

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication :

3 099 184

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

19 08467

⑤1 Int Cl⁸ : **C 22 B 3/04** (2019.01), C 22 B 3/42, C 22 B 34/20,
C 22 B 34/30, B 09 B 3/00

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 Procédé d'extraction d'un métal réfractaire à partir d'un minerai, d'un concentré ou d'un déchet.

②2 Date de dépôt : 25.07.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 29.01.21 Bulletin 21/04.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 22.10.21 Bulletin 21/42.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *PARIS SCIENCES ET LETTRES -
QUARTIER LATIN Etablissement public —FR,
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE Etablissement public FR et ECOLE
NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE PARIS
Etablissement public — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : LEFEVRE Grégory et DEGABRIEL
Thomas.

⑦3 Titulaire(s) : *PARIS SCIENCES ET LETTRES -
QUARTIER LATIN Etablissement public, CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Etablissement public, ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DE CHIMIE DE PARIS Etablissement
public.*

⑦4 Mandataire(s) : IPSILON.

FR 3 099 184 - B1



Description

Titre de l'invention : Procédé d'extraction d'un métal réfractaire à partir d'un minerai, d'un concentré ou d'un déchet

[0001] La présente invention concerne un procédé d'extraction d'un métal réfractaire choisi parmi Nb, Ta, Mo, W et V, à partir d'un matériau solide comprenant ledit métal réfractaire sous une forme oxydée, ledit procédé mettant en œuvre un hydroxyde double lamellaire, et l'utilisation d'un hydroxyde double lamellaire, pour l'extraction, ou la purification d'un métal réfractaire choisi parmi Nb, Ta, Mo, W et V.

[0002] Les métaux réfractaires tels que le vanadium, le tantale, le tungstène et le niobium sont classés par la commission Européenne comme des matériaux critiques (le molybdène est quant à lui proche de la limite), notamment de par leur faible disponibilité mondiale dont la cause peut être la concentration de la production, le faible taux de recyclage, et/ou les possibilités réduites de substitution. Ces métaux sont toutefois utilisés de façon croissante dans diverses applications telles que l'électronique (circuits intégrés, condensateurs miniaturisés, cibles de pulvérisation cathodique), la métallurgie (fabrication d'alliages métalliques et de super alliages à haute performance, fabrication d'outils de découpe), la catalyse, l'aéronautique ou l'aérospatiale, les applications militaires (munitions, blindage, poids de contre mesure), le domaine des énergies (ampoules, batteries, électrodes), et/ou le domaine médical (orthopédie, pacemakers, implants dentaires). En ce qui concerne le taux de recyclage, seulement 20% des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) en France sont recyclés alors qu'ils pourraient constituer un gisement inexploité de ressources desdits métaux réfractaires.

[0003] Actuellement, l'extraction du tungstène à partir d'un minerai comprenant une forme oxydée du tungstène repose sur la mise en solution du tungstène (également appelée lixiviation) par fusion alcaline. Elle consiste ainsi à traiter le minerai dans un autoclave par de l'hydroxyde de sodium ou du carbonate de sodium à des températures comprises entre 100°C et 200°C, avec des montées en pression pouvant aller de 5 à 20 bars pendant plusieurs heures. Cette étape de lixiviation est suivie de nombreuses étapes de purification (filtrations, précipitations, échanges ioniques, cristallisation), et d'une étape de calcination pour former du trioxyde de tungstène.

[0004] L'extraction du tantale à partir d'un minerai ou d'un déchet d'équipement électrique et électronique comprenant une forme oxydée du tungstène est effectuée selon deux méthodes industrielles distinctes. Une première méthode (dite « de précipitation ») comprend une étape de mise en solution d'un minerai concentré en tantale (coltan) dans de l'acide fluorhydrique, suivie de plusieurs étapes de précipitation pour former

de l'heptafluorotantalate de potassium, d'une nouvelle étape de mise en solution dans de l'acide fluorhydrique, suivie de plusieurs étapes de cristallisation et d'un traitement thermique pour former une poudre d'oxyde de tantale. Une deuxième méthode (dite « d'extraction solvant ») comprend une étape de mise en solution d'un minerai concentré en tantale (coltan) ou d'un DEEE concentré en tantale dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique, suivie de plusieurs étapes d'extraction par solvant (e.g. solvant de type kérosène), de plusieurs étapes de précipitation en présence d'ammoniaque et de chlorure de potassium, suivies d'un traitement thermique pour former une poudre d'oxyde de tantale. D'autres méthodes d'extraction ont été récemment proposées telle que celle décrite dans la demande internationale WO2015/004375 qui substitue l'attaque par l'acide fluorhydrique par une attaque alcaline concentrée chauffée. Cette méthode comprend ainsi la conversion sodique d'un minerai ou concentré de niobium et/ou tantale par ajout d'une solution de NaOH concentrée à une température comprise entre 50°C et 150°C, la séparation solide/liquide et récupération du solide obtenu à l'étape précédente, le lavage du solide récupéré à l'étape précédente avec une solution aqueuse contenant au plus 30 g/L de NaOH et récupération du solide lavé, l'ajout d'eau de façon à dissoudre le niobium et/ou tantale, la séparation solide/liquide et récupération de la solution aqueuse contenant le niobium et/ou tantale obtenue à l'étape précédente, l'acidification de la solution aqueuse obtenue à l'étape précédente jusqu'à un pH compris entre 1 et 5, de façon à précipiter le niobium et/ou tantale, et la séparation solide/liquide et récupération du précipité de niobium et/ou tantale purifié obtenu à l'étape précédente.

- [0005] Dans les minerais ou les déchets, les métaux réfractaires sont généralement associés à de nombreux autres éléments, rendant leur extraction sélective lente et laborieuse. Par conséquent, les méthodes d'extraction des métaux réfractaires à partir de minerais ou de déchets à recycler de l'art antérieur nécessitent de nombreuses opérations de purification (élimination, filtration, cristallisation, précipitation, extraction par solvant, etc...), sont coûteuses et/ou ne sont pas sélectives. Enfin, les méthodes généralement utilisées produisent de nombreux effluents ; mettent en œuvre des solvants polluants et/ou organiques, et/ou utilisent des conditions réactionnelles drastiques (acides forts, bases fortes, températures élevées et/ou pressions élevées, etc...), pouvant induire une dégradation des équipements et/ou des problèmes de sécurité, environnementaux et sanitaires.
- [0006] Le but de la présente invention est donc de fournir un procédé d'extraction de métaux réfractaires à partir d'un minerai ou d'un déchet à recycler, simple, économique, sélectif, qui met en œuvre des conditions réactionnelles douces, et qui évite l'utilisation de réactifs et/ou solvants toxiques et/ou agressifs.
- [0007] L'invention a pour premier objet un procédé d'extraction d'un métal réfractaire M

choisi parmi Nb, Ta, Mo, W, V, et un mélange d'au moins deux desdits métaux réfractaires, à partir d'un matériau solide comprenant ledit métal réfractaire sous une forme oxydée, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

- i) une étape de mise en contact dudit matériau solide avec une première composition aqueuse comprenant un premier hydroxyde double lamellaire non soluble dans ladite première composition aqueuse, ledit premier hydroxyde double lamellaire contenant des anions interlamellaires A^{1n-} , n étant un nombre entier positif, pour former des polyoxométallates dudit métal réfractaire solubles dans ladite première composition aqueuse, lesdits polyoxométallates ayant une charge négative q^- telle que q est un nombre entier positif et $q > n$,
- ii) une première étape d'échange ionique dans ladite première composition aqueuse desdits anions interlamellaires A^{n-} avec lesdits polyoxométallates de l'étape i), pour former un deuxième hydroxyde double lamellaire non soluble dans ladite première composition aqueuse, et
- iii) une deuxième étape d'échange ionique desdits polyoxométallates avec des anions A^{2p-} dans une deuxième composition aqueuse comprenant lesdits anions A^{2p-} , p étant un nombre entier positif, pour former des espèces monomères dudit métal réfractaire solubles dans ladite deuxième composition aqueuse, lesdites espèces monomères ayant une charge négative m^- telle que m est un nombre entier positif et $m \leq p$.

[0008] Le procédé de l'invention est simple, facile à mettre en œuvre, économique, et permet l'extraction sélective du tungstène, du niobium, du tantale, du molybdène ou du vanadium. Par ailleurs, ledit procédé met en œuvre des conditions réactionnelles douces, et évite l'utilisation de réactifs et/ou solvants toxiques et/ou agressifs. En particulier, l'utilisation d'un hydroxyde double lamellaire permet de dissoudre dans une composition aqueuse une ou plusieurs formes oxydées dudit métal réfractaire présent dans le matériau solide, [étape i)]. Par ailleurs, les étapes ii) et iii) d'échanges ioniques assurent l'extraction sélective dudit métal réfractaire. Enfin, le procédé permet d'économiser les ressources naturelles, de réduire l'impact environnemental engendré par l'activité minière, et de minimiser l'impact de la production des matériaux nécessaires à la fabrication des équipements électroniques.

[0009] Etape i)

[0010] L'étape i) du procédé de l'invention met en œuvre un premier hydroxyde double lamellaire qui permet de lixivier ou solubiliser le métal réfractaire du matériau solide dans la première composition aqueuse.

[0011] L'étape i) est donc une étape de lixiviation (également bien connue sous l'anglicisme « *leaching* »). En d'autres termes, l'étape i) correspond à l'opération d'extraction d'une substance (métal réfractaire) à partir d'un matériau solide en la solubilisant dans un liquide. Grâce à l'étape i), et notamment au premier hydroxyde double lamellaire, ledit

métal réfractaire sous une forme oxydée du matériau solide est mis en solution ou dissous dans la première composition aqueuse sous la forme de polyoxométallates, permettant ainsi son extraction dudit matériau solide. Les polyoxométallates sont solubles dans la première composition aqueuse et ont une charge négative q^- telle que q est un nombre entier positif et $q > n$. En d'autres termes, la forme oxydée du métal réfractaire présente dans ledit matériau solide, n'est pas soluble dans la première composition aqueuse.

- [0012] Dans la présente invention, l'expression matériau « non soluble » (e.g. métal réfractaire sous une forme oxydée) dans un liquide (e.g. première composition aqueuse) signifie que la dissolution dudit matériau dans ledit liquide est très lente, et qu'une solubilité inférieure à 1% environ (i.e. moins d'un gramme dudit matériau est soluble pour 100 g de matériau dispersé dans ledit liquide) est obtenue après 24 heures d'équilibre. La solubilité dudit matériau peut être déterminée par des techniques bien connues de l'homme du métier, notamment par spectrométrie à plasma à couplage inductif.
- [0013] Selon une forme de réalisation préférée, la charge q des polyoxométallates est telle que : $2 \leq q \leq 10$, et de préférence encore $4 \leq q \leq 6$.
- [0014] Les polyoxométallates sont définis comme des anions polyatomiques qui contiennent préférentiellement au moins 3 oxyanions dudit métal réfractaire reliés ensemble par des atomes d'oxygène communs.
- [0015] Les polyoxométallates peuvent répondre à la formule suivante :
- $$[M_uO_zH_y]^{q-}$$
- [0016] dans laquelle :
- M est choisi parmi Nb, Ta, Mo, W et V,
 - q est tel que défini dans l'invention,
 - u est un nombre entier positif tel que $u \geq 3$, et de préférence $4 \leq u \leq 7$, et
 - z est un nombre entier positif tel que $z \geq 19$, et de préférence $19 \leq z \leq 24$, et
 - y est un nombre entier positif tel que $0 \leq y \leq 3$.
- [0017] Le matériau solide
- [0018] Le matériau solide peut être un minerai, un concentré, ou un broyat résultant d'un déchet d'équipement électrique ou électronique.
- [0019] Lorsque le métal M est le tungstène, le matériau solide peut être de la scheelite, de préférence concentrée, de la wolframite, de préférence concentrée, un déchet tungstique.
- [0020] Lorsque le métal M est le tantale, le matériau solide peut être un minerai de la série columbite-tantalite (Microlite, Stuverite, Stibiotantalite, Wodgnite), de préférence concentré, une scorie d'étain, ou un déchet d'équipement électrique et électronique (DEEEs).

- [0021] Lorsque le métal M est le molybdène, le matériau solide peut être un minerai de type porphyrique non cuprifère à molybdénite seul, un porphyre cuprifère, ou un porphyre monzonitique quartzique.
- [0022] Lorsque le métal M est le vanadium, le matériau solide peut être un minerai de vanadate, ou un oxyde naturel hydraté.
- [0023] Lorsque le métal M est le niobium, le matériau solide peut être un minerai de columbite-tantalite, un pyrochlore, une scorie d'étain, ou un déchet d'équipement électrique et électronique (DEEEs).
- [0024] Le mélange d'au moins deux desdits métaux réfractaires, le mélange est de préférence un mélange de Nb et Ta, ou un mélange d'au moins deux métaux réfractaires choisis parmi V, W, et Mo.
- [0025] Le matériau solide peut comprendre, outre le métal réfractaire M, au moins un métal choisi parmi Fe, Mn, Mg, Cu, Zn, Pb, Al, Ti et Sn.
- [0026] Le matériau solide mis en œuvre dans l'étape i) est de préférence un matériau sous la forme de particules de dimension moyenne inférieure à 20 µm environ.
- [0027] En considérant plusieurs particules du matériau solide selon l'invention, le terme « dimension moyenne » signifie la dimension moyenne en nombre de l'ensemble des particules d'une population donnée, cette dimension étant classiquement déterminée par des méthodes bien connues de l'homme du métier.
- [0028] La dimension de la ou des particules du matériau solide selon l'invention peut être par exemple déterminée par microscopie, notamment par microscope électronique à balayage (MEB) ou par microscope électronique transmission (MET), par analyse granulométrique par tamisage, par diffusion dynamique de la lumière (DLS), ou par diffraction laser.
- [0029] Le métal réfractaire sous une forme oxydée peut représenter au moins 0,1% en masse environ, de préférence au moins 0,5% en masse environ, par rapport à la masse totale dudit matériau solide.
- [0030] Le métal réfractaire sous une forme oxydée peut représenter au plus 100% en masse, de préférence au plus 90% en masse, par rapport à la masse totale des cations présents dans ledit matériau solide.
- [0031] Dans l'invention, l'expression « sous une forme oxydée » relative au métal réfractaire contenu dans le matériau solide de départ signifie que le métal réfractaire présente un degré d'oxydation strictement positif, et de préférence allant de +2 à +6 environ.
- [0032] Le premier hydroxyde double lamellaire
- [0033] Le premier hydroxyde double lamellaire mis en œuvre dans l'étape i) est de préférence un matériau sous la forme de particules de dimension moyenne inférieure à 20 µm, et de façon particulièrement préférée de dimension moyenne allant de 0,1 µm à

20 μm environ.

- [0034] En considérant plusieurs particules du premier hydroxyde double lamellaire selon l'invention, le terme « dimension moyenne » signifie la dimension moyenne en nombre de l'ensemble des particules d'une population donnée, cette dimension étant classiquement déterminée par des méthodes bien connues de l'homme du métier.
- [0035] La dimension de la ou des particules du premier hydroxyde double lamellaire selon l'invention peut être par exemple déterminée par microscopie, notamment par microscope électronique à balayage (MEB) ou par microscope électronique transmission (MET), par analyse granulométrique par tamisage, par diffusion dynamique de la lumière (DLS), ou par diffraction laser.
- [0036] Le premier hydroxyde double lamellaire est un hydroxyde double lamellaire (également appelé HDL). Les hydroxydes doubles lamellaires sont une classe d'argiles anioniques. Ils possèdent deux types de cations métalliques dans les couches principales et une espèce anionique dans les domaines interlamellaires.
- [0037] Ledit premier hydroxyde double lamellaire contient ainsi des anions interlamellaires dénommés $A1^{n-}$, n étant un nombre entier positif. De préférence, la charge n est telle que : $1 \leq n \leq 4$, et de préférence encore $1 \leq n \leq 2$.
- [0038] L'anion interlamellaire A1 du premier hydroxyde double lamellaire peut être choisi parmi les anions monovalents et divalents, et choisi parmi les anions organiques et inorganiques.
- [0039] Les anions inorganiques sont préférés.
- [0040] Parmi les anions inorganiques, on peut citer les carbonates, les sulfates, les nitrates, ou les halogénures tels que les chlorures ou les bromures.
- [0041] Les anions carbonate CO_3^{2-} sont préférés.
- [0042] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le premier hydroxyde double lamellaire est choisi parmi les hydroxydes doubles lamellaires répondant à la formule (I) suivante : $[\text{M}'^{\text{II}}_{1-x}\text{M}'^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} \text{A}1^{n-/n} \cdot s\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle :
- M'^{II} et M'^{III} représentent des cations métalliques de valence 2 et 3 respectivement,
 - A1 est un anion interlamellaire de valence n choisi parmi les anions monovalents et divalents, et choisi parmi les anions organiques et inorganiques,
 - x, s, et n sont des nombres positifs,
 - x correspond à la fraction molaire de M'^{III} / (M'^{II} + M'^{III}), et $0 < x < 1$,
 - M'^{II} est choisi parmi Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , et Zn^{2+} , et
 - M'^{III} est choisi parmi Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , et Cr^{3+} .
- [0043] L'anion A1 est de préférence tel que défini dans l'invention.
- [0044] n est de préférence tel que défini dans l'invention.
- [0045] Le premier hydroxyde double lamellaire est non soluble dans la première com-

position aqueuse.

- [0046] x est de préférence tel que : $0,1 < x < 0,8$; et de façon particulièrement préférée $0,2 \leq x \leq 0,4$.
- [0047] Le premier hydroxyde double lamellaire est de préférence choisi parmi l'hydrotalcite de formule $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, et le composé de formule $Mg_6Fe_2(CO_3)_{1,76}(OH)_{14,7} \cdot 7,2H_2O$.
- [0048] La première composition aqueuse
- [0049] Dans l'invention, l'expression « composition aqueuse » signifie une composition comprenant au moins 50% en volume environ d'eau, de préférence au moins 80% en volume environ d'eau, de façon particulièrement préférée au moins 95% en volume environ d'eau, et de façon plus particulièrement préférée 100% en volume environ d'eau.
- [0050] La première composition aqueuse, lorsqu'elle ne comprend pas uniquement de l'eau à titre de solvant, peut comprendre un ou plusieurs solvants organiques, notamment choisis parmi les alcools inférieurs (i.e. en C_1-C_5), et les amines, notamment primaires, secondaires, ou tertiaires.
- [0051] La première composition aqueuse peut avoir un pH choisi dans une gamme allant de 3,5 à 12,5 environ.
- [0052] Le pH de la première composition aqueuse peut être ajusté à la valeur souhaitée :
- soit avec un acide organique ou inorganique, et de préférence avec un acide inorganique ;
- soit avec une base inorganique.
- [0053] Selon l'invention, l'acide inorganique peut être de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, ou de l'acide phosphorique. L'acide phosphorique est préféré.
- [0054] L'acide organique peut être de l'acide acétique.
- [0055] La base inorganique peut être une base telle que NaOH, KOH, ou NH_3 .
- [0056] Dans un mode de réalisation, la concentration de matières solides dans la première composition aqueuse va de 1 à 400 g/l environ, de préférence de 1 à 200 g/l environ, et de façon particulièrement préférée de 1 à 100 g/l environ.
- [0057] Les matières solides sont représentées par le premier hydroxyde double lamellaire et le matériau solide.
- [0058] Dans un mode de réalisation, le rapport massique : masse dudit matériau solide/ masse du premier hydroxyde double lamellaire lors de l'étape i) va de 1 à 100, de préférence de 2 à 50 environ, et de façon particulièrement préférée de 4 à 25 environ.
- [0059] Lors de l'étape i), le matériau solide et le premier hydroxyde double lamellaire sont de préférence sous la forme d'un mélange intime de particules solides dispersées dans la première composition aqueuse.

- [0060] L'étape i) est de préférence effectuée à température ambiante (e.g. 18-25°C environ).
- [0061] L'étape i) est de préférence effectuée sous agitation.
- [0062] Première variante : métal réfractaire choisi parmi Nb et Ta
- [0063] Selon une première variante de l'invention, M est choisi parmi Nb, Ta, et leur mélange.
- [0064] Selon cette première variante, l'étape i) est effectuée en milieu basique, de préférence à un pH choisi dans une gamme allant de 10 à 12,5 environ, et plus préférentiellement de 11 à 12,5 environ.
- [0065] Dans un mode de réalisation préféré de cette première variante, l'étape i) comprend les sous-étapes suivantes :
- ia) un traitement alcalin dudit matériau solide à une température inférieure ou égale à 550°C environ, et
 - ib) le mélange du matériau traité de la sous-étape ia) avec le premier hydroxyde double lamellaire dans la première composition aqueuse, ladite première composition aqueuse ayant un pH choisi dans une gamme allant de 10 à 12,5, et de préférence de 11 à 12,5 environ.
- [0066] La sous-étape ia) est une activation alcaline dans les conditions douces qui permettent de former un matériau solide intermédiaire [également appelé matériau traité de la sous-étape ia)] comprenant ledit métal réfractaire sous une forme oxydée, la forme oxydée dudit métal réfractaire n'étant pas soluble dans la première composition aqueuse.
- [0067] Le traitement alcalin de la sous-étape ia) peut être effectué en mettant en contact ledit matériau solide avec une solution aqueuse comprenant au moins une base, par exemple choisie parmi NaOH et KOH.
- [0068] Le traitement alcalin de la sous-étape ia) peut être effectué à une température allant de 315 à 500°C environ, et de préférence de 350 à 450°C environ.
- [0069] La sous-étape ia) est de préférence effectuée à pression atmosphérique.
- [0070] La sous-étape ia) peut durer de 1 à 24h environ, et de préférence de 2 à 10h environ.
- [0071] La concentration massique de la base dans la solution aqueuse peut aller de 0,001 à 10 g/L environ, et de préférence de 0,01 à 1 g/L environ.
- [0072] Le rapport molaire [nombre de moles de base]/[nombre de moles de métal réfractaire de la première variante] peut aller de 1 à 5000, et de préférence de 1300 à 2500 environ.
- [0073] Dans un mode de réalisation, le rapport massique : masse dudit matériau solide intermédiaire/masse du premier hydroxyde double lamellaire lors de la sous-étape ib) va de 4 à 20 environ, et de préférence de 5 à 15 environ.
- [0074] Dans un mode de réalisation, la concentration de matières solides dans la première composition aqueuse lors de la sous-étape ib) va de 1 à 25 g/l environ, et de préférence

de 1 à 10 g/l environ.

- [0075] Les matières solides sont représentées par le premier hydroxyde double lamellaire et le matériau solide intermédiaire.
- [0076] Deuxième variante : métal réfractaire choisi parmi W, Mo, et V
- [0077] Selon une deuxième variante de l'invention, M est choisi parmi W, Mo, V, et un mélange d'au moins deux desdits métaux.
- [0078] Selon cette deuxième variante, l'étape i) est effectuée en milieu acide ou basique, et plus particulièrement à un pH choisi dans une gamme allant de 3,5 à 10 environ.
- [0079] Dans un mode de réalisation préféré de cette deuxième variante, la première composition aqueuse comprend en outre un composé capable de former des hétéropolyanions choisi parmi les phosphates et les silicates, le pH de la première composition aqueuse étant choisi dans une gamme allant de 3,5 à 10. Le composé capable de former des hétéropolyanions permet ainsi d'accélérer l'étape i), et éventuellement l'étape ii).
- [0080] À titre d'exemples de phosphates, on peut citer l'acide phosphorique H_3PO_4 , ou KH_2PO_4 .
- [0081] Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le composé est un phosphate, et avantageusement l'acide phosphorique.
- [0082] Le composé capable de former des hétéropolyanions peut avoir une concentration dans la première composition aqueuse allant de 0,1 à 3 g/l environ, et de préférence de 0,3 à 0,9 g/l environ.
- [0083] Selon une forme de réalisation préférée de la deuxième variante, le pH est choisi dans une gamme allant de 3,5 à 7 environ, et de façon plus particulièrement préférée de 3,5 à 5 environ.
- [0084] Dans un mode de réalisation, le rapport massique : masse dudit matériau solide / masse du premier hydroxyde double lamellaire lors de l'étape i) va de 4 à 20 environ, et de préférence de 5 à 15 environ.
- [0085] Dans un mode de réalisation, la concentration de matières solides dans la première composition aqueuse lors de l'étape i) va de 1 à 25 g/l environ, et de préférence de 1 à 10 g/l environ.
- [0086] Les matières solides sont représentées par le premier hydroxyde double lamellaire et le matériau solide.
- [0087] Etape ii)
- [0088] L'étape ii) est une première étape d'échange ionique dans ladite première composition aqueuse desdits anions interlamellaires A^{n-} du premier hydroxyde double lamellaire avec lesdits polyoxométallates de l'étape i), pour former un deuxième hydroxyde double lamellaire non soluble dans ladite première composition aqueuse.
- [0089] Lors de cette étape ii), le métal réfractaire M dissous dans la première composition aqueuse sous la forme de polyoxométallates est capable de venir remplacer les anions

interlamellaires A^n présents dans les feuillets du premier hydroxyde double lamellaire, pour former un deuxième hydroxyde double lamellaire. Cette étape ii) peut être également appelée étape de sorption dudit métal réfractaire M.

- [0090] Cette étape d'échange ionique est notamment possible de par le fait que les charges négatives n et q sont telles que $n < q$.
- [0091] Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, les étapes i) et ii) sont concomitantes. En d'autres termes, dès que les polyoxométallates sont formés dans la première composition aqueuse [étape i)], ils s'échangent avec les anions interlamellaires A^n [étape ii)].
- [0092] L'étape ii) peut durer de 5h à 72h environ, et de préférence de 12h à 36h environ.
- [0093] L'étape ii) est de préférence effectuée à température ambiante (e.g. 18-25°C environ).
- [0094] L'étape ii) est de préférence effectuée sous agitation.
- [0095] Etape iii)
- [0096] L'étape iii) est une deuxième étape d'échange ionique desdits polyoxométallates avec des anions A^{2p} dans une deuxième composition aqueuse comprenant lesdits anions A^{2p} , p étant un nombre entier positif, pour former des espèces monomères dudit métal réfractaire solubles dans ladite deuxième composition aqueuse.
- [0097] En d'autres termes, au cours de l'étape iii), les polyoxométallates vont se désorber du deuxième hydroxyde lamellaire sous la forme d'espèces monomères dudit métal réfractaire solubles dans la deuxième composition aqueuse, tandis que les anions A^{2p} présents dans la deuxième composition aqueuse vont venir remplacer les polyoxométallates présents dans les feuillets du deuxième hydroxyde double lamellaire pour former un troisième hydroxyde lamellaire comprenant les anions A^{2p} . Cette étape iii) peut être également appelée étape de désorption dudit métal réfractaire M.
- [0098] Cette étape iii) permet d'une part de désorber le métal réfractaire et d'autre part de le mettre en solution sélectivement. Cette étape iii) permet ainsi d'éviter la précipitation du métal réfractaire.
- [0099] L'étape iii) est de préférence effectuée à température ambiante (e.g. 18-25°C environ).
- [0100] L'étape iii) peut durer de 5h à 72h environ, et de préférence de 12h à 36h environ.
- [0101] L'étape iii) est de préférence effectuée sous agitation.
- [0102] La deuxième composition aqueuse, lorsqu'elle ne comprend pas uniquement de l'eau à titre de solvant, peut comprendre un ou plusieurs solvants organiques, notamment choisis parmi les alcools inférieurs (i.e. en C_1 - C_5), et les amines, notamment les amines primaires, secondaires, ou tertiaires.
- [0103] La deuxième composition aqueuse peut avoir un pH choisi dans une gamme allant de 7 à 11 environ.

- [0104] Selon la première variante telle que définie dans l'invention, le pH va de préférence de 8,5 à 9,5.
- [0105] Selon la deuxième variante telle que définie dans l'invention, le pH va de préférence de 9 à 11.
- [0106] Le pH de la deuxième composition aqueuse peut être ajusté à la valeur souhaitée avec une base inorganique. Selon l'invention, la base inorganique peut être une base telle que KOH ou NaOH.
- [0107] Dans un mode de réalisation, la concentration du deuxième hydroxyde lamellaire dans la deuxième composition aqueuse va de 1 à 100 g/l environ, et de préférence de 1 à 10 g/l environ.
- [0108] Dans un mode de réalisation, la concentration des anions A^{2p-} dans la deuxième composition aqueuse va de 0,06 à 6 g/l environ, et de préférence de 0,06 à 0,6 g/l environ.
- [0109] Les anions A^{2p-} utilisés dans l'étape iii) peuvent être sous la forme d'un sel métallique, en particulier un sel alcalin ou alcalino-terreux.
- [0110] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la charge des anions A^{2p-} est telle que : $2 \leq p \leq 4$, et de préférence encore $p = 2$.
- [0111] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la charge des espèces monomères dudit métal réfractaire m est telle que : $1 \leq m \leq 2$, et de préférence encore $m = 2$.
- [0112] Selon la première variante telle que définie dans l'invention, la deuxième composition aqueuse peut comprendre en outre au moins un agent complexant. Ceci peut permettre de faciliter la solubilisation des espèces monomères dudit métal réfractaire formées dans la deuxième composition aqueuse lors de l'étape iii), et éventuellement de faciliter la désorption dudit métal réfractaire M .
- [0113] L'agent complexant peut être choisi parmi les phosphates, les peroxydes, et un de leurs mélanges. De préférence, l'agent complexant est un peroxyde ou un mélange d'un peroxyde et d'un phosphate.
- [0114] À titre d'exemples de phosphates, on peut citer les phosphates inorganiques tels que KH_2PO_4 ou l'acide phosphorique.
- [0115] À titre d'exemples de peroxydes, on peut citer les peroxydes inorganiques tels que H_2O_2 , ou les peroxydes organiques tels que des hydroperoxydes ou des dialkylperoxydes.
- [0116] Les peroxydes inorganiques, et notamment H_2O_2 , sont préférés.
- [0117] Dans un mode de réalisation, la concentration de l'agent complexant, ou des agents complexants lorsqu'il y en a plusieurs, dans la deuxième composition aqueuse va de 0,01 à 10 g/l environ, et de préférence de 2,5 à 5 g/l environ.
- [0118] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la deuxième composition aqueuse comprend en tant qu'agents complexants KH_2PO_4 , et H_2O_2 , notamment ayant des concentrations respectives allant de 0,05 à 0,4 g/l environ et 1,25 à 5 g/l environ.

- [0119] Lors de l'étape iii), le phosphate est de préférence ajouté préalablement à l'ajout du peroxyde dans la deuxième composition aqueuse. Cela peut permettre d'éviter la dégradation partielle du peroxyde, et d'éviter ainsi des dégagements gazeux (oxygène).
- [0120] Autres étapes
- [0121] Le procédé peut comprendre en outre avant l'étape i), une étape i0) de broyage du matériau solide.
- [0122] Cela permet ainsi de faciliter l'étape i).
- [0123] Le procédé peut comprendre en outre, entre les étapes ii) et iii), une étape ii1) de séparation solide/liquide, pour récupérer le deuxième hydroxyde double lamellaire sous la forme d'un solide.
- [0124] Cette étape ii1) peut être effectuée à l'aide d'un filtre presse.
- [0125] Le deuxième hydroxyde lamellaire ainsi obtenu peut être utilisé directement dans l'étape iii), par exemple en préparant préalablement une deuxième composition aqueuse comprenant ledit deuxième hydroxyde lamellaire ainsi que les anions $A2^p$.
- [0126] Le procédé peut comprendre en outre après l'étape iii), une étape iv) de séparation solide/liquide, pour récupérer les espèces monomères dudit métal réfractaire en solution.
- [0127] Pour ce faire, l'étape iv) peut être effectuée à l'aide d'un filtre presse afin d'éliminer le troisième hydroxyde lamellaire ainsi formé et éventuellement d'autres espèces solides non solubles dans la deuxième composition aqueuse.
- [0128] Le procédé peut comprendre en outre après l'étape iv), une étape v) de précipitation du métal réfractaire sous la forme d'un oxyde, à partir des espèces monomères dudit métal réfractaire en solution.
- [0129] Cette étape v) peut être effectuée par ajout dans la solution d'un sel tel qu'un halogénure alcalin, notamment un chlorure alcalin (e.g. KCl ou NaCl), et d'un changement de pH par ajout d'acide ou de base.
- [0130] Dès lors que le métal réfractaire sous la forme d'un oxyde est précipité, l'étape v) peut être suivi d'une étape vi) de séparation pour obtenir un précipité, notamment à l'aide d'un filtre presse, suivie d'une étape vii) de séchage du précipité, pour former une poudre d'oxyde métallique.
- [0131] L'invention a pour deuxième objet l'utilisation d'un hydroxyde double lamellaire contenant des anions interlamellaires $A1^n$, n étant un nombre entier positif, pour l'extraction, ou la purification d'un métal réfractaire choisi parmi Nb, Ta, Mo, W, V, et un mélange d'au moins deux desdits métaux réfractaires, à partir d'un matériau solide comprenant ledit métal réfractaire sous une forme oxydée.
- [0132] L'hydroxyde double lamellaire conforme au second objet peut être le premier hydroxyde double lamellaire tel que défini dans le premier objet de l'invention.

Brève description des dessins

- [0133] Les dessins annexés illustrent l'invention :
- [0134] [fig.1] représente une figure montrant les performances de l'utilisation d'un hydroxyde double lamellaire pour l'extraction du tungstène à partir d'un minerai concentré.
- [0135] [fig.2] représente une figure montrant les performances de l'utilisation d'un hydroxyde double lamellaire pour l'extraction du tantale à partir d'un minerai concentré.

Exemples

- [0136] Exemple 1 : lixiviation d'un oxyde de tungstène à partir d'un oxyde de tungstène pur mettant en œuvre de l'hydrotalcite de formule $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ à titre de premier hydroxyde lamellaire
- [0137] 46 mg d'oxyde de tungstène commercialisé sous la référence 101921593 par la société Sigma Aldrich comprenant 79% en masse environ de tungstène et 50 mg d'hydrotalcite en tant que premier hydroxyde double lamellaire, ont été dispersés dans 20 ml d'eau pour former une première composition aqueuse. Le pH de la composition a été ajusté à 4,5 avec de l'acide phosphorique 1M.
- [0138] La première composition aqueuse a été agitée à température ambiante pendant 24 heures, afin de permettre la lixiviation du tungstène sous la forme de polyoxométallates et la sorption desdits polyoxométallates au sein de l'hydrotalcite à la place des anions carbonate pour former un deuxième hydroxyde lamellaire.
- [0139] La première composition aqueuse a été filtrée pour récupérer le deuxième hydroxyde lamellaire.
- [0140] 50 mg du deuxième hydroxyde lamellaire ont été dispersés dans 20 ml d'eau pour former une deuxième composition aqueuse contenant une concentration en ions carbonate de $10^{-2}M$. Le pH de la composition a été ajusté à 10 par ajout d'une solution de NaOH à 1M.
- [0141] La deuxième composition aqueuse a été agitée à température ambiante pendant 24 heures, afin de permettre la désorption des polyoxométallates au sein du deuxième hydroxyde lamellaire, et de former des espèces monomères du tungstène en solution.
- [0142] La figure 1 [Ex. 1a) et Ex. 1b)] montre les performances de l'extraction du tungstène selon le procédé tel que décrit dans l'exemple 1 [Ex. 3b)], et à titre comparatif l'absence d'extraction ou l'extraction négligeable du tungstène lorsque la première composition aqueuse ne comprend pas d'hydrotalcite [Ex. 3a)].
- [0143] Exemple 2 : extraction du tantale à partir d'un DEEE concentré mettant en œuvre le composé de formule $Mg_6Fe_2(CO_3)_{1,76}(OH)_{14,7} \cdot 7,2H_2O$ à titre de premier hydroxyde lamellaire

- [0144] 1,5 g de carte mère à 0,1 à 0,4 % en masse environ de tantale sous une forme oxydée fournie par la société TerraNova Développement (TND) a été mélangée avec 1,36 g d'hydroxyde de sodium, le mélange a été chauffé à 400 °C pendant 5 heures. Le traitement alcalin ainsi effectué a permis de former un matériau solide intermédiaire, qui a alors été broyé.
- [0145] 575 mg du matériau solide intermédiaire et 50 mg de composé de formule $Mg_6Fe_2(CO_3)_{1,76}(OH)_{14,7} \cdot 7,2H_2O$ en tant que premier hydroxyde double lamellaire, ont été dispersés dans 50 ml d'eau pour former une première composition aqueuse. Le pH de la composition a été ajusté à 12 avec ajout d'une solution de NaOH concentrée.
- [0146] La première composition aqueuse a été agitée à température ambiante pendant 24 heures, afin de permettre la lixiviation du tantale sous la forme de polyoxométallates et la sorption desdits polyoxométallates au sein du premier hydroxyde double lamellaire à la place des anions carbonate pour former un deuxième hydroxyde lamellaire.
- [0147] La première composition aqueuse a été filtrée pour récupérer le deuxième hydroxyde lamellaire.
- [0148] 50 mg du deuxième hydroxyde lamellaire ont été dispersés dans 25 ml d'eau pour former une deuxième composition aqueuse contenant une concentration en ions carbonate de $10^{-2}M$. Le pH de la composition a été ajusté à 9 par ajout d'acide nitrique. Puis, 6 mg de KH_2PO_4 ont été ajoutés, suivi de 2,1 ml d'une solution aqueuse de H_2O_2 à 30% en masse.
- [0149] La deuxième composition aqueuse a été agitée à température ambiante pendant 24 heures, afin de permettre la désorption des polyoxométallates au sein du deuxième hydroxyde lamellaire, et former des espèces monomères du tantale en solution.
- [0150] La figure 2 [Ex. 2a) et Ex. 2b)] montre les performances de l'extraction du tantale selon le procédé tel que décrit dans l'exemple 2 [Ex. 2b)], et à titre comparatif l'absence d'extraction ou l'extraction faible du tantale lorsque la première composition aqueuse ne comprend pas d'hydroxyde double lamellaire [Ex. 2a)].
- [0151] Exemple 3 : extraction du tantale à partir d'un minerai concentré mettant en œuvre le composé de formule $Mg_6Fe_2(CO_3)_{1,76}(OH)_{14,7} \cdot 7,2H_2O$ à titre de premier hydroxyde lamellaire
- [0152] 2,5 g d'un minerai concentré (coltan) comprenant 5 à 20 % en masse environ de tantale sous une forme oxydée fourni par la société TerraNova Développement (TND) a été mélangé avec 1,36 g d'hydroxyde de sodium, le mélange a été chauffé à 400°C pendant 5 heures. Le traitement alcalin ainsi effectué a permis de former un matériau solide intermédiaire, qui a alors été broyé.
- [0153] 198 mg du matériau solide intermédiaire et 25 mg de composé de formule $Mg_6Fe_2(CO_3)_{1,76}(OH)_{14,7} \cdot 7,2H_2O$ en tant que premier hydroxyde double lamellaire, ont été dispersés dans 50 ml d'eau pour former une première composition aqueuse. Le pH de

la composition a été ajusté à 12 avec ajout d'une solution de NaOH concentrée.

- [0154] La première composition aqueuse a été agitée à température ambiante pendant 24 heures, afin de permettre la lixiviation du tantale sous la forme de polyoxométallates et la sorption desdits polyoxométallates au sein du premier hydroxyde double lamellaire à la place des anions carbonate pour former un deuxième hydroxyde lamellaire.
- [0155] La première composition aqueuse a été filtrée pour récupérer le deuxième hydroxyde lamellaire.
- [0156] 25 mg du deuxième hydroxyde lamellaire ont été dispersés dans 25 ml d'une solution contenant 0,06 mg de carbonate de sodium pour former une deuxième composition aqueuse. Le pH de la composition a été ajusté à 9 par ajout d'acide nitrique. Puis, 6 mg de KH_2PO_4 ont été ajoutés, suivi de 2.1 mL de H_2O_2 à 30%.
- [0157] La deuxième composition aqueuse a été agitée à température ambiante pendant 24 heures, afin de permettre la désorption des polyoxométallates au sein du deuxième hydroxyde lamellaire, et former des espèces monomères du tantale en solution.
- [0158] La figure 2 [Ex. 3a) et Ex. 3b)] montre les performances de l'extraction du tantale selon le procédé tel que décrit dans l'exemple 3 [Ex. 3b)], et à titre comparatif l'absence d'extraction ou l'extraction négligeable du tantale lorsque la première composition aqueuse ne comprend pas d'hydroxyde double lamellaire [Ex. 3a)].

Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'extraction d'un métal réfractaire M choisi parmi Nb, Ta, Mo, W, V, et un mélange d'au moins deux desdits métaux réfractaires, à partir d'un matériau solide comprenant ledit métal réfractaire sous une forme oxydée, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :
- i) une étape de mise en contact dudit matériau solide avec une première composition aqueuse comprenant un premier hydroxyde double lamellaire non soluble dans ladite première composition aqueuse, ledit premier hydroxyde double lamellaire contenant des anions interlamellaires $A1^n$, n étant un nombre entier positif, pour former des polyoxométallates dudit métal réfractaire solubles dans ladite première composition aqueuse, lesdits polyoxométallates ayant une charge négative q telle que q est un nombre entier positif et $q > n$,
 - ii) une première étape d'échange ionique dans ladite première composition aqueuse desdits anions interlamellaires A^n avec lesdits polyoxométallates de l'étape i), pour former un deuxième hydroxyde double lamellaire non soluble dans ladite première composition aqueuse, et
 - iii) une deuxième étape d'échange ionique desdits polyoxométallates avec des anions $A2^p$ dans une deuxième composition aqueuse comprenant lesdits anions $A2^p$, p étant un nombre entier positif, pour former des espèces monomères dudit métal réfractaire solubles dans ladite deuxième composition aqueuse, lesdites espèces monomères ayant une charge négative m telle que m est un nombre entier positif et $m \leq p$.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau solide est un minerai, un concentré, ou un broyat résultant d'un déchet d'équipement électrique ou électronique.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le matériau solide est un matériau sous la forme de particules de dimension moyenne inférieure à 20 μm .
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier hydroxyde double lamellaire est un matériau sous la forme de particules de dimension moyenne inférieure à 20 μm .
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première composition aqueuse a un pH choisi dans

- une gamme allant de 3,5 à 12,5.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième composition aqueuse a un pH choisi dans une gamme allant de 7 à 11.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier hydroxyde double lamellaire est choisi parmi les hydroxydes doubles lamellaires répondant à la formule (I) suivante : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} Al^{n-x/n} \cdot sH_2O$, dans laquelle :
- M^{II} et M^{III} représentent des cations métallique de valence 2 et 3 respectivement,
 - Al est un anion interlamellaire de valence n choisi parmi les anions monovalents et divalents, et choisi parmi les anions organiques et inorganiques,
 - x, s, et n sont des nombres positifs,
 - x correspond à la fraction molaire de $M^{III} / (M^{II} + M^{III})$, et $0 < x < 1$,
 - M^{II} est choisi parmi Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , et Zn^{2+} , et
 - M^{III} est choisi parmi Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , et Cr^{3+} .
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, entre les étapes ii) et iii), une étape ii1) de séparation solide/liquide, pour récupérer le deuxième hydroxyde double lamellaire sous la forme d'un solide.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre après l'étape iii), une étape iv) de séparation solide/liquide, pour récupérer les espèces monomères dudit métal réfractaire en solution.
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre après l'étape iv), une étape v) de précipitation du métal réfractaire sous la forme d'un oxyde, à partir des espèces monomères dudit métal réfractaire en solution.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport massique : masse dudit matériau solide / masse du premier hydroxyde double lamellaire lors de l'étape i) va de 1 à 100.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal réfractaire est choisi parmi Nb, Ta, et leur mélange, et en ce que l'étape i) comprend les sous-étapes suivantes :

ia) un traitement alcalin dudit matériau solide à une température inférieure ou égale à 550°C, et

ib) le mélange du matériau traité de la sous-étape ia) avec le premier hydroxyde double lamellaire dans la première composition aqueuse, ladite première composition aqueuse ayant un pH choisi dans une gamme allant de 10 à 12,5.

[Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal réfractaire est choisi parmi Nb, Ta, et leur mélange, et en ce que la deuxième composition aqueuse comprend en outre au moins un agent complexant.

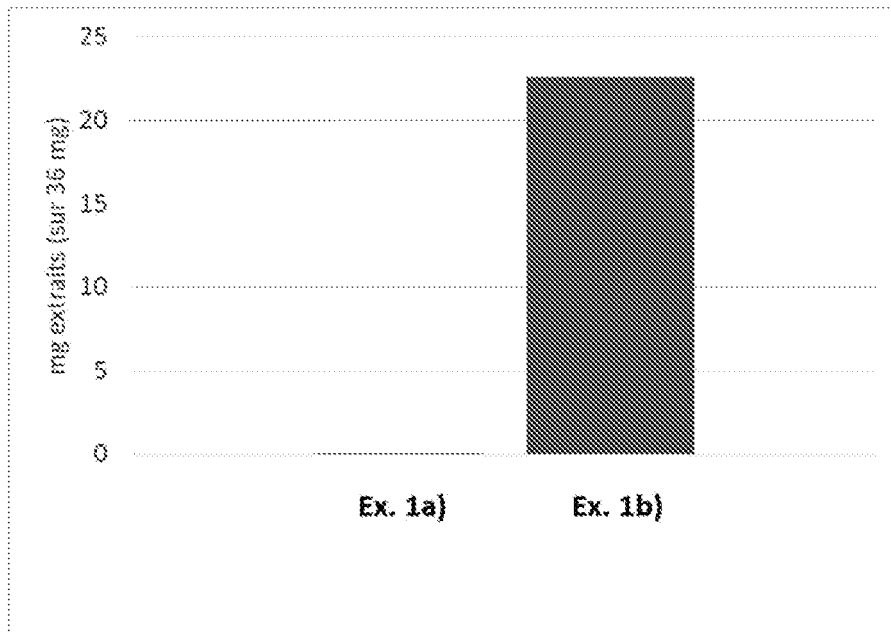
[Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le métal réfractaire est choisi parmi W, Mo, V, et un mélange d'au moins deux desdits métaux, et en ce que la première composition aqueuse comprend en outre un composé capable de former des hétéropolyanions choisi parmi les phosphates, et les silicates, le pH de la première composition aqueuse étant choisi dans une gamme allant de 3,5 à 10.

[Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration de matières solides dans la première composition aqueuse va de 1 à 400 g/l.

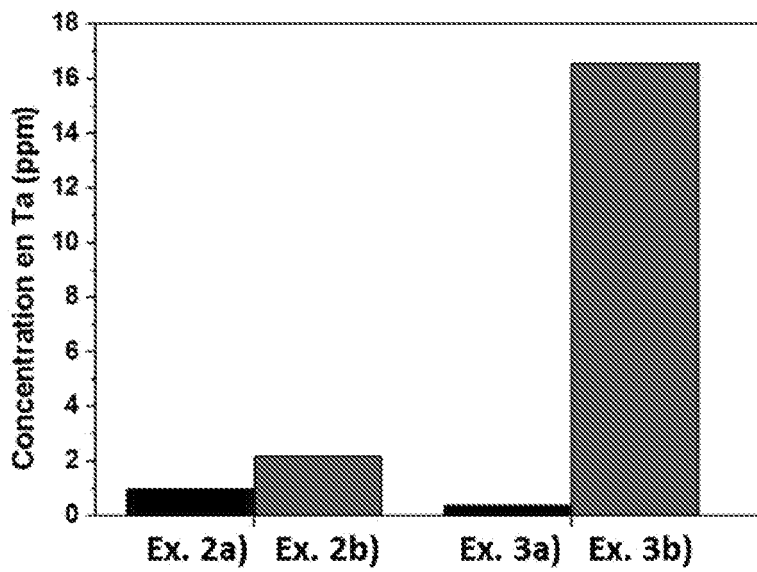
[Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lors de l'étape i), le matériau solide et le premier hydroxyde double lamellaire sont sous la forme d'un mélange intime de particules solides dispersées dans la première composition aqueuse.

[Revendication 17] Utilisation d'un premier hydroxyde double lamellaire contenant des anions interlamellaires Al^{n-} , n étant un nombre entier positif, pour l'extraction, ou la purification d'un métal réfractaire choisi parmi Nb, Ta, Mo, W, V, et un mélange d'au moins deux desdits métaux réfractaires, à partir d'un matériau solide comprenant ledit métal réfractaire sous une forme oxydée, selon un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

GRÉGORY LEFÈVRE ET AL: "Extraction of tungsten as polyoxometalate anion using a layered double hydroxide: Selectivity and regeneration",
SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY,
vol. 54, no. 4, 4 mars 2019 (2019-03-04),
pages 549-558, XP055700613,
US
ISSN: 0149-6395, DOI:
10.1080/01496395.2018.1505911

WO 2016/063187 A1 (INNOVECO AUSTRALIA PTY LTD [AU]; ORYXEIO INGENIERÍA LIMITADA [CL]) 28 avril 2016 (2016-04-28)

US 2018/119252 A1 (DOUGLAS GRANT BRIAN [AU]) 3 mai 2018 (2018-05-03)

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

NEANT

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

NEANT