à la solution de lixiviation.

[009] Il est encore nécessaire d'améliorer le procédé en termes de sécurité, d'économie et d'efficacité.

25 **Aperçu de l'invention**

[0010] Les présents inventeurs ont développé un nouveau procédé de préparation de
solutions de sulfate métallique de qualité batterie à partir d'objets métalliques produits par électrolyse, tels que des cathodes métalliques de nickel et de cobalt de différentes formes et tailles. Le procédé fonctionne dans des conditions relativement modérées, n'utilise que des réactifs
30 liquides, et procure un rendement et une qualité de produit final surprenants.

[0011] Par conséquent, selon un premier aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation de solutions de sulfate métallique de qualité batterie, dans lequel des objets métalliques produits par électrolyse sont soumis à une solution aqueuse de lixiviation à une température élevée et à un pH acide dans un procédé en continu avec mélange, ladite solution de lixiviation comprenant au moins un agent de lixiviation acide et un agent oxydant sous forme liquide. En continu signifie ici que des objets métalliques, un agent de lixiviation et un agent oxydant peuvent être ajoutés et que la solution de sulfate métallique de qualité batterie résultante peut être soutirée sans interrompre le processus.

[0012] Selon un mode de réalisation préféré, ledit mélange est réalisé par recirculation de la solution aqueuse de lixiviation à travers une colonne de lixiviation fonctionnant à contre-courant. La recirculation signifie ici que la solution de lixiviation est pompée dans une boucle fermée, sortant et rentrant dans une cuve de réaction, c'est-à-dire une partie de l'équipement de traitement contenant les objets métalliques produits par électrolyse. À contre-courant signifie que tandis que les objets métalliques sont introduits dans une direction dans une cuve de réaction, par exemple une colonne, la solution de lixiviation est introduite dans la cuve de réaction dans une direction sensiblement opposée. Dans un mode de réalisation où la cuve de réaction est une colonne verticale ou sensiblement verticale, les objets métalliques sont introduits par le haut, et la solution de lixiviation est recirculée de telle sorte qu'elle entre dans la colonne sensiblement par le bas.

[0013] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé est mis en œuvre de telle sorte que la solution de sulfate métallique de qualité batterie résultante ait une concentration résiduelle d'acide sulfurique comprise entre 0 et 10 g/l, et de préférence entre 0 et 6 g/l.

[0014] Selon un mode de réalisation du procédé ci-dessus, les objets métalliques produits par électrolyse sont choisis parmi des plaques, des carrés, des ronds, des couronnes et des copeaux de cathode de nickel, et la solution de sulfate métallique résultante est une solution de sulfate de nickel de qualité batterie.

[0015] Selon un autre mode de réalisation du procédé ci-dessus, les objets métalliques produits par électrolyse sont choisis parmi des plaques, des carrés, des ronds, des couronnes et des copeaux de cathode de cobalt, et la solution de sulfate métallique résultante est une solution de sulfate de cobalt de qualité batterie.

[0016] Selon un mode de réalisation, librement combinable avec l'un quelconque des aspects et modes de réalisation qui précèdent, l'agent de lixiviation acide est sélectionné dans le groupe comprenant l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide oxalique, l'acide citrique, ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. L'agent de lixiviation acide est de
5 préférence l'acide sulfurique.

[0017] Selon un autre mode de réalisation, librement combinable avec l'un quelconque des aspects et modes de réalisation qui précèdent, l'agent oxydant est sélectionné dans le groupe comprenant le peroxyde d'hydrogène, les halogènes et les composés halogénés tels que les chlorates et perchlorates, l'acide citrique et l'acide oxalique. De préférence, ledit agent oxydant est
10 le peroxyde d'hydrogène.

[0018] Selon un mode de réalisation, la solution de lixiviation comprend un mélange d'acide sulfurique et d'acide citrique.

[0019] Selon un mode de réalisation, librement combinable avec l'un quelconque des aspects et modes de réalisation qui précèdent, le pH est maintenu dans un intervalle de 1 à 6, préférablement dans un intervalle de 1 à 4, préférablement encore dans un intervalle de 1,5 à 3, et
15 le plus préférablement à un pH de $2 \pm 0,2$.

[0020] Selon un mode de réalisation, à nouveau librement combinable avec l'un quelconque des aspects et modes de réalisation qui précèdent, la température est maintenue entre 50 °C et jusqu'à 100 °C, ou jusqu'au point d'ébullition de la solution de lixiviation, de préférence entre 75 °C
20 et le point d'ébullition de la solution de lixiviation. Selon un mode de réalisation, la solution de lixiviation est refroidie ou pressurisée pour éviter l'ébullition.

[0021] En raison de l'action de l'acide de lixiviation et du mélange vigoureux obtenu par la recirculation, les objets métalliques produits par électrolyse finissent par se réduire en raison de la dissolution, formant des particules plus petites, appelées fines. Par conséquent, une étape de
25 séparation des fines métalliques est de préférence incluse dans le procédé, soit une étape de séparation solide/liquide, de préférence une étape de séparation magnétique.

[0022] Un autre aspect de la présente invention concerne un agencement pour mettre en œuvre le procédé décrit ici, comprenant au moins une cuve de réacteur avec une boucle de recirculation, une pompe, un séparateur solide/liquide, des entrées pour l'ajout d'acide de
30 lixiviation, d'agent oxydant et d'objets métalliques produits par électrolyse, et au moins une sortie

pour l'évacuation de la solution de sulfate métallique, dans lequel des objets métalliques peuvent être ajoutés et une solution de sulfate métallique de qualité batterie peut être prélevée sans interruption du processus.

[0023] Selon un mode de réalisation du deuxième aspect, la cuve du réacteur est une colonne sensiblement verticale adaptée pour contenir des objets métalliques ajoutés à une extrémité, et pour recevoir la solution de lixiviation en recirculation à contre-courant par rapport à la direction d'ajout des objets métalliques.

[0024] Selon un mode de réalisation, la cuve du réacteur est constituée d'un matériau polymère renforcé de fibres.

[0025] En conséquence du présent processus de lixiviation et/ou de l'utilisation de l'agencement ci-dessus, du choix de la matière première et des possibilités améliorées de contrôle du processus, la solution de sulfate métallique de qualité batterie résultante aura une très faible concentration en sodium et une concentration en cuivre de l'ordre du ppm. En outre, les concentrations restantes d'impuretés telles que le fer et le zinc seront très faibles, les valeurs exactes dépendant de la matière première et des paramètres de procédé choisis. Il est important de noter que la solution de sulfate métallique de qualité batterie résultante a également une faible concentration résiduelle en acide sulfurique comprise entre 0 et 10 g/l, préférablement entre 0 et 6 g/l, ce qui constitue un paramètre important lors de la détermination de la qualité de la solution de sulfate métallique de qualité batterie.

20 Brève description des dessins

[0026] Suit maintenant une description plus détaillée, à titre d'exemple, en référence aux dessins en annexe, dans lesquels

[0027] La figure 1 montre schématiquement un agencement utilisé pour des essais de lixiviation à petite échelle d'objets métalliques produits par électrolyse, illustrés ici par des cathodes métalliques.

[0028] La figure 2 est un graphique montrant l'effet du taux de circulation et de la concentration d'acide sulfurique sur le taux de lixiviation des cathodes de nickel. À gauche (A), le taux de lixiviation est tracé en fonction du taux de circulation du nickel soumis à un mélange de 167 g/l d'acide sulfurique et 167 ml/l de peroxyde d'hydrogène. À droite (B) le taux de lixiviation est tracé en fonction du taux de circulation pour un mélange de 100 g/l de Ni et 7 g/l d'acide sulfurique.

[0029] La figure 3 est un graphique montrant l'effet de la température de lixiviation sur le taux de lixiviation des cathodes de nickel.

[0030] La figure 4 est un graphique montrant l'effet de la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène sur le taux de lixiviation du nickel, exprimé en gNi/h à un taux de circulation de 0,4 m/s.

Description détaillée

[0031] Avant d'entrer dans les détails, il convient de comprendre que la terminologie employée ici est utilisée dans le but de décrire des modes de réalisation particuliers uniquement et n'est pas limitative, puisque la portée de la présente divulgation ne sera limitée que par les revendications en annexe et les réalisations équivalentes à celles-ci.

[0032] Il convient de noter que, telles qu'elles sont utilisées dans la présente description et dans les revendications en annexe, les formes singulières « un », « une » et « le » ou « la » incluent les formes correspondantes au pluriel, à moins que le contexte ne dicte clairement le contraire.

[0033] L'« électro-extraction » est un processus où des métaux sont récupérés dans une cellule électrolytique. Une solution aqueuse contenant des sulfates métalliques est soumise à un potentiel électrique, moyennant quoi les cations métalliques sont attirés vers la surface du pôle négatif, qui est la cathode, sur laquelle ils se déposent sous forme de métal pur.

[0034] L'« électroraffinage » est un processus connexe où les impuretés sont éliminées. Des anodes comprenant un métal impur sont soumises à un potentiel électrique à l'intérieur d'une cellule électrolytique, qui corrode les anodes en solution, et le métal pur raffiné se dépose sur les cathodes. Les procédés d'électro-extraction et d'électroraffinage procurent des métaux produits par électrolyse, déposés sur la cathode ou formant celle-ci, et sont disponibles sous différentes formes.

[0035] Les termes « plaques, carrés, ronds, couronnes, tubes et barres » font référence à différentes formes géométriques du matériau de la cathode métallique.

[0036] Le terme « qualité batterie » tel qu'utilisé dans « sulfate de nickel de qualité batterie » et « sulfate de cobalt de qualité batterie » fait référence à la qualité, c'est-à-dire au niveau d'impuretés. Une pureté de 99,9 % est souvent requise. Les spécifications exactes peuvent varier

en fonction de l'utilisation envisagée et des spécifications des batteries, mais ce terme est néanmoins bien compris par l'homme du métier.

[0037] Le terme « en continu » est utilisé au sens usuel de l'homme du métier. Un processus est considéré comme fonctionnant en continu si les matières premières peuvent être ajoutées et le produit collecté sans interrompre le processus. Cela n'exclut pas qu'un processus en continu soit aussi interrompu occasionnellement, par exemple pour la maintenance. D'autre part, un procédé par lots est caractérisé en ce que les matières premières sont ajoutées en quantités spécifiées, et le procédé est mis en œuvre pour fournir un produit et les produits récupérés, avant qu'un nouveau lot puisse être traité.

10 [0038] Les présents inventeurs ont identifié une nouvelle matière première pour la production de solutions de sulfate métallique et ont développé un procédé nouveau et amélioré pour préparer des solutions de sulfate métallique de qualité batterie, dans lequel des objets métalliques produits par électrolyse sont soumis à une solution aqueuse de lixiviation à une température élevée et à un pH acide dans un procédé en continu avec mélange, ladite solution de lixiviation comprenant au moins un agent de lixiviation acide et un agent oxydant sous forme liquide. Le procédé peut également fonctionner en mode par lots, semi-continu ou continu, mais selon un mode de réalisation préféré, le procédé est continu, ce qui signifie que des objets métalliques, un agent de lixiviation et éventuellement un agent oxydant peuvent être ajoutés, et la solution de sulfate métallique de qualité batterie résultante peut être extraite sans interruption du processus. De préférence, des objets métalliques, un agent de lixiviation et éventuellement un agent oxydant sont ajoutés, et la solution de sulfate métallique de qualité batterie résultante est extraite sans interruption du procédé.

[0039] Selon un mode de réalisation préféré, le procédé est mis en œuvre de telle sorte que la solution de sulfate métallique de qualité batterie résultante ait une concentration résiduelle d'acide sulfurique comprise entre 0 et 10 g/l, et de préférence entre 0 et 6 g/l. L'homme du métier est familiarisé avec le dosage de l'acide sulfurique résiduel, par exemple par titrage ou par réfractométrie. Une faible concentration en acide sulfurique est particulièrement avantageuse lorsque les solutions de sulfate métallique sont destinées à la fabrication de matériaux actifs de cathode pour des batteries lithium-ion. Lors de la manipulation ultérieure des solutions de sulfate métallique de qualité batterie, les hydroxydes métalliques (qui sont un précurseur) sont précipités à l'aide d'ammoniac et/ou d'hydroxyde de sodium, de telle sorte que l'excès d'acide doit être

neutralisé en utilisant soit une poudre métallique facilement soluble, soit un agent neutralisant. Pour cette raison, une faible concentration d'acide résiduel est très avantageuse.

[0040] Selon un mode de réalisation du procédé ci-dessus, les objets métalliques produits par électrolyse sont choisis parmi des plaques, des carrés, des ronds et des couronnes de cathode de nickel, et la solution de sulfate métallique résultante est une solution de sulfate de nickel de qualité batterie.

[0041] Selon un autre mode de réalisation du procédé ci-dessus, les objets métalliques produits par électrolyse sont choisis parmi des plaques, des carrés, des ronds et des couronnes de cathode de cobalt, et la solution de sulfate métallique résultante est une solution de sulfate de cobalt de qualité batterie.

[0042] Il s'est avéré très surprenant que des objets métalliques solides produits par électrolyse, tels que des plaques, des carrés, des ronds et des couronnes de cathode, puissent être utilisés. Contrairement aux cristaux, aux poudres et aux briquettes de sulfate métallique, les objets métalliques solides résistent à la dissolution et à la lixiviation, et on ne pouvait pas s'attendre à ce qu'ils puissent être pratiquement utilisés à cette fin. En surmontant les difficultés pratiques, il a été découvert que l'utilisation de métal produit par électrolyse procure un minimum d'impuretés dans le processus de lixiviation et évite la nécessité d'étapes de purification ultérieures.

[0043] Un avantage du procédé décrit ici consiste en outre en ce qu'il permet l'utilisation d'une nouvelle source de métal. Dans la production primaire de nickel, les cathodes constituent le segment le plus important du marché, ce qui assure une bonne disponibilité. À l'inverse, la disponibilité et le prix des cristaux de sulfate métallique ainsi que la disponibilité des poudres et briquettes métalliques sont parfois un facteur limitant, moyennant quoi l'utilisation d'une nouvelle matière première constitue un avantage significatif.

[0044] Avant le processus de lixiviation décrit ici, les objets métalliques produits par électrolyse, tels que des plaques cathodiques, sont de préférence découpés, hachés ou autrement divisés en morceaux de taille appropriée, s'adaptant à l'appareil ou à la cuve de réaction à utiliser. Les cathodes métalliques de nickel ou de cobalt ont généralement une forme régulière mais peuvent également présenter une forme irrégulière. Les cathodes utilisées peuvent être des cathodes complètes ou de toute autre taille ou forme, découpées à partir de la plaque complète initiale, ou présenter d'autres formes produites par un procédé d'électro-extraction ou d'électroraffinage. Des

matériaux de toute configuration de qualité non standard contenant du nickel ou du cobalt peuvent également être considérés comme des matériaux adaptés au procédé en question.

[0045] La lixiviation peut être utilisée pour récupérer par exemple un métal de valeur à partir d'un mélange complexe, tel que du minerai broyé provenant de l'industrie minière, ou de déchets de batterie broyés lors de la récupération de matériaux de batterie. Il est donc contre-intuitif d'utiliser un métal pur comme matière première dans un processus de lixiviation. Un homme du métier n'aurait pas considéré l'utilisation d'un métal pur comme matière première pour un procédé de lixiviation, et s'il l'avait envisagé, l'homme du métier aurait été découragé d'essayer en raison de la résistance à la lixiviation présentée par les métaux solides. De fait, les procédés de l'art antérieur pour la lixiviation de métaux solides, dans la mesure où de tels procédés sont décrits, impliquent généralement des conditions très dures telles que des concentrations élevées d'acide et d'agents oxydants, des températures élevées, etc. et nécessitent par conséquent l'utilisation de cuves émaillées pour résister à la corrosion. Lorsque les procédés de l'art antérieur reposent sur l'utilisation de gaz sous pression, tel que l'oxygène, cela implique des défis techniques tels que la manipulation de gaz sous pression, le mélange de gaz dans un liquide, la nécessité de renforcer les cuves de réaction, etc. L'utilisation de gaz, et en particulier de gaz inflammables tels que l'hydrogène, comporte également des risques d'incendie et d'explosion.

[0046] Selon un mode de réalisation, librement combinable avec l'un quelconque des aspects et modes de réalisation qui précèdent, l'agent de lixiviation acide est sélectionné dans le groupe comprenant les acides aqueux, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide oxalique, l'acide citrique ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci, sans y être limité. L'agent de lixiviation acide est de préférence l'acide sulfurique. L'acide sulfurique est un produit chimique industriel largement utilisé, facilement disponible à un prix raisonnable, rendant le procédé décrit ici à la fois pratique et abordable.

[0047] Selon un mode de réalisation, l'agent de lixiviation est un mélange d'acide sulfurique et d'acide citrique.

[0048] Selon un autre mode de réalisation, librement combinable avec l'un quelconque des aspects et modes de réalisation qui précèdent, l'agent oxydant est sélectionné dans le groupe comprenant le peroxyde d'hydrogène, les halogènes et les composés halogénés tels que les chlorates et perchlorates, l'acide citrique et l'acide oxalique. De préférence, ledit agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène. Le peroxyde d'hydrogène est également un produit chimique industriel

largement utilisé, le plus souvent pour le blanchiment de la pâte à papier et du papier, et il est disponible en grandes quantités. Dans une variante particulière, la concentration en peroxyde d'hydrogène est comprise dans une plage de fraction molaire comprise 0,5 et 1,2 entre le peroxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique.

5 [0049] Selon un mode de réalisation, librement combinable avec l'un quelconque des aspects et modes de réalisation qui précèdent, le pH est maintenu dans un intervalle de 1 à 6, préférablement dans un intervalle de 1 à 4, préférablement encore dans un intervalle de 1,5 à 3, et le plus préférablement à un pH de 2 +/- 0,2. À un pH aussi bas, en combinaison avec la température élevée, la présence d'un agent oxydant et un mélange efficace, par exemple par recirculation, la
10 lixiviation se déroule à une vitesse étonnamment élevée, rendant le procédé pratiquement applicable.

[0050] Selon un mode de réalisation, à nouveau librement combinable avec l'un quelconque des aspects et modes de réalisation qui précèdent, la température est maintenue à une température comprise entre 50 °C et 100 °C, ou jusqu'au point d'ébullition de la solution de
15 lixiviation, de préférence entre 75 °C et le point d'ébullition de la solution de lixiviation. Selon un mode de réalisation, la solution de lixiviation est refroidie ou pressurisée pour éviter l'ébullition.

[0051] De préférence, un chauffage externe peut être appliqué lors du démarrage du procédé. La dilution de l'acide sulfurique ainsi que la réaction de lixiviation elle-même sont cependant des réactions exothermiques, et pendant le fonctionnement la pompe de recirculation
20 contribuera également à une augmentation de la température. Il est envisagé qu'un taux de production élevé et un taux de recirculation élevé nécessiteront un refroidissement, tandis qu'un taux de production faible ainsi que le démarrage du procédé nécessiteront un chauffage. Le refroidissement et le chauffage sont de préférence réalisés à l'aide d'échangeurs de chaleur dans la boucle de recirculation. L'avantage de cette solution est qu'en s'affranchissant des modes de
25 chauffage traditionnels, tels que l'injection de vapeur, on évite également l'introduction d'impuretés, telles que le fer, fréquemment rencontrées dans les eaux de process. Un avantage supplémentaire de la recirculation décrite par les présents inventeurs est qu'elle redistribue la chaleur produite par les réactions exothermiques dans tout le système, réduisant le besoin d'un refroidissement spécifique de la cuve de réaction.

30 [0052] Le mélange est réalisé en recirculant la solution de lixiviation, la recirculation signifiant que la solution de lixiviation est pompée dans une boucle fermée, sortant et rentrant dans une

partie de l'équipement de traitement contenant les objets métalliques produits par électrolyse. En raison de l'action de l'acide de lixiviation et du mélange vigoureux obtenu par la recirculation, les objets métalliques produits par électrolyse finissent par se dissoudre et se réduire, formant des morceaux et des particules plus petits en forme de feuille, appelés fines.

5 [0053] La recirculation est de préférence ajustée à une vitesse à laquelle un mélange efficace est obtenu et où la chaleur produite par la dissolution exothermique est évacuée de la cuve ou colonne de réaction. Le débit de recirculation dépend de la taille de la colonne et de l'appareil, et un débit approprié peut être déterminé par un homme du métier. Sur la base des expériences réalisées par les inventeurs, un débit peut être sélectionné par exemple dans l'intervalle de 10 à
10 100 l/h, et est de préférence d'environ 50 l/h.

[0054] La recirculation est de préférence effectuée à contre-courant. Cela signifie que lorsque les objets métalliques produits par électrolyse sont chargés dans une cuve de réaction dans une direction, par exemple par le haut, la solution de lixiviation est pompée dans ladite cuve dans la direction opposée, par exemple par le bas. Un avantage de cet agencement est que la solution de
15 lixiviation, éventuellement rechargée en acide et en agent oxydant frais, rencontrera d'abord les objets métalliques les plus désintégrés, ce qui aidera à maintenir les petites pièces ou feuilles et lesdites fines dans la cuve de réaction. Le flux de solution de lixiviation entrant par le fond de la cuve de réaction assurera un bon mélange, créant éventuellement un effet similaire à celui d'un lit fluidisé, faisant tourbillonner les objets métalliques dans la solution de lixiviation et les frottant les
20 uns contre les autres.

[0055] Sans vouloir être limités par la théorie, les inventeurs envisagent que la recirculation à contre-courant en tant que telle provoque également un cisaillement et améliore la lixiviation. Les objets métalliques et les fines seront soumis à la gravité, et par un ajustement approprié du taux de recirculation, tous les solides peuvent être maintenus à l'intérieur de la cuve de réaction.
25 Néanmoins, une étape de séparation des fines métalliques est de préférence incluse dans le procédé. Différents dispositifs pour séparer les solides des liquides sont disponibles dans le commerce et comprennent par exemple des filtres, des décanteurs, des épurateurs par voie humide, des hydrocyclones, des centrifugeuses et des séparateurs magnétiques. De préférence, ladite étape de séparation est une étape de séparation magnétique.

30 [0056] Une étape de séparation magnétique peut être mise en œuvre à l'aide d'un filtre magnétique, comportant par exemple des éléments magnétiques tels que des tiges ou des plaques

positionnées dans le trajet d'écoulement de la solution de lixiviation en recirculation. Les fines métalliques adhèrent au filtre magnétique et sont éliminées de la circulation. Quand le filtre magnétique atteint sa capacité, il peut être retiré et nettoyé, mécaniquement ou manuellement. Les fines collectées peuvent être soumises à une lixiviation supplémentaire, récupérées ou éliminées, selon les besoins. En agencant deux filtres magnétiques en parallèle, le flux peut être dévié d'un filtre à l'autre, un filtre étant « nettoyé » pendant que l'autre est en fonctionnement. Des séparateurs magnétiques semi-continus sont également disponibles sur le marché. Ledit ou lesdits filtres ou séparateurs sont préférablement positionnés dans la recirculation entre la sortie de la cuve de réaction et la pompe, minimisant ainsi la quantité de fines qui entrent dans la pompe.

10 [0057] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape de séparation des fines métalliques de la solution de lixiviation en recirculation comprend l'élimination du cuivre, le cuivre métallique se déposant sur les fines métalliques et lesdites fines étant éliminées de la circulation.

[0058] Un autre aspect de la présente invention concerne un agencement pour mettre en œuvre le procédé décrit ici, comprenant au moins une cuve de réacteur avec une boucle de recirculation, une pompe, un séparateur solide/liquide, des entrées pour l'ajout d'acide de lixiviation, d'agent oxydant et d'objets métalliques produits par électrolyse, et une sortie pour l'évacuation de la solution de sulfate métallique, dans lequel des objets métalliques peuvent être ajoutés et une solution de sulfate métallique de qualité batterie peut être prélevée sans interruption du processus. Dans certaines variantes, la cuve peut également comporter une sortie pour les fines métalliques.

[0059] Un exemple d'un tel agencement est représenté schématiquement sur la figure 1, qui montre schématiquement un agencement comprenant une cuve de réacteur (1) chargée d'objets métalliques produits par électrolyse (2) et une boucle de recirculation (3) avec une pompe de recirculation (4) et des pompes (5) et (6) pour alimenter la solution de lixiviation, par exemple un acide de lixiviation et éventuellement un agent oxydant, et pour le contrôle du pH, respectivement. Un séparateur solide/liquide, par exemple un élément magnétique (7) ou un filtre magnétique pour la séparation des fines, est également indiqué. Selon un mode de réalisation, deux éléments ou filtres magnétiques peuvent être disposés en parallèle. Une pompe (8) est pourvue pour le prélèvement d'une solution de NiSO_4 , de préférence à une concentration de 100 g/l. La cuve du réacteur (1) est de préférence une colonne sensiblement verticale. Facultativement, un dispositif d'alimentation (9) peut être agencé en association avec la cuve de réaction (1) de telle sorte que

des objets métalliques produits par électrolyse (2) puissent être ajoutés en continu ou en semi-continu pendant le fonctionnement du réacteur.

[0060] Alors que la lixiviation a été appliquée à différentes matières premières contenant du métal, telles que des minerais broyés, il est très contre-intuitif de l'appliquer à des objets
5 métalliques solides, comme dans ce cas des objets métalliques solides produits par électrolyse, par exemple des cathodes sous forme de plaques, de carrés, de ronds, de couronnes ou de barres. L'homme du métier s'attendrait à ce que cela soit inefficace et prenne du temps, et avant la contribution des présents inventeurs, la lixiviation d'objets métalliques solides n'était pas considérée comme une alternative.

10 [0061] En conséquence du présent processus de lixiviation, la solution de sulfate métallique de qualité batterie présentera une faible concentration en sodium et une concentration en cuivre de l'ordre du ppm. De plus, les concentrations restantes de fer et de zinc seront très faibles, les valeurs exactes dépendant de la matière première et des paramètres de procédé choisis.

[0062] En référence à la figure 1, un procédé peut être conduit comme suit : une cuve de
15 réacteur sensiblement droite ou verticale (1) est chargée d'objets métalliques produits par électrolyse (2) formant un lit desdits objets métalliques. Une solution de lixiviation est alimentée dans le système à l'aide d'une pompe (5) et le pH est contrôlé en dosant un acide fort, par exemple de l'acide sulfurique, via une pompe (6) en réponse à une mesure de pH obtenue par un capteur (non représenté). La solution de lixiviation est recirculée à contre-courant à travers le lit d'objets
20 métalliques à travers une boucle (3) et à l'aide d'une pompe (4). Le pH est ajusté si nécessaire. Éventuellement, un séparateur solide/liquide, tel qu'un élément ou un filtre magnétique (7) pour séparer les fines, est disposé dans la boucle (3). De même, un échangeur de chaleur (non représenté) peut être agencé dans ladite boucle pour chauffer ou refroidir la solution de lixiviation selon les besoins. Une pompe (8) est pourvue pour prélever la solution de sulfate métallique, par
25 exemple une solution de sulfate de nickel ayant une concentration de 100 g de nickel par litre. Un dispositif d'alimentation (9) peut être agencé pour alimenter automatiquement des objets métalliques produits par électrolyse (2) dans le réacteur (1) sans interrompre le processus de lixiviation. Le débit d'alimentation des objets métalliques, l'ajout d'un agent de lixiviation et d'un agent oxydant facultatif, la température, le pH et le taux de recirculation sont ajustés de manière à
30 obtenir une production continue d'une solution de sulfate métallique répondant aux paramètres de qualité souhaités.

[0063] Au cours de la lixiviation, les objets métalliques produits par électrolyse, par exemple des cathodes métalliques de nickel ou de cobalt, sont traités avec l'agent de lixiviation, de préférence un acide aqueux choisi parmi l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide oxalique, l'acide citrique ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci, par exemple une
5 combinaison d'acide sulfurique et d'acide citrique.

[0064] De préférence, l'agent de lixiviation est un acide aqueux, tel qu'un acide aqueux inorganique ou organique. La concentration de l'acide frais introduit peut varier dans une large plage, par exemple entre 0,1 et 18,4 mol/l, et de préférence dans une plage comprise entre 1,5 et 15 mol/l. De préférence, ledit acide aqueux a une valeur de pH comprise entre 0 et 2. La quantité
10 d'acide est ajustée pour maintenir un excès d'acide par rapport au métal correspondant (nickel ou cobalt). La concentration d'acide résiduel varie dans une plage de 0,5 à 20 g/l et de préférence dans une plage de 0,5 à 6 g/l ou moins.

[0065] Dans certaines variantes du procédé, l'agent de lixiviation est l'acide sulfurique, et le peroxyde d'hydrogène est utilisé comme agent oxydant. La concentration en peroxyde d'hydrogène
15 est de préférence comprise dans une plage de fraction molaire de 0,5 à 1,1 entre le peroxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique.

[0066] Le procédé est mis en œuvre à une température comprise dans une plage de 20 °C à 100 °C, ou de préférence de 50 °C jusqu'au point d'ébullition de la solution utilisée dans le procédé, par exemple à une température de 60 °C, 70 °C, 80 °C ou 90 °C. Un chauffage et/ou un
20 refroidissement externes peuvent être utilisés pour maintenir la stabilité de la température du procédé.

[0067] Le réacteur et les équipements, conduites et cuves ou réservoirs associés sont réalisés dans un matériau résistant aux acides forts et aux agents oxydants, tel qu'un composite polymère, de l'acier inoxydable duplex, de l'acier revêtu ou des revêtements polymères. Dans un mode de
25 réalisation, l'équipement en contact avec la solution de lixiviation est réalisé en polymère renforcé de fibres.

[0068] Dans un mode de réalisation, l'opération de lixiviation dure entre quelques minutes et plusieurs heures. Le mélange réactionnel est par exemple recyclé par un pompage vigoureux à contre-courant afin d'obtenir un bon mélange et d'éviter une décantation des composés insolubles.

Tous ces dispositifs doivent être suffisamment résistants à la corrosion et peuvent être fabriqués à partir de matériaux et de revêtements similaires à ceux décrits pour le réacteur lui-même.

[0069] Le procédé aboutit à une dissolution étonnamment rapide et efficace des objets métalliques produits par électrolyse, par exemple des cathodes métalliques solides en nickel ou en cobalt. Une solution de sulfate métallique ou une solution de chlorure métallique est obtenue et peut être siphonnée de la circulation tandis qu'une solution de lixiviation fraîche et de nouveaux objets métalliques sont ajoutés, ce qui rend le processus continu. Simultanément, les fines métalliques contenant du cuivre sont retirées de la circulation, soit en continu, soit en semi-continu, éliminant efficacement le cuivre de la solution.

10 Exemples

Exemple 1. Lixiviation en laboratoire

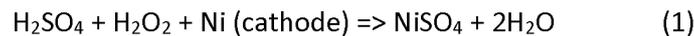
[0070] Un équipement de laboratoire a été assemblé, comprenant une colonne verticale résistante aux acides, des pompes et les capteurs de température et de pH nécessaires. La colonne a été chargée de plaques de cathode en nickel métallique de 6 kg (taille 1" x 1", soit environ 2,5 x 2,5 cm). Une solution d'acide sulfurique a été ajoutée à la colonne. La quantité d'acide sulfurique ajoutée correspondait à une concentration en acide de 167 g/l dans un volume de 4 l. La solution d'acide sulfurique a été mise en circulation à travers le fond du lit de la colonne à un débit de 5 l/min. On a ajouté dans la colonne 670 ml d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 30 % en masse, lentement afin d'éviter une surchauffe de la colonne. Pendant l'ajout de peroxyde, la température de la colonne a été maintenue à 80 °C. Après l'ajout de peroxyde d'hydrogène, une solution acide de sulfate de nickel à une concentration en nickel d'environ 100 g/l a été obtenue.

[0071] Une solution d'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène ont été ajoutés à un débit constant dans la circulation, à une concentration de 167 g/l et 167 ml/l, respectivement. Le volume de la solution dans la colonne a été maintenu constant en éliminant la solution de produit à un débit égal. La température dans la colonne a été maintenue à 80 °C en appliquant au besoin un chauffage externe.

[0072] Le débit d'alimentation de la solution d'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène dans la colonne a été ajusté sur la base du pH de la solution de sulfate de nickel en circulation. Le débit d'alimentation des réactifs a été ajusté à un niveau auquel le pH de la solution augmentait lentement vers un pH cible de 2,1.

[0073] Le pH a ensuite été maintenu constant à environ 2,1 en ajoutant une solution d'acide sulfurique à une concentration de 300 g/l. Dans des conditions de lixiviation stables, la concentration en nickel de la solution de produit de sulfate était de 100 g/l et la concentration d'acide sulfurique résiduel était de 5 g/l. Pendant le régime constant du procédé, un taux de lixiviation d'environ 50 gNi/h a été atteint.

[0074] Aucune formation visible de gaz n'a été observée dans les conditions de lixiviation constantes. La lixiviation des plaques cathodiques en nickel peut ainsi être exprimée par l'équation 1 :



10 Exemple 2. Lixiviation dans une installation pilote

[0075] Un équipement pilote comprenant une colonne de lixiviation, un réservoir de mélange, des réservoirs de stockage et de la tuyauterie a été construit à partir d'un matériau polymère renforcé de fibres et supporté par un châssis en acier. La configuration correspondait à l'agencement représenté schématiquement sur la figure 1, mis à part qu'aucun dispositif d'alimentation (9) n'était inclus. Des objets métalliques solides produits par électrolyse (plaques de cathode en nickel) ont été ajoutés manuellement. De plus, la solution a été conduite dans un réservoir de mélange (non représenté) après l'étape de filtration (7) mais avant la pompe (4) dans la conduite (3). À partir de ce réservoir, une solution de produit a été envoyée dans un réservoir de stockage via un trop-plein.

[0076] Des équipements auxiliaires tels que des pompes péristaltiques, des débitmètres, un capteur de pH, un capteur de potentiel d'oxydo-réduction (ORP), des capteurs de température et des transmetteurs de pression ont été inclus, selon les besoins. L'équipement pilote a été connecté aux systèmes d'eau de chauffage et de refroidissement. La colonne de lixiviation avait un diamètre de 250 mm, une hauteur de lit de 2,5 m et une capacité suffisante pour contenir environ 800 à 1200 kg de plaques de cathode, selon la densité de chargement.

[0077] Les produits chimiques utilisés pour la lixiviation et les ajustements de pH consistaient en de l'acide sulfurique de qualité technique à 17 %, de l'acide sulfurique de qualité technique à 96 % et du peroxyde d'hydrogène de qualité technique à 35 %.

[0078] La teneur en acide sulfurique a été analysée par titrage au NaOH (aq.) en présence de méthyl orange comme indicateur. Le titrage a été effectué jusqu'à ce que la couleur de l'indicateur

passe du rouge/rose au jaune. Lorsque le changement de couleur n'était pas facilement perceptible en raison de la couleur verte du sulfate de nickel (II), le pH a été confirmé à l'aide d'un pH-mètre. Pour une analyse chimique détaillée, la teneur en acide sulfurique a été déterminée par titrage alcalimétrique avec détection potentiométrique du point final.

5 [0079] Analyse du nickel : La teneur en nickel des échantillons a été analysée par titrage à l'EDTA (aq.) en présence de murexide comme indicateur et d'une solution tampon d'ammonium. Le titrage a été effectué jusqu'à ce que la couleur de l'indicateur passe du jaune/orange foncé au violet. Pour une analyse chimique détaillée, la teneur en nickel a été déterminée par titrage complexométrique avec détection potentiométrique du point final.

10 [0080] La mesure du pH et du potentiel RedOx a été réalisée à l'aide de capteurs de pH électroniques équipés d'une électrode pour le pH et d'une électrode ERPt-13 pour les mesures du potentiel RedOx.

[0081] La teneur en impuretés telles que le chrome, le zinc, l'aluminium, le cobalt, le cuivre, le sodium et le fer a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique de flamme (FAAS) et
15 la teneur en soufre a été déterminée par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP OES).

[0082] La colonne de lixiviation était initialement chargée de 842 à 1220 kg de cathodes de nickel (taille 1" x 1", soit environ 2,5 x 2,5 cm).

[0083] Dans un essai expérimental, la température a été maintenue à 80 °C et le pH fixé à 0,4
20 (contrôlé par l'ajout d'acide supplémentaire). Du peroxyde d'hydrogène à 36 % a été ajouté à un débit d'environ 11 l/h et un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène a été ajouté à un débit d'environ 20 l/h. Lorsqu'un débit de solution de sulfate de nickel à une concentration de 100 g/l a été obtenu, le pH a été progressivement augmenté de 0,4 à environ 1,2. Le procédé a été maintenu pendant 8 heures, en présentant des conditions stables. La solution de sulfate de nickel
25 de qualité batterie a été constamment évacuée, du métal solide a été ajouté, et les fines métalliques ont été éliminées.

[0084] Dans un autre essai expérimental, alors qu'une solution de sulfate de nickel à 100 g/l était déjà présente dans le pilote, différents débits de recirculation ont été étudiés : 30, 40, 45, 50, 55, 60 et 65 l/h. Dans cette configuration expérimentale, il s'est avéré que 60 l/h était le débit
30 maximal, et à 65 l/h une instabilité du processus est apparue.

[0085] En fonctionnement continu à 80 °C, l'installation pilote a produit une concentration stable en nickel de 100 g/l, et la concentration en acide sulfurique a été maintenue en dessous de 6 g/l. Les résultats montrent qu'un processus viable a été atteint.

[0086] Avec une recirculation de la solution de lixiviation à contre-courant, c'est-à-dire en
5 soutirant la solution par le haut de la cuve de réaction (colonne) et en la renvoyant par le fond de celle-ci, on a observé que les fines s'accumulaient au milieu du lit cathodique.

[0087] Il est aussi intéressant de noter qu'on a constaté que le cuivre métallique se déposait sur les cathodes de nickel et était éliminé efficacement conjointement aux fines collectées dans le filtre magnétique. Sans vouloir être limités par la théorie, les présents inventeurs supposent que le
10 lit de cathodes de nickel métallique et les fines de nickel à l'intérieur de la cuve de réaction agissent comme un support de nettoyage du cuivre. En conséquence, la solution de sulfate métallique était sensiblement exempte de cuivre, tandis que les fines contenaient approximativement 0,3 % de cuivre. Ceci est particulièrement avantageux, car la présence de cuivre réduit autrement le taux de lixiviation. L'élimination surprenante du cuivre empêche son accumulation dans la colonne, ce qui
15 pourrait autrement constituer un problème dans un procédé continu. Le cuivre provoque également la décomposition du peroxyde d'hydrogène, de sorte que l'élimination du cuivre permet de consommer moins de peroxyde d'hydrogène.

[0088] Sans plus de précisions, il semble qu'un homme du métier, en utilisant la présente description, y compris les exemples, peut utiliser la présente invention dans toute son étendue. De
20 plus, bien que l'invention ait été décrite ici au regard de ses modes de réalisation préférés, qui constituent les meilleurs modes actuellement connus des inventeurs, il faut comprendre que divers changements et modifications qui seraient évidents pour l'homme du métier peuvent être apportés sans dépasser la portée de l'invention telle qu'exposée dans les revendications en annexe.

[0089] Par conséquent, si divers aspects et modes de réalisation ont été décrits ici, les
25 hommes du métier concevront d'autres aspects et modes de réalisation. Les divers aspects et modes de réalisation décrits ici sont présentés à des fins d'illustration et ne sont pas destinés à être limitatifs, la véritable portée et l'esprit de l'invention étant précisés dans les revendications qui suivent.

Revendications

1. Procédé de préparation de solutions de sulfate métallique de qualité batterie, **caractérisé** en ce que des objets métalliques produits par électrolyse sont soumis à une solution aqueuse de lixiviation à une température élevée et à un pH acide dans un procédé en continu avec
5 mélange, ladite solution de lixiviation comprenant au moins un agent de lixiviation acide et un agent oxydant sous forme liquide.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit mélange est réalisé en recirculant la solution aqueuse de lixiviation à travers une colonne de lixiviation fonctionnant à contre-courant.
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la solution de sulfate métallique de
10 qualité batterie résultante présente une concentration résiduelle en acide sulfurique comprise dans un intervalle de 0 à 10 g/l, et de préférence de 0 à 6 g/l.
4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les objets métalliques produits par électrolyse sont choisis parmi les plaques, carrés, ronds, tubes, couronnes et copeaux de cathode de nickel et la solution de sulfate métallique résultante est une solution de sulfate de nickel de
15 qualité batterie.
5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les objets métalliques produits par électrolyse sont choisis parmi les plaques, carrés, ronds, tubes, couronnes et copeaux de cathode de cobalt et la solution de sulfate métallique résultante est une solution de sulfate de cobalt de qualité batterie.
- 20 6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent de lixiviation acide est sélectionné dans le groupe comprenant l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide oxalique, l'acide citrique ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.
7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent oxydant liquide est sélectionné dans le groupe comprenant le peroxyde d'hydrogène, les halogènes et les composés halogénés tels
25 que les chlorates et les perchlorates, l'acide citrique et l'acide oxalique.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la solution de lixiviation comprend un mélange d'acide sulfurique et d'acide citrique.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le pH est maintenu dans un intervalle de 1 à 6, et de préférence de 1 à 4.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ledit agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène sous forme liquide.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la température est maintenue dans un intervalle compris entre 50 °C et le point d'ébullition de la solution de lixiviation, et de préférence entre 75 °C et le point d'ébullition de la solution de lixiviation.
12. Procédé selon la revendication 1, comprenant une étape de séparation des fines métalliques de la solution de lixiviation en recirculation.
13. Procédé selon la revendication 12, comprenant une étape d'élimination du cuivre dans laquelle du cuivre métallique est déposé sur les fines métalliques et lesdites fines sont éliminées de la circulation.
14. Agencement pour mettre en œuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé** en ce qu'il comprend au moins une cuve de réacteur avec une boucle de recirculation, une pompe, un séparateur solide/liquide, des entrées pour l'ajout d'acide, d'agent oxydant liquide et d'objets métalliques produits par électrolyse, et une sortie pour le prélèvement de la solution de sulfate métallique, dans lequel des objets métalliques peuvent être ajoutés et une solution de sulfate métallique de qualité batterie peut être prélevée sans interrompre le processus.
15. Agencement selon la revendication 14, dans lequel la cuve du réacteur est une colonne sensiblement verticale adaptée pour ajouter des objets métalliques à une extrémité et introduire une solution de lixiviation en recirculation à contre-courant par rapport à la direction d'ajout des objets métalliques.
16. Agencement selon la revendication 14 ou 15, dans lequel la cuve du réacteur est constituée d'un matériau polymère renforcé de fibres.

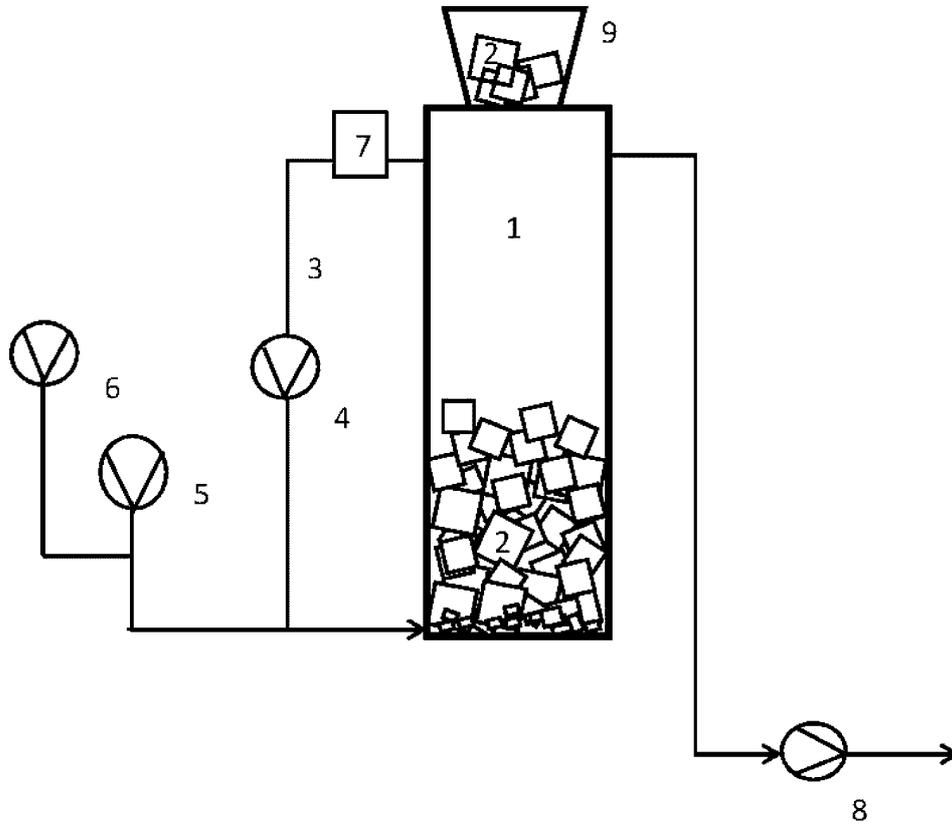


Fig. 1

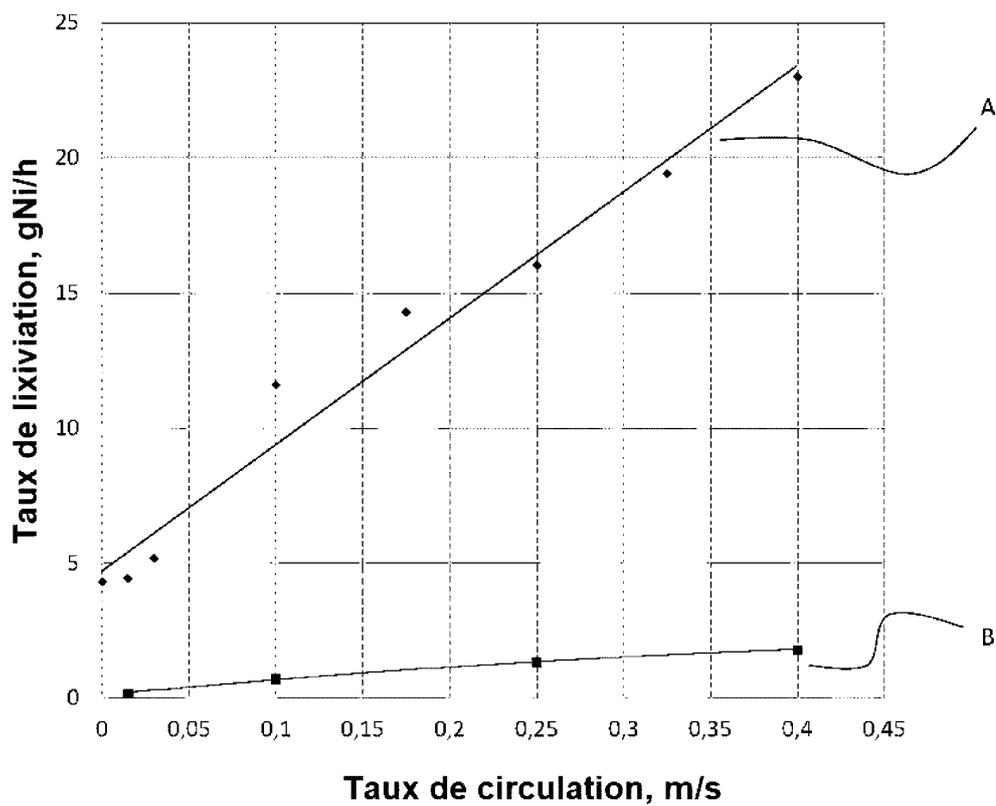
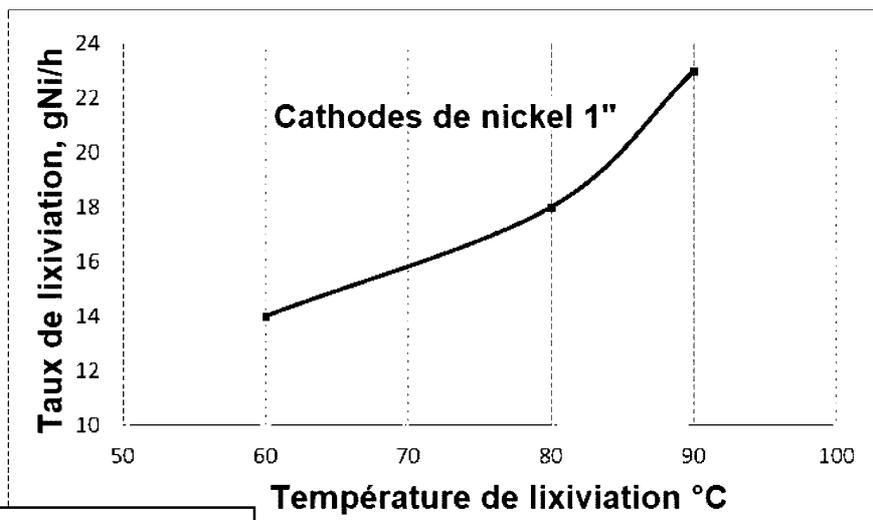
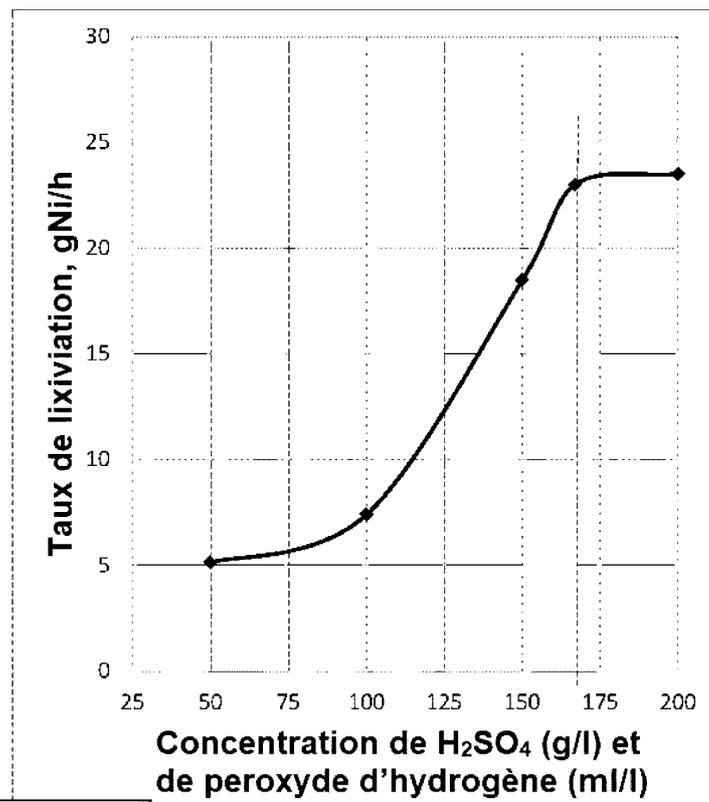


Fig. 2



167 g/l d'acide
sulfurique + 167 m/l
de peroxyde
d'hydrogène

Fig. 3



100 g/l de Ni +
env. 7 g/l d'acide
sulfurique

Fig. 4

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 59997	Date de dépôt : 07/09/2021
Déposant : NORTHVOLT AB & METAL TRADE OVERSEAS AG	Date d'entrée en phase nationale : 03/04/2023
Date de priorité: 09/09/2020	
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE SOLUTIONS DE SULFATE MÉTALLIQUE DE QUALITÉ DE BATTERIE	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 21/06/2023
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
18 Pages
- Revendications
1-16
- Planches de dessin
4 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01G51/10, C01G53/10, C22B7/00

CPC : C01G 53/10, C01P 2006/80, C22B 23/0415, C22B 23/043, Y02E 60/10

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	CN107739059 A (HUNAN JIANA ENERGY TECH CO LTD; GUANGDONG JIANA ENERGY TECH CO LTD (2018-02-27) Document entier	1-13
X	CN104532295 A (HUAYUAN COUNTY HONGDA BIANCHENG TECHNOLOGY CO LTD) (2015-04-22) Document entier	1-3,6-13
X	WO2014009208 A1 (BASF SE [DE]; BASF SCHWEIZ AG [CH]) (2014-01-16) Document entier	1-13
X	GB2104053 A (INCO LTD [CA]) (1983-03-02) Document entier	14-16
Y		1-13
Y	US7799296 B2 (OVONIC BATTERY CO [US]) (2010-09-21) Document entier	1-13
A		14-16
X	US7364717 B2 (OVONIC BATTERY CO [US]) 29 April 2008 (2008-04-29) Document entier	14-16
A		1-13

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« 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
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 2-4, 12, 13 Revendications 1, 5-11, 14-16	Oui Non
Activité inventive	Revendications aucune Revendications 1-16	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-16 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN107739059 A
D2 : CN104532295 A
D3 : WO2014009208 A1
D4 : GB2104053 A
D5 : US7799296 B2
D6 : US7364717 B2

1. Nouveauté & Activité Inventive

Le document D1 (cf. §15- 23) divulgue une méthode de production de sulfate de métal de qualité batterie par traitement d'un métal par une solution acide ayant un pH compris entre 3 et 6 à une température élevée (par exemple 95-100 °C). Un oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène ou l'eau de blanchiment (cf. §23) est ajouté à la solution de traitement. La méthode peut être utilisée par les producteurs de Ni et de Co produits par électrolyse (voir §5).

Le document D2 (voir l'exemple 1) divulgue une méthode de production de sulfate de zinc à partir de déchets électrolytiques de zinc par lixiviation desdits déchets avec de l'acide sulfurique sous addition de peroxyde d'hydrogène à une température comprise entre 70 et 90 °C.

Le document D3 (cf. exemple ; revendication 1) divulgue une méthode de production de sulfate de cobalt au moyen de la lixiviation des morceaux de Co cathodique avec une solution aqueuse acide d'acide sulfurique sous addition d'oxygène à des températures élevées (80-110 °C). La teneur en Cu du sulfate de cobalt est inférieure à 50 ppm (voir revendication 9), c'est-à-dire que le cuivre a été éliminé.

Le document D4 divulgue une méthode de production de sulfate de Co et de Ni (voir ex.1 et ex.3) au moyen du traitement du Co ou du Ni produit par électrolyse avec de l'acide sulfurique. Le système de lixiviation comprend (cf. figure) entre autres un réservoir de lixiviation en polypropylène et une pompe pour la recirculation de la solution de lixiviation.

Le document D6 (cf. fig. 1) divulgue un système comprenant un réservoir de lixiviation et un système de recirculation de la solution de lixiviation comprenant une pompe. Le système est considéré comme adapté à la mise en œuvre du procédé de la revendication 1.

L'objet des revendications 1, 5-11, 14-16, manque de nouveauté au vu de D1, D2 ou D3 conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 2-4, 12, 13 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elle se réfère, définisse un objet satisfaisant aux exigences concernant l'activité inventive au vu de D1 à D5 conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.