

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/184187 A1

(43) Date de la publication internationale
20 novembre 2014 (20.11.2014) **WIPO | PCT**

- (51) Classification internationale des brevets :
B09B 3/00 (2006.01) *C03B 5/00* (2006.01)
C22B 7/02 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/059752
- (22) Date de dépôt international :
13 mai 2014 (13.05.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1354368 15 mai 2013 (15.05.2013) FR
- (71) Déposants : **COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, Rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : **GUILLOT, Marie**; 12 rue des Géraniums, F-71880 Chatenoy Le Royal (FR). **GOETTMANN, Frédéric**; Montée des Pins, F-30133 Les Angles (FR). **GRANDJEAN, Agnès**; Route d'Uzès, F-30330 Saint Marcel de Careiret (FR). **RAVAUX, Johann**; 1 rue Ferruce, F-84000 Avignon (FR).
- (74) Mandataires : **AHNER, Philippe** et al.; Brevalex, 95, rue d'Amsterdam, F-75378 Paris Cedex 8 (FR).
- (81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PROCESS FOR EXTRACTING A CHEMICAL ELEMENT FROM A MATERIAL INVOLVING A LIQUID-LIQUID REDOX REACTION

(54) Titre : PROCÉDÉ D'EXTRACTION D'UN ÉLÉMENT CHIMIQUE D'UN MATÉRIAU IMPLIQUANT UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION LIQUIDE-LIQUIDE

(57) Abstract : The invention relates to a process for extracting at least a first chemical element E₁ from a material additionally comprising at least one oxide of a second chemical element E₂ chosen from silicon, iron, aluminium and calcium. This process comprises: the mixing, in the melt state, of said material with at least one oxide of a third chemical element E₃, and/or at least one precursor of such an oxide in order to form a glass matrix comprising said first chemical element E₁, - bringing said glass matrix, in the melt state, into contact with a liquid phase comprising a fourth chemical element E₄, said fourth chemical element E₄ being a reducing agent capable of reducing said first chemical element E₁, and - separating said liquid phase comprising said first chemical element E₁ from said glass matrix.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé d'extraction d'au moins un premier élément chimique E₁ d'un matériau comprenant en outre au moins un oxyde d'un deuxième élément chimique E₂ choisi parmi le silicium, le fer, l'aluminium et le calcium. Ce procédé comprend : - le mélange, à l'état fondu, du dit matériau avec au moins un oxyde d'un troisième élément chimique E₃ et/ou au moins un précurseur d'un tel oxyde pour former une matrice verrière comprenant ledit premier élément chimique E₁, - la mise en contact de ladite matrice verrière, à l'état fondu, avec une phase liquide comprenant un quatrième élément chimique E₄, ledit quatrième élément chimique E₄ étant un agent réducteur apte à réduire ledit premier élément chimique E₁, et - la séparation, de ladite matrice verrière, de ladite phase liquide comprenant ledit premier élément chimique E₁.

WO 2014/184187 A1

PROCÉDÉ D'EXTRACTION D'UN ÉLÉMENT CHIMIQUE D'UN MATÉRIAU IMPLIQUANT UNE RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION LIQUIDE-LIQUIDE

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à un procédé d'extraction d'au moins
5 un premier élément chimique E_1 d'un matériau dans lequel il est contenu, ledit matériau
comprenant en outre au moins un oxyde d'un deuxième élément chimique E_2 , et ce
procédé impliquant une réaction d'oxydoréduction liquide-liquide.

Ce procédé permet en particulier d'extraire des éléments chimiques
rares d'intérêt économique et/ou des éléments chimiques toxiques à partir de ce
10 matériau, qui peut avantageusement être formé par des cendres.

Dans ce qui précède et ce qui suit, on précise que, par l'expression
"élément chimique", on entend tout élément chimique répertorié dans le tableau
périodique des éléments de Mendeleïev.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

15 Dans un contexte d'augmentation des cours du gaz naturel et du
pétrole, d'une part, et d'une défiance accrue de certains pays vis-à-vis de l'énergie
nucléaire, d'autre part, on assiste à un renouveau de l'utilisation de sources d'énergies
anciennes, telles que le charbon et le bois.

Ces deux ressources sont, en particulier, utilisées de façon croissante
20 pour la production d'électricité dans les centrales thermiques. Toutefois, la combustion
du charbon ou du bois génère, entre autres résidus, des cendres parmi lesquelles des
cendres dites "lourdes" (bottom ashes, en anglais), qui se déposent au fond de la
chaudière, et des cendres dites "volantes" (fly ashes, en anglais) formées de poussières et
de particules fines, qui sont soufflées de la chaudière jusqu'au pilier et collectées au
25 moyen de précipitateurs électrostatiques.

La composition des cendres produites lors de la combustion du charbon ou du bois mais également, de manière plus large, lors de la combustion de déchets ménagers ou de boues produites par les stations d'épuration, varie en fonction de la nature et de l'origine du combustible utilisé. On observe toutefois certaines constantes.

5 Comme éléments chimiques principaux, les cendres, notamment celles issues de la combustion du bois, renferment principalement du potassium, du fer et du phosphore, ces éléments chimiques se présentant généralement sous la forme d'oxydes. Les cendres, qu'elles soient lourdes ou volantes, contiennent également un certain nombre d'éléments chimiques rares parmi lesquels du cobalt, du nickel, du cuivre, des terres rares, de

10 l'uranium et du thorium, qui présentent un réel intérêt économique. Mais ces cendres contiennent également des éléments chimiques toxiques, comme du plomb, du chrome, du nickel, du cadmium et/ou du mercure. Ces éléments chimiques rares - dont certains sont par ailleurs également toxiques - ainsi que ces éléments chimiques toxiques étant plus particulièrement présents dans les cendres volantes, en général sous une forme

15 oxydée, ces dernières sont, à juste titre, considérées comme constituant des déchets dangereux.

Les cendres lourdes trouvent une utilisation dans la fabrication de ciments, de bétons, de tuiles et dans la réalisation de routes. Elles sont également utilisées comme engrais pour enrichir des sols agricoles du fait de leur forte teneur en

20 potassium, fer et phosphore.

Si, aujourd'hui, environ 50% des cendres lourdes sont ainsi valorisées, il n'en est pas de même pour les cendres volantes. Ces dernières sont donc stockées, dans des conditions plus ou moins sûres, selon la législation en vigueur. Ainsi, dans certains pays, les cendres volantes sont mises en terril ou entreposées dans de grands bassins à

25 ciel ouvert, ce qui n'est pas sans risque pour les nappes phréatiques ou les eaux superficielles, par exemple, en cas de rupture de digues. Les centrales thermiques étant souvent installées en bordure d'un canal ou d'un fleuve, il y a également un risque non négligeable de pollution de l'eau par les envois de ces cendres volantes. Ce mode de stockage fait donc peser un risque réel sur l'environnement et la santé des populations.

Il y a donc un intérêt double à traiter ces cendres volantes pour, d'une part, en maîtriser la toxicité et, d'autre part, en extraire les éléments chimiques à forte valeur ajoutée, dont certains peuvent être également toxiques.

5 Pour répondre à cette double problématique d'extraction des éléments chimiques d'intérêt et de piégeage des éléments chimiques toxiques, il a été proposé de soumettre ces cendres volantes à un procédé dit "de vitrification". Ce procédé consiste à chauffer les cendres volantes dans un four à plus de 1300°C. Sous l'effet de cette forte température, certains des métaux lourds contenus dans lesdites cendres se vaporisent. Ils sont ensuite récupérés, au moyen d'un traitement de gaz et d'eau, sous forme de boues
10 métallifères pour être réutilisés en industrie. Les cendres volantes, quant-à-elles, se liquéfient sous l'effet de cette forte température. Ce liquide, sous l'effet d'un refroidissement brutal, donne lieu à un produit présentant une structure amorphe s'apparentant à un verre, dénommé "vitrifiat", plus ou moins appauvri de sa charge initiale en métaux lourds. Ce vitrifiat est ensuite conservé dans des centres de stockage
15 de déchets.

Si ce procédé dit "de vitrification" s'avère relativement efficace pour récupérer le zinc contenu dans les cendres volantes et pour confiner les cendres avec ses autres éléments chimiques dans un vitrifiat dont le stockage pose moins de problèmes environnementaux que le stockage à ciel ouvert, il ne permet toutefois pas d'extraire
20 l'ensemble des éléments chimiques d'intérêt économique, en particulier ceux dont la température d'ébullition est supérieure à la température appliquée dans le four. Ces éléments chimiques d'intérêt économique non séparés restent, par conséquent, piégés dans le vitrifiat et ne sont donc pas valorisés.

Le but de l'invention est par conséquent de pallier les inconvénients du
25 procédé de l'art antérieur et de proposer un procédé d'extraction qui permette d'optimiser la séparation et, par conséquent, la récupération des éléments chimiques d'intérêt économique, éventuellement toxiques, à partir des cendres volantes dans lesquels ces éléments chimiques sont présents.

Un autre but de l'invention est le corollaire du précédent en ce sens qu'il consiste à fournir un procédé d'extraction qui, de fait, limite encore la toxicité des produits résiduels et le risque environnemental directement lié à leur stockage.

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé qui ne se limite pas uniquement à l'extraction des éléments chimiques d'intérêt économique, éventuellement toxiques, contenus dans les cendres volantes, mais également à l'extraction de ces mêmes éléments chimiques présents dans d'autres matériaux tels que, par exemple, des minerais de type latérite.

En effet, les latérites peuvent contenir de nombreux éléments chimiques, parmi lesquels du fer, du cobalt, du nickel, de l'aluminium, du chrome, du silicium, du cuivre ou encore du zinc. De tels éléments chimiques sont généralement présents sous une forme oxydée. Si le document US 2006/0228279 A1 décrit un procédé permettant la récupération du nickel et du cobalt à partir de tels minerais latéritiques, ce document n'enseigne pas de procédé permettant d'extraire, de ces minerais, les autres éléments chimiques d'intérêt économique. En outre, le procédé de récupération décrit dans ce document US 2006/0228279 A1 est un procédé qui met en œuvre de nombreuses étapes, dont certaines sont particulièrement délicates à conduire. On peut notamment citer la première étape qui consiste à faire réagir le minerai latéritique avec de l'acide sulfurique, l'ensemble étant porté à haute pression et haute température.

Un autre but de l'invention est, par conséquent, de proposer un procédé d'extraction qui permette d'optimiser la séparation et la récupération des éléments chimiques d'intérêt économique, éventuellement toxiques, à partir du matériau dans lequel ils sont présents, ce procédé d'extraction comprenant un nombre relativement limité d'étapes et dont la mise en œuvre ne requiert pas la manipulation, notamment dans des conditions de pression et de température élevées, de solutions acides ou basiques fortement concentrées.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Les buts précédemment énoncés ainsi que d'autres sont atteints par un procédé d'extraction d'au moins un premier élément chimique E_1 d'un matériau dans

lequel il est contenu, ce matériau comprenant en outre au moins un oxyde d'un deuxième élément chimique E_2 choisi parmi le silicium, le fer, l'aluminium et le calcium.

Selon l'invention, ce procédé comprenant les étapes successives suivantes :

5 (a) le mélange, à l'état fondu, du dit matériau avec au moins un oxyde d'un troisième élément chimique E_3 et/ou au moins un précurseur d'un tel oxyde, pour former une matrice verrière comprenant ledit premier élément chimique E_1 ,

(b) la mise en contact de ladite matrice verrière, à l'état fondu, avec une phase liquide comprenant un quatrième élément chimique E_4 , ledit quatrième
10 élément chimique E_4 étant un agent réducteur apte à réduire ledit premier élément chimique E_1 , moyennant quoi ledit premier élément chimique E_1 migre dans ladite phase liquide, et

(c) la séparation, de ladite matrice verrière, de ladite phase liquide comprenant ledit premier élément chimique E_1 .

15 Le procédé selon l'invention permet d'extraire au moins un premier élément chimique E_1 du matériau tel que défini ci-dessus et dans lequel ce premier élément chimique E_1 est initialement présent, par le choix d'un quatrième élément chimique E_4 qui a pour propriété d'être capable de réduire ce premier élément chimique E_1 .

20 Le procédé selon l'invention mettant en œuvre des températures auxquelles les différents produits impliqués se trouvent à l'état fondu, il permet d'extraire le ou les premiers éléments chimiques E_1 , quelle que soit leur température d'ébullition, contrairement au procédé dit "de vitrification" de l'art antérieur. Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'extraire un nombre supérieur de premiers éléments chimiques E_1
25 d'intérêt économique que ce procédé de l'art antérieur. Par conséquent, le procédé selon l'invention permet une diminution encore plus marquée de la teneur en éléments chimiques résiduels si bien que la matrice verrière obtenue à l'issue de ce procédé présente *de facto* une teneur en tels éléments chimiques qui est plus faible que celle du vitrifiant de l'art antérieur. Le risque environnemental lié au stockage de cette matrice
30 verrière est, par conséquent, diminué à deux titres, d'une part, en raison de la teneur plus

faible en éléments chimiques résiduels et, d'autre part, du fait de l'immobilisation, dans une réelle structure de verre (la matrice verrière) et non simplement dans une structure s'apparentant à du verre (le "vitrifiat"), des dits éléments chimiques résiduels.

Le procédé selon l'invention n'est pas limité à l'extraction du premier élément chimique E_1 d'un matériau formé, par exemple, par des cendres, mais peut être mis en œuvre pour extraire ce même premier élément chimique E_1 à partir d'un autre matériau dans lequel il est contenu, à la condition que cet autre matériau comprenne en outre au moins un oxyde d'un deuxième élément chimique E_2 choisi parmi le silicium, le fer, l'aluminium et le calcium.

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, le matériau contenant le (ou les) premier(s) élément(s) chimique(s) E_1 et comprenant en outre au moins un oxyde d'un deuxième élément chimique E_2 tel que mentionné ci-dessus est choisi parmi les cendres et les latérites.

Lorsque ce matériau est choisi parmi les cendres, ces cendres peuvent comprendre des cendres lourdes mais comprennent avantageusement des cendres volantes, ces dernières étant plus fortement chargées en métaux. En effet, par rapport aux cendres lourdes, les cendres volantes comprennent une proportion plus importante d'éléments chimiques rares et à forte valeur ajoutée, comme le cobalt, le nickel, le cuivre, des terres rares, l'uranium et le thorium. Elles comprennent également des éléments chimiques toxiques, comme de nouveau le nickel, mais également le chrome, le plomb, le cadmium et/ou le mercure.

Les cendres, et notamment les cendres volantes, peuvent comprendre les cendres produites lors de la combustion de charbon, de bois, de déchets ménagers et/ou de boues provenant de stations d'épuration.

Lorsque ce matériau est choisi parmi les latérites, on peut notamment choisir des latérites qui contiennent une fraction minérale de type argile et qui renferment, entre autres, du nickel et du cobalt.

Dans un autre mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, le matériau contenant le (ou les) premier(s) élément(s) chimique(s) E_1 et comprenant en outre au moins un oxyde d'un deuxième élément chimique E_2 tel que

mentionné ci-dessus est choisi parmi les scories provenant d'opérations de traitement de minéraux métalliques ou de l'affinage de certains métaux.

Le premier élément chimique E_1 , qui est extrait du matériau grâce au procédé selon l'invention, peut être un métal de transition qui se présente généralement, dans le matériau, sous une forme oxydée. Le premier élément chimique E_1 peut être plus particulièrement choisi parmi le cobalt, le nickel, le cuivre, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, l'iridium, le platine et l'or.

Lors de l'étape (a) du procédé selon l'invention, on procède au mélange du matériau, dans lequel le(s) premier(s) élément(s) chimique(s) E_1 est(sont) contenu(s), avec au moins un oxyde d'un troisième élément chimique E_3 et/ou au moins un précurseur d'un tel oxyde de troisième élément chimique E_3 .

Cet oxyde de troisième élément chimique E_3 est choisi de telle sorte qu'il soit apte à former une matrice verrière incorporant le matériau fondu. En d'autres termes, cet oxyde de troisième élément chimique E_3 est choisi parmi les oxydes qui peuvent être mis en œuvre dans la fabrication du verre, en particulier les oxydes qui, à eux seuls, mais également en mélange, peuvent former un verre.

Parmi les oxydes qui, à eux seuls, permettent de former du verre, il faut mentionner le dioxyde de silicium ou silice SiO_2 qui est de loin l'oxyde le plus répandu pour former du verre. Mais d'autres oxydes peuvent également être utilisés comme précurseurs du verre. On peut en particulier citer le trioxyde de bore B_2O_3 , le pentoxyde de phosphore P_2O_5 (ou plus exactement P_4O_{10}), le dioxyde de germanium (GeO_2) ou encore le trioxyde d'arsenic ou oxyde arsénieux As_2O_3 . Ces oxydes qui viennent d'être cités peuvent être utilisés, seuls ou en mélange, notamment avec la silice, comme précurseurs du verre.

D'autres oxydes tels que l'oxyde d'aluminium ou alumine Al_2O_3 , le pentoxyde de vanadium V_2O_5 ou encore le dioxyde d'étain SnO_2 peuvent également être utilisés. Toutefois, ces oxydes sont utilisés en mélange avec l'un ou plusieurs des oxydes qui ont été préalablement cités comme pouvant constituer à eux seuls des précurseurs du verre.

Ce troisième élément chimique E_3 est avantageusement choisi parmi le silicium, l'aluminium, le bore, le vanadium et l'étain.

Lors de l'étape (a), on peut également procéder au mélange du matériau avec au moins un précurseur du ou des oxydes de troisième élément chimique E_3 qui viennent d'être décrits. On entend par précurseur, tout composé qui, à la température à laquelle tous les constituants présents dans le mélange sont à l'état fondu, s'est transformé sous la forme d'oxyde de troisième élément chimique E_3 .

Un tel composé peut notamment être choisi parmi un hydroxyde, un nitrate, un carbonate, un sulfate et un borate.

A titre d'exemple, un précurseur du trioxyde de bore B_2O_3 peut être choisi parmi l'acide borique $B(OH)_3$ et le borate de sodium ou borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Ainsi, lorsque le mélange formé initialement par le matériau et l'acide borique (et/ou le borax) est porté à l'état fondu, l'acide borique (et/ou le borax) s'est transformé en trioxyde de bore.

Lors de l'étape (a), on peut également procéder au mélange du matériau avec au moins un oxyde d'un troisième élément chimique E_3 et au moins un précurseur d'un tel oxyde de troisième élément chimique E_3 , le troisième élément chimique E_3 de l'oxyde pouvant être identique ou différent de celui du précurseur.

Lorsque le matériau renferme au moins un oxyde de deuxième élément chimique E_2 qui peut, comme l'oxyde de troisième élément chimique E_3 et/ou le précurseur d'un tel oxyde, être mis en œuvre dans la fabrication du verre, la formation de la matrice verrière est favorisée.

Cette configuration avantageuse du procédé selon l'invention se produit notamment lorsque le matériau comprend des cendres, des latérites ou des scories.

Le mélange de l'étape (a) est réalisé à l'état fondu, c'est-à-dire que le mélange est effectué à une température à laquelle tous les constituants présents dans le mélange sont à l'état liquide.

Cette température de mélange peut, par conséquent, être supérieure à la température de fusion la plus élevée entre la température de fusion du matériau et celle du ou des oxydes de troisième élément chimique E_3 .

Dans un mode de réalisation avantageux, l'étape (a) du procédé selon l'invention comprend le mélange du matériau et d'au moins un oxyde de troisième élément chimique E_3 et/ou d'au moins un précurseur d'un tel oxyde en présence d'au moins un fondant et/ou d'au moins un stabilisant.

5 La présence d'un fondant permet notamment d'abaisser la température de fusion du ou de plusieurs des oxydes de troisième élément chimique E_3 et, par conséquent, d'abaisser la température de mélange et ainsi de faciliter cette opération de mélange, à l'état fondu, du matériau avec ce ou ces oxydes, tout en limitant la consommation d'énergie nécessaire pour l'obtention de la matrice verrière à l'issue de
10 cette l'étape (a).

Le fondant peut comprendre au moins un oxyde d'un élément chimique alcalin et est, de préférence, choisi parmi l'oxyde de lithium Li_2O , l'oxyde de sodium Na_2O et l'oxyde de potassium K_2O . On peut également utiliser, comme fondant, des précurseurs permettant, comme pour l'oxyde de troisième élément chimique E_3 ,
15 d'obtenir ledit oxyde d'élément chimique alcalin à la température à laquelle tous les constituants présents dans le mélange sont à l'état fondu. On peut ainsi utiliser un feldspath ou un hydroxyde d'un élément chimique alcalin, comme l'hydroxyde de sodium ou soude $NaOH$ et l'hydroxyde de potassium ou potasse KOH .

La présence d'un stabilisant permet de modifier certaines des propriétés
20 de la matrice verrière obtenue lors de l'étape (a), notamment celles qui se trouvent être fragilisées du fait de l'introduction d'un ou de plusieurs fondants.

Le stabilisant peut comprendre au moins un oxyde d'un élément chimique choisi parmi le zinc, le fer, le plomb et un élément chimique alcalino-terreux tel que le calcium et le magnésium. Le stabilisant peut ainsi être choisi parmi l'oxyde de zinc
25 ZnO , l'oxyde de fer(III) ou oxyde ferrique Fe_2O_3 , le monoxyde de plomb PbO , l'oxyde de calcium ou chaux vive CaO et l'oxyde de magnésium ou magnésie MgO .

Comme pour l'oxyde de troisième élément chimique E_3 , on peut utiliser, comme stabilisant, des précurseurs permettant d'obtenir, à la température à laquelle tous les constituants présents dans le mélange sont à l'état fondu, ledit oxyde d'un

élément chimique choisi parmi le zinc, le fer, le plomb et un élément chimique alcalino-terreux.

Dans un mode de réalisation plus particulièrement avantageux du procédé selon l'invention, l'étape (a) comprend le mélange du matériau, d'au moins un oxyde du troisième élément chimique E_3 et/ou d'au moins un précurseur d'un tel oxyde, d'au moins un fondant et d'au moins un stabilisant.

Selon une première variante, l'étape (a) du procédé selon l'invention est réalisée en une seule étape et comprend le mélange simultanément, à l'état fondu, de l'ensemble des constituants destinés à former la matrice verrière, à savoir le matériau, le ou les oxyde(s) de troisième élément chimique E_3 et/ou le ou les précurseur(s) d'un ou de tel(s) oxyde(s) et, le cas échéant, le ou les fondant(s) et/ou le ou les stabilisant(s).

On peut procéder au mélange à froid (par exemple, à la température ambiante) de tous les constituants puis porter l'ensemble à la température permettant d'obtenir le mélange à l'état fondu de tous ces constituants.

On peut également procéder au mélange à froid (par exemple, à la température ambiante) du ou des oxyde(s) de troisième élément chimique E_3 et/ou du ou des précurseur(s) d'un ou de tel(s) oxyde(s) et, le cas échéant, du ou des fondant(s) et/ou du ou des stabilisant(s) puis porter l'ensemble à l'état fondu puis y ajouter le matériau afin d'obtenir le mélange à l'état fondu de tous ces constituants.

Selon une deuxième variante, l'étape (a) du procédé selon l'invention comprend les sous-étapes successives suivantes :

(a₁) la sélection d'une fritte de verre, puis

(a₂) le mélange, à l'état fondu, de ladite fritte de verre avec le matériau pour former la matrice verrière comprenant le (ou les) premier(s) élément(s) chimique(s) E_1 .

Au sens de l'invention, l'expression "fritte de verre" couvre non seulement du verre se présentant sous forme de granulés (ce que recouvre la définition étymologique de fritte de verre), mais également du verre quelle que soit sa forme (bloc, plaque, fondu,...) ou, de manière plus générale, une matrice verrière, à la condition que cette dernière ne comprenne pas de premier(s) élément(s) chimique(s) E_1 .

Ainsi, dans le cadre de cette deuxième variante du procédé selon l'invention, il est possible de recourir à une fritte de verre déjà préparée et, en particulier, à une fritte de verre telle que disponible commercialement.

5 La fritte de verre sélectionnée lors de la sous-étape (a₁) peut également être préparée lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention et, en particulier, être obtenue par le mélange, à l'état fondu, du ou des oxyde(s) de troisième élément chimique E₃ et/ou du ou des précurseur(s) d'un ou de tel(s) oxyde(s) et, le cas échéant, du ou des fondant(s) et/ou du ou des stabilisant(s).

10 Cette fritte de verre peut être broyée plus ou moins grossièrement avant de procéder au mélange de l'étape (a₂).

Pour l'étape (a₂), on peut procéder au mélange à froid (par exemple, à la température ambiante) de la fritte de verre avec le matériau puis porter l'ensemble à la température permettant d'obtenir le mélange à l'état fondu de tous ces constituants.

15 On peut également porter la fritte de verre à l'état fondu puis y ajouter le matériau afin d'obtenir le mélange à l'état fondu de tous ces constituants.

20 Au terme de cette étape (a) qui correspond au mélange à l'état fondu du matériau, du ou des oxyde(s) de troisième élément chimique E₃ et, le cas échéant, du ou des fondant(s) et/ou du ou des stabilisant(s), on obtient une matrice verrière comprenant le ou les premier(s) élément(s) chimique(s) E₁, que cette étape (a) soit réalisée en une seule étape ou par la mise en œuvre des sous-étapes successives (a₁) et (a₂).

25 On peut noter qu'à l'issue de cette étape (a), le ou les premier(s) élément(s) chimique(s) E₁, qu'il(s) soit(ent) d'intérêt économique et/ou toxique(s), se trouve(nt) confiné(s) dans la matrice verrière et, dès lors, sous une forme présentant moins de risque d'un point de vue environnemental que les éléments chimiques présents dans le vitrifiat de l'art antérieur.

30 La matrice verrière obtenue lors de l'étape (a) peut être refroidie jusqu'à se présenter sous une forme solide, par exemple en vue d'une mise en œuvre différée des autres étapes, et notamment des étapes (b) et (c), du procédé selon l'invention. Cette matrice verrière peut également être maintenue à l'état fondu pour la mise en œuvre de l'étape (b) suivante.

Lors de l'étape (b), la matrice verrière obtenue à l'étape (a) est mise en contact, toujours à l'état fondu, avec une phase liquide qui comprend un quatrième élément chimique E₄.

Ce quatrième élément chimique E₄ est un agent réducteur et est, par conséquent, susceptible de donner des électrons, conformément à l'équation (1) suivante :



Ce quatrième élément chimique E₄ est en particulier choisi de telle sorte qu'il soit apte à réduire le (ou les) premier(s) élément(s) chimique(s) E₁. Ainsi, le premier élément chimique E₁ sera en mesure de capter des électrons donnés par le quatrième élément chimique E₄, conformément à l'équation (2) suivante :



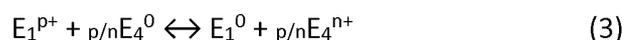
Ce quatrième élément chimique E₄ est typiquement un métalloïde, en particulier le silicium, ou un métal, le métalloïde ou le métal se présentant sous sa forme réduite.

De manière avantageuse, lorsque ce quatrième élément chimique E₄ est un métal, il est choisi parmi l'aluminium, le silicium, le vanadium, le manganèse, le fer, le zinc, l'étain et le plomb.

Avantageusement, la phase liquide est formée par le quatrième élément chimique E₄ à l'état fondu. Cette phase liquide correspond à une phase du type "métal(aux) fondu(s)" tandis que la matrice verrière à l'état fondu correspond à une phase du type "oxyde(s) fondu(s)".

Après mise en contact de la matrice verrière, à l'état fondu, avec la phase liquide comprenant le quatrième élément chimique E₄, il se produit un échange d'électrons, par réaction d'oxydoréduction, entre le quatrième élément chimique E₄ présent, sous sa forme réduite E₄⁰, dans la phase liquide et le premier élément chimique E₁ présent, sous sa forme oxydée E₁^{p+}, dans l'autre phase liquide constituée par la matrice verrière.

La réaction d'oxydoréduction qui se produit entre ces premier et quatrième éléments chimiques E₁ et E₄ est conforme à l'équation (3) suivante :



Cette réaction d'oxydoréduction entraîne une répartition nouvelle des premier et quatrième éléments chimiques E_1 et E_4 entre les deux phases que sont la matrice verrière à l'état fondu et l'autre phase liquide : le premier élément chimique E_1 , sous sa forme réduite E_1^0 , migre dans la phase liquide tandis que le quatrième élément chimique E_4 , sous sa forme oxydée E_4^{n+} , migre dans la matrice verrière à l'état fondu.

Dans une variante avantageuse du procédé selon l'invention, et dans le but de favoriser l'extraction du (ou des) premier(s) élément(s) chimique(s) E_1 , la phase liquide comprend le (ou les) quatrième(s) élément(s) chimique(s) E_4 en une teneur en excès par rapport à la teneur en premier(s) élément(s) chimique(s) E_1 .

Ainsi, dans une variante particulièrement avantageuse du procédé selon l'invention, on peut envisager un rapport molaire E_4/E_1 entre le (ou les) quatrième(s) élément(s) chimique(s) E_4 et le (ou les) premier(s) élément(s) chimique(s) E_1 qui est supérieur à 2, avantageusement supérieur à 5 et, préférentiellement, supérieur à 10.

La réaction d'oxydoréduction étant achevée, il ne reste plus qu'à mettre en œuvre l'étape (c) du procédé selon l'invention, étape qui consiste à séparer, de la matrice verrière à l'état fondu (qui comprend les éléments chimiques sous forme oxydée), la phase liquide qui comprend les éléments chimiques sous forme réduite et, en particulier, le (ou les) premier(s) élément(s) chimique(s) E_1 .

Ces deux phases étant séparées, chacune d'elle peut être soumise à un refroidissement. Un tel refroidissement permet notamment d'immobiliser de manière sûre, dans une structure solide et manipulable que présente alors la matrice verrière, les différents éléments chimiques qu'elle renferme, notamment le quatrième élément chimique E_4 ainsi que le matériau dépourvu du (ou des) premier(s) élément(s) chimique(s) E_1 .

On observe donc que le procédé selon l'invention permet d'extraire le (ou les) premier(s) élément(s) chimique(s) E_1 tout en ne mettant en œuvre qu'un nombre relativement limité d'étapes.

Toutefois, rien n'interdit de mettre en œuvre une ou plusieurs étapes complémentaires.

Selon une première variante avantageuse, le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une lixiviation du matériau, cette étape de lixiviation étant préalable à l'étape (a).

5 Cette lixiviation préalable du matériau permet d'éliminer certains des composés présents dans le matériau, avant que ce dernier ne soit soumis aux étapes (a), (b) et (c) décrites ci-dessus.

10 Cette lixiviation peut être réalisée au moyen d'eau, d'acide concentré ou de fluides supercritiques. Une lixiviation à l'eau neutre permet en particulier de recueillir les éléments chimiques présentant un intérêt pour l'agriculture, comme le potassium. Toutefois, la lixiviation, même conduite au moyen d'acide concentré ou de fluides supercritiques, n'est d'aucune utilité pour extraire les éléments chimiques d'intérêt économique et/ou toxiques.

15 Selon une deuxième variante avantageuse, le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une deuxième séparation, de la phase liquide obtenue à l'issue de l'étape (c), du premier élément chimique E_1 . Grâce à cette deuxième étape de séparation, le (ou les) premier(s) élément(s) chimique(s) est(sont) extraits puis isolés. Cette deuxième étape de séparation est bien évidemment postérieure à l'étape (c).

20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture du complément de description qui suit, qui se rapporte à la réalisation d'essais de référence portant sur l'extraction d'un métal choisi parmi le cuivre, le cobalt et le nickel de matrices verrières préalablement chargées du dit métal ainsi qu'à la réalisation d'un essai portant sur l'extraction de cuivre d'un matériau constitué par des cendres de sarments de vigne.

25 Bien entendu, ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de cet objet

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Pour mettre en évidence la faisabilité de l'invention, des essais de référence ont été conduits.

1. Synthèse de matrices verrières non chargées

Trois matrices verrières non chargées, dénommées $\text{Si}_{58}\text{B}_{18}$, $\text{B}_{56}\text{Si}_{12}$ et $\text{Si}_{52}\text{B}_{16}\text{V}_{10}$ en fonction de leur teneur pondérale respective en silicium, bore et, le cas échéant, vanadium, ont été préparées par une technique verrière classique.

5 Ces trois matrices verrières ont été préparées à partir de tout ou partie des composés reportés dans le Tableau 1 ci-dessous, dans les proportions massiques en équivalent oxyde également reportées dans le tableau 1 ci-dessous. Après mélange de ces composés principaux dans un creuset adapté, ce dernier a été placé dans un four à température ambiante puis chauffé, à $300^\circ\text{C}/\text{h}$, jusqu'à la température précisée à la dernière ligne du Tableau 1, température à laquelle le mélange a été soumis pendant 3 heures.

Composés	Equivalent oxyde	$\text{Si}_{58}\text{B}_{18}$	$\text{B}_{56}\text{Si}_{12}$	$\text{Si}_{52}\text{B}_{16}\text{V}_{10}$
SiO_2	SiO_2	58.2	12.15	52.4
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	B_2O_3	18.08	56.36	16.3
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et Na_2CO_3	Na_2O	13.77	31.46	12.4
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaO	9.81	-	8.8
V_2O_5	V_2O_5	-	-	10
Temp. ($^\circ\text{C}$)		1200	700	1200

Tableau 1

2. Synthèse de matrices verrières chargées en métal

La synthèse qui va être décrite dans le présent chapitre vise à simuler la réalisation de matrices verrières chargées en un métal provenant d'un matériau dont on cherche à l'extraire.

Les trois matrices verrières non chargées $\text{Si}_{58}\text{B}_{18}$, $\text{B}_{56}\text{Si}_{12}$ et $\text{Si}_{52}\text{B}_{16}\text{V}_{10}$ synthétisées ci-dessus ont été chacune chargées par un métal choisi parmi le cuivre, le cobalt et le nickel.

20 Pour ce faire, chaque matrice verrière non chargée a été grossièrement broyée puis disposée dans un creuset puis mise en contact avec un nitrate métallique hydraté choisi parmi le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, le nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Le creuset a ensuite été placé dans un four à la température de synthèse des différentes matrices verrières telles que précisées précédemment dans le Tableau 1 ci-dessus pendant une période de 2 heures.

5 Dans le Tableau 2 ci-dessous, sont reportées les neuf matrices verrières chargées en métal qui ont été synthétisées avec leurs teneurs massiques respectives en métal (cuivre, cobalt ou nickel) telles que mesurées par analyse dispersive en énergie (en anglais, Energy Dispersive Spectrometry ou EDS).

Matrice verrière	Source du métal	Matrice verrière chargée	Teneur en métal (%)
Si ₅₈ B ₁₈	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Cu@Si ₅₈ B ₁₈	3.37
Si ₅₈ B ₁₈	Co(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Co@Si ₅₈ B ₁₈	2.45
Si ₅₈ B ₁₈	Ni(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Ni@Si ₅₈ B ₁₈	1.86
B ₅₆ Si ₁₂	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Cu@B ₅₆ Si ₁₂	3.94
B ₅₆ Si ₁₂	Co(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Co@B ₅₆ Si ₁₂	3.25
B ₅₆ Si ₁₂	Ni(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Ni@B ₅₆ Si ₁₂	2.01
Si ₅₂ B ₁₆ V ₁₀	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Cu@Si ₅₂ B ₁₆ V ₁₀	2.85
Si ₅₂ B ₁₆ V ₁₀	Co(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Co@Si ₅₂ B ₁₆ V ₁₀	3.36
Si ₅₂ B ₁₆ V ₁₀	Ni(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Ni@Si ₅₂ B ₁₆ V ₁₀	2.85

Tableau 2

3. Extraction du métal présent dans les matrices verrières chargées en métal

10

Les matrices verrières chargées en métal telles que synthétisées ci-dessus ont ensuite été extraites avec un métal réducteur choisi parmi l'étain et le zinc.

15

Pour ce faire, chaque matrice verrière chargée en métal a été mise en contact, à l'état fondu, avec le métal réducteur, dans le rapport massique métal réducteur/matrice verrière reporté dans le Tableau 3 ci-dessous.

La matrice verrière chargée en métal et le métal réducteur ont été placés dans un creuset en alumine. Ce creuset a été couvert puis placé dans un four à moufle pendant une durée de 2 heures à la température d'extraction reportée dans le

Tableau 3 ci-dessous. Après retrait du four, le creuset a été refroidi à la température ambiante. Le produit obtenu, qui a l'apparence d'un bloc de verre, a été taillé puis poli afin d'être analysé au microscope à balayage électronique (MEB) couplé à un dispositif permettant l'analyse dispersive en énergie (EDS).

5 Le Tableau 3 ci-dessous reporte également le coefficient d'extraction obtenu pour chaque matrice verrière chargée en métal en fonction du métal réducteur utilisé, ce coefficient ayant été calculé en fonction de la référence interne choisie, en l'espèce Si.

10 Il est précisé que le zinc n'a été utilisé comme métal réducteur qu'avec la matrice verrière chargée en métal qui a été formée à partir de la matrice verrière $B_{56}Si_{12}$, cette dernière se trouvant à l'état fondu à une température de 700°C, c'est-à-dire à, et donc compatible avec, une température inférieure à la température d'ébullition de 907°C du zinc.

Matrice verrière chargée	Métal réducteur	Rapport massique Métal/Matrice verrière	Température d'extraction (°C)	Coefficient d'extraction (%)
Cu@Si ₅₈ B ₁₈	Sn	1/2	1200	73
Co@Si ₅₈ B ₁₈	Sn	1/2	1200	86
Ni@Si ₅₈ B ₁₈	Sn	1/2	1200	96
Cu@B ₅₆ Si ₁₂	Sn	1/1	700	41
Co@B ₅₆ Si ₁₂	Sn	1/1	700	36
Ni@B ₅₆ Si ₁₂	Sn	1/1	700	92
Cu@Si ₅₂ B ₁₆ V ₁₀	Sn	1/2	1200	93
Co@Si ₅₂ B ₁₆ V ₁₀	Sn	1/2	1200	30
Ni@Si ₅₂ B ₁₆ V ₁₀	Sn	1/2	1200	14
Cu@B ₅₆ Si ₁₂	Zn	1/1	700	99
Co@B ₅₆ Si ₁₂	Zn	1/1	700	100
Ni@B ₅₆ Si ₁₂	Zn	1/1	700	100

Tableau 3

Les essais de référence qui viennent d'être décrits montrent la faisabilité de l'extraction du métal (cuivre, cobalt ou nickel) des matrices verrières chargées en ce métal, au moyen d'un métal réducteur, que ce soit l'étain ou le zinc.

4. Synthèse d'une matrice verrière et extraction du cuivre par la mise en œuvre du procédé d'extraction selon l'invention

Le procédé d'extraction selon l'invention va maintenant être illustré par l'exemple suivant.

Le matériau utilisé est formé par des cendres de sarments de vigne dont la composition est reportée dans le Tableau 4 ci-dessous. Cette composition a été mesurée par analyse dispersive en énergie (EDS) et est donnée en pourcentage d'équivalent oxyde, sauf pour les teneurs en soufre et en cuivre.

Equivalent oxyde	SiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	Cu
Teneur (%)	12.9	62.9	2.6	31.6	0.5	4.6	1.03	0.74

Tableau 4

On observe que le matériau comprend du cuivre, qui est un élément chimique rare et d'intérêt économique que l'on va extraire de ce matériau. Ce matériau comprend en outre différents oxydes, notamment de l'oxyde de silicium, de l'oxyde de calcium ainsi que de l'oxyde d'aluminium.

On réalise, dans un creuset adapté, un mélange de ce matériau avec les oxydes mentionnés dans le Tableau 5 ci-dessous, dans les proportions massiques en équivalent oxyde également reportées dans le Tableau 5 ci-dessous.

Composés	Equivalent oxyde	Matrice verrière conforme à l'invention
SiO ₂	SiO ₂	58.2
Na ₂ B ₄ O ₇	B ₂ O ₃	18.08
Na ₂ B ₄ O ₇ et Na ₂ CO ₃	Na ₂ O	13.77
Ca(OH) ₂	CaO	-
Cendres	-	9.81

Tableau 5

Le creuset est ensuite placé dans un four à température ambiante puis chauffé, à 300°C/h, jusqu'à la température de 1200°C, pendant une période de 3 heures.

Le creuset est ensuite sorti du four et la matrice verrière obtenue est refroidie à température ambiante.

5 On procède ensuite à la mise en contact de cette matrice verrière avec un métal réducteur, en l'espèce l'étain.

Pour ce faire, on place 4g de cette matrice verrière avec 2g d'étain dans un creuset en alumine. Après avoir été couvert, le creuset est placé dans un four à moufle à 1200°C pendant une durée de 2 heures. Après retrait du four, on sépare, de la matrice verrière liquide, la phase liquide métallique. Après avoir refroidi, cette phase métallique se présente sous la forme d'une bille métallique d'1g.

L'analyse de cette bille est réalisée par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (en anglais, Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry ou ICP-AES), après dissolution de cette dernière dans l'eau régale (le rapport volumique HCl/HNO₃ étant de 2/1).

15 Cette analyse permet de montrer que l'on a extrait 473 µg de cuivre, ce qui correspond à un coefficient d'extraction de 19%.

Cette valeur de 19% peut sembler relativement faible par rapport aux valeurs de coefficient d'extraction obtenues lors des extractions, par l'étain, des matrices verrières de référence Cu@Si₅₈B₁₈, Co@Si₅₈B₁₈ et Ni@Si₅₈B₁₈ chargées respectivement en cuivre, cobalt et nickel (voir Tableau 2 ci-dessus).

Toutefois, cette valeur de 19% s'explique par la très faible teneur en cuivre présent dans la matrice verrière synthétisée, teneur qui est en l'espèce de 620 ppm. Etant très dilué dans la matrice verrière, l'élément chimique d'intérêt qu'est le cuivre est plus difficile à extraire. A titre de comparaison, la teneur en métal (cuivre, cobalt ou nickel) dans les matrices verrières de référence était supérieure à 3000 ppm.

25 Le coefficient d'extraction peut par conséquent être augmenté en réalisant une matrice verrière dans laquelle la proportion en élément d'intérêt, toxique ou non, est également augmentée.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé d'extraction d'au moins un premier élément chimique E_1
d'un matériau dans lequel il est contenu, ledit matériau comprenant en outre au moins
un oxyde d'un deuxième élément chimique E_2 choisi parmi le silicium, le fer, l'aluminium
et le calcium, ce procédé comprenant les étapes successives suivantes :
- (a) le mélange, à l'état fondu, du dit matériau avec au moins un oxyde
10 d'un troisième élément chimique E_3 et/ou au moins un précurseur d'un tel oxyde, pour
former une matrice verrière comprenant ledit premier élément chimique E_1 ,
- (b) la mise en contact de ladite matrice verrière, à l'état fondu, avec
une phase liquide comprenant un quatrième élément chimique E_4 , ledit quatrième
élément chimique E_4 étant un agent réducteur apte à réduire ledit premier élément
15 chimique E_1 , moyennant quoi ledit premier élément chimique E_1 migre dans ladite phase
liquide, et
- (c) la séparation, de ladite matrice verrière, de ladite phase liquide
comprenant ledit premier élément chimique E_1 .
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape (a) comprend
20 le mélange du dit matériau et du dit oxyde du troisième élément chimique E_3 et/ou du dit
précurseur d'un tel oxyde en présence d'au moins un fondant et/ou d'au moins un
stabilisant.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape (a)
comprend le mélange, à l'état fondu, du dit matériau, du dit oxyde de troisième élément
25 chimique E_3 et/ou du dit précurseur d'un tel oxyde et, le cas échéant, du dit fondant et/ou
du dit stabilisant.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape (a) comprend les sous-étapes successives suivantes :

(a₁) la sélection d'une fritte de verre, puis

5 (a₂) le mélange, à l'état fondu, de ladite fritte de verre avec ledit matériau.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la fritte de verre de la sous étape est obtenue par le mélange, à l'état fondu, du dit oxyde de troisième élément chimique E₃ et/ou du dit précurseur d'un tel oxyde et, le cas échéant, du dit fondant et/ou du dit stabilisant.

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le matériau est choisi parmi les cendres.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel les cendres comprennent des cendres volantes produites lors de la combustion de charbon, de bois, de déchets ménagers et/ou de boues provenant de stations d'épuration.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le matériau est choisi parmi les latérites.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit premier élément chimique E₁ est choisi parmi le cobalt, le nickel, le cuivre, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, l'iridium, le platine et l'or.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ledit troisième élément chimique E₃ est choisi parmi le silicium, l'aluminium, le bore, le vanadium et l'étain.

25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, dans lequel le fondant comprend au moins un oxyde d'un élément chimique alcalin, de préférence choisi parmi l'oxyde de lithium Li₂O, l'oxyde de sodium Na₂O et l'oxyde de potassium K₂O.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, dans lequel le stabilisant comprend au moins un oxyde d'un élément chimique choisi parmi le zinc, le fer, le plomb et un élément chimique alcalino-terreux tel que le calcium et le magnésium.

5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel ledit quatrième élément chimique E_4 est choisi parmi l'aluminium, le silicium, le vanadium, le manganèse, le fer, le zinc, l'étain et le plomb.

10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le rapport molaire E_4/E_1 est supérieur à 2, avantageusement supérieur à 5 et, préférentiellement, supérieur à 10.

15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, comprenant en outre une lixiviation du matériau, cette étape de lixiviation étant préalable à l'étape (a).

15 16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel la lixiviation est réalisée au moyen d'eau, d'acide concentré ou de fluides supercritiques.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comprenant en outre une séparation, de la phase liquide obtenue à l'issue de l'étape (c), du premier élément chimique E_1 .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/059752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B09B3/00 C22B7/02 C03B5/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B09B C22B C03B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 714 860 A1 (VON ROLL UMWELTTECHNIK AG [CH]; HOLDERBANK FINANC GLARUS [CH]) 5 June 1996 (1996-06-05) column 7, line 29 - line 33 column 3, line 30 - line 31 column 5, line 21 - line 37 column 6, line 34 - line 39 -----	1-3,6,7, 9-12, 15-17
A	DE 199 47 343 A1 (ABB SCHWEIZ AG [CH]) 12 April 2001 (2001-04-12) page 4, line 46 - line 48 page 4, line 16 - line 22 -----	1-17
A	DE 41 24 101 A1 (KOECHER PETER DR [DE]; FAULSTICH MARTIN DIPL ING [DE]; KLEY GERD DR [D]) 21 January 1993 (1993-01-21) example 2 -----	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
22 July 2014	04/08/2014	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kujat, Christian	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/059752

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0714860	A1	05-06-1996	
		AT 204558 T	15-09-2001
		CA 2163847 A1	26-05-1996
		CH 688325 A5	31-07-1997
		CZ 9503050 A3	14-08-1996
		DE 59509532 D1	27-09-2001
		EP 0714860 A1	05-06-1996
		FI 955678 A	26-05-1996
		HU 214375 B	30-03-1998
		JP 2857358 B2	17-02-1999
		JP H08206629 A	13-08-1996
		NO 954770 A	28-05-1996
		PL 311468 A1	27-05-1996
		US 5765489 A	16-06-1998

DE 19947343	A1	12-04-2001	
		DE 19947343 A1	12-04-2001
		EP 1094122 A1	25-04-2001
		JP 2001149891 A	05-06-2001
		NO 20004967 A	02-04-2001

DE 4124101	A1	21-01-1993	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/059752

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B09B3/00 C22B7/02 C03B5/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B09B C22B C03B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 714 860 A1 (VON ROLL UMWELTTECHNIK AG [CH]; HOLDERBANK FINANC GLARUS [CH]) 5 juin 1996 (1996-06-05) colonne 7, ligne 29 - ligne 33 colonne 3, ligne 30 - ligne 31 colonne 5, ligne 21 - ligne 37 colonne 6, ligne 34 - ligne 39 -----	1-3,6,7, 9-12, 15-17
A	DE 199 47 343 A1 (ABB SCHWEIZ AG [CH]) 12 avril 2001 (2001-04-12) page 4, ligne 46 - ligne 48 page 4, ligne 16 - ligne 22 -----	1-17
A	DE 41 24 101 A1 (KOECHER PETER DR [DE]; FAULSTICH MARTIN DIPL ING [DE]; KLEY GERD DR [D] 21 janvier 1993 (1993-01-21) exemple 2 -----	1-17
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">22 juillet 2014</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">04/08/2014</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Kujat, Christian</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/059752

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0714860	A1	05-06-1996	AT 204558 T 15-09-2001
			CA 2163847 A1 26-05-1996
			CH 688325 A5 31-07-1997
			CZ 9503050 A3 14-08-1996
			DE 59509532 D1 27-09-2001
			EP 0714860 A1 05-06-1996
			FI 955678 A 26-05-1996
			HU 214375 B 30-03-1998
			JP 2857358 B2 17-02-1999
			JP H08206629 A 13-08-1996
			NO 954770 A 28-05-1996
			PL 311468 A1 27-05-1996
			US 5765489 A 16-06-1998

DE 19947343	A1	12-04-2001	DE 19947343 A1 12-04-2001
			EP 1094122 A1 25-04-2001
			JP 2001149891 A 05-06-2001
			NO 20004967 A 02-04-2001

DE 4124101	A1	21-01-1993	AUCUN
