

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **82402105.9**

51 Int. Cl.³: **C 22 B 13/04**
C 25 C 1/18

22 Date de dépôt: **18.11.82**

43 Date de publication de la demande:
30.05.84 Bulletin 84/22

84 Etats contractants désignés:
BE DE GB IT SE

71 Demandeur: **EXTRAMET**
7 rue Jean Jaurès Ville La Grand
F-74100 Annemasse(FR)

72 Inventeur: **Noual, Patrick**
15 rue du Chemin Vert
F-92400 Courbevoie(FR)

72 Inventeur: **Roulet, Michel**
Immeuble l'Hermitage Chemin du Paradis
F-73200 Alberville(FR)

74 Mandataire: **Thibon-Littaye, Annick**
Cabinet A. THIBON-LITTAYE 11 rue de l'Etang
F-78160 Marly Le Roi(FR)

54 **Procédé d'extraction sélective du plomb à partir des sulfures de plomb.**

57 On traite les sulfures de plomb communs et les minerais et concentrés de minerais contenant du sulfure de plomb, pour en extraire du plomb métallique.

On dissout le sulfure de plomb dans une solution aqueuse d'acide fluosilicique, H_2SiF_6 , contenant également un oxydant. On y fait barboter un gaz porteur d'oxygène, le mélange étant maintenu sensiblement à la pression atmosphérique et à une température inférieure ou égale au point d'ébullition de la solution aqueuse acidulée et supérieure à environ 50°C. On récupère le plomb passé en solution par toute méthode habituelle, notamment par électrolyse, la solution débarrassée du plomb étant recyclable pour une nouvelle attaque de sulfure de plomb.

Application : extraction sélective du plomb, en présence de métaux précieux ou de cuivre et de fer, qui ne sont pas dissouts dans les conditions du procédé.

PROCEDE D'EXTRACTION SELECTIVE DU PLOMB
A PARTIR DES SUFLFURES DE PLOMB

La présente invention a trait à
5 l'extraction du plomb à partir de sulfures métalliques
tels que les sulfures de plomb communs et les minerais et
concentrés de minerais contenant du sulfure de plomb.
Elle a pour objet un procédé qui permet plus
particulièrement l'extraction sélective du plomb (Pb)
10 en présence d'autres métaux comme l'argent, le cuivre
ou le fer pouvant se trouver à l'état de sulfures avec
le sulfure de plomb dans ce genre de minerais.

Le traitement pyrométallurgique des
15 sulfures de plomb est cher, polluant et il nécessite
souvent l'élimination d'un sous-produit, le dioxyde de
soufre.

Pour remédier aux inconvénients du
20 procédé pyrométallurgique, et plus particulièrement
à la pollution, des procédés dits
hydrométallurgiques ont été mis au point pour oxyder
divers sulfures en milieu aqueux, au sein de solutions
chlorhydriques. Ces procédés s'appliquent à la
25 plupart des métaux ; Ils utilisent une combinaison de
différents réactifs chlorés de lessivage, tels que le
chlore, l'acide chlorydrique, le chlorure
ferreux/ferrique, le chlorure cuivrique, le chlorure
manganique, le chlorure de sodium, le chlorure de
30 calcium. La réaction mise en oeuvre consiste en une
dissolution oxydante et elle conduit à une solution de
sel chloré d'où l'on récupère ensuite le métal.

Néanmoins, ces procédés
35 hydrométallurgiques connus ne conviennent pas à
l'extraction du plomb à partir des sulfures métalliques
contenant du plomb, notamment à partir des minerais
sulfurés de plomb. Les difficultés rencontrées sont

liées principalement à un problème de solubilité du plomb dans le milieu, ainsi qu'à la récupération du métal à partir de la forme chlorure. On doit en général déplorer par ailleurs une grande consommation
5 d'énergie, la réduction du PbCl_2 se faisant, soit sous forme pyrométallurgique, soit par électrolyse avec un voltage élevé.

En fait, on ne connaît aucun
10 procédé hydrométallurgique qui soit applicable industriellement au traitement des minerais sulfurés ou autres sulfures métalliques en vue de l'extraction du plomb.

La présente invention permet de
15 pallier aux inconvénients des techniques connues grâce à un procédé de traitement de sulfures métalliques, qui utilise la voie hydrométallurgique et qui cependant est efficace pour assurer l'extraction du plomb,
20 sélectivement en présence des autres métaux qui se trouvent habituellement dans les minerais sulfurés de plomb.

Le procédé selon l'invention
25 comprend essentiellement au moins une première étape d'attaque chimique dans laquelle le sulfure métallique est soumis à oxydation dans une solution aqueuse d'acide fluosilicique. De préférence, il comporte en outre une seconde étape de récupération dans laquelle on soumet
30 la solution en milieu fluosilicique obtenue à une électrolyse conduisant à la formation de plomb métal à la cathode et d'oxygène à la cathode.

Dans la première étape, il est par
35 ailleurs avantageux d'utiliser un couple d'oxydation rédox à potentiel compris entre 0,7 et 1,4 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Ceci est le cas en particulier du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ qui est apparu

particulièrement favorable dans la mise en oeuvre de l'invention. A ce stade, le procédé selon l'invention permet déjà d'obtenir une bonne solubilité du sulfure de départ, en même temps que l'attaque oxydante du
5 plomb préférentiellement aux autres métaux se trouvant en général associés au plomb dans les sulfures métalliques. Cette attaque efficace et sélective du plomb a été prouvée par les expériences effectuées par les demandeurs, alors que les
10 connaissances antérieures ne le laissaient nullement présager.

On notera que par le procédé de l'invention, appliqué au plomb, on évite bien des
15 inconvénients - que présentent les procédés hydrométallurgiques classiques en milieu chloré même dans leur application à d'autres métaux : rendements d'attaque variables et mal maîtrisés, défaut de sélectivité (notamment dans l'attaque par le chlorure
20 ferrique), solution cristallisant trop facilement, difficultés de contrôle du potentiel rédox, formation de sulfates qui se déposent sur les particules de sulfures et freinent la réaction.

25 Une fois obtenue la solution fluosilicique contenant le plomb oxydé à l'état de sels dissous, dont on sépare aisément le soufre qui surnage et les composés insolubles éventuels, le plomb peut être produit à l'état métallique de différentes
30 manières. On peut faire appel à tous schémas de traitement en eux-mêmes connus, comme la cémentation ou l'extraction par solvant. Cependant, on préfère la voie électrolytique, conformément en particulier à la seconde étape que l'on a déjà définie ci-dessus. Le
35 milieu fluosilicique, de préférence en conjonction avec l'emploi du couple rédox O_2/H_2O_2 , se prête d'une manière remarquable à la combinaison de la dissolution chimique oxydante dans un électrolyte aqueux avec la

5 récupération du plomb métal par électrolyse, car il est apparu tout spécialement avantageux d'effectuer cette électrolyse également en milieu fluosilicique, directement sur la solution obtenue après la première étape. Pendant que l'on produit ainsi le plomb métal, la même opération d'électrolyse permet de récupérer l'oxygène et la solution fluosilicique, qui peuvent être recyclés à la première étape pour la dissolution. On évite là d'autres inconvénients que
10 présenteraient les milieux chlorhydriques si l'on cherchait à soumettre une solution de dissolution de sulfures classique à l'électrolyse : incertitude sur une réaction anodique qui est alors du type $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ ou Cl^-/Cl_2 , présence de fer en solution, avec comme
15 conséquence un rendement cathodique faible, à moins d'aller jusqu'à la production de fer électrolytique.

La récupération du plomb métal par électrolyse de la solution fluosilicique de dissolution
20 a en outre comme avantage que dans le même temps, par la même opération, on régénère l'oxygène et la solution acide, que l'on a alors en général tout intérêt à recycler à la première étape, pour la dissolution. Globalement, l'invention permet ainsi la
25 transformation des minerais et concentrés métalliques de sulfure de plomb à faible coût, à la pression atmosphérique, sans apparition de sous-produits et dans des conditions optimales de rendement et de sélectivité.

30

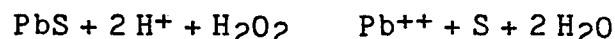
On décrira maintenant plus en détails le procédé selon l'invention, dans des conditions de mise en oeuvre pratiques, qui ne sont cependant pas limitatives. En général, on part d'un
35 minerais ou concentré à base de sulfure de plomb, préalablement broyé, à une granulométrie qui peut être notamment de l'ordre de 50 à 500 microns et on le met en suspension dans une solution d'acide

fluosilicique, de pH avantageusement inférieur à 2 ou au plus égal à 2, contenant un oxydant. Cet oxydant peut être de l'eau oxygénée et/ou de l'oxygène. On peut en particulier utiliser au départ une solution
5 d'acide fluosilicique contenant en outre de l'eau oxygénée et mélanger ensuite la bouillie formée avec le sulfure intimement avec un gaz porteur d'oxygène, en y faisant barboter ce gaz, qui peut être de l'oxygène pur ou de l'air, éventuellement enrichi en oxygène. On
10 maintient le mélange sensiblement à la pression atmosphérique, et à une température inférieure ou au plus égale à la température d'ébullition de l'électrolyte, et généralement supérieure à 50°C environ.

15

De préférence, l'acide fluosilicique et l'oxydant sont présents dans la solution d'attaque en des quantités au moins égales aux quantités stoechiométriques correspondant à la réaction de
20 dissolution du sulfure de plomb, soit une molécule d'acide fluosilicique et une molécule d'eau oxygénée par molécule de sulfure de plomb à dissoudre. Ces quantités théoriques correspondent à la réaction :

25



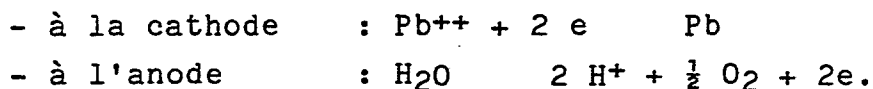
La consommation réelle d'eau oxygénée varie de une à deux fois la proportion stoechiométrique, tandis que pour l'acide la consommation réelle reste proche de la
30 quantité stoechiométrique.

Conformément à cette réaction, le soufre du sulfure de plomb est donc transformé en soufre élémentaire tandis que le métal est mis en solution
35 sous forme d'ions Pb^{++} . En pratique, le soufre surnage sur la solution ; On ne constate pas d'apparition de couches passivantes qui ralentiraient considérablement la réaction. Par ailleurs, la sélectivité du procédé

se traduit par le fait que pour la plupart des minerais, les autres métaux présents, tels que l'argent, le cuivre, le fer, le zinc, ou le bismuth, ne sont pas ou que très peu dissous. Le résidu solide de l'attaque
5 peut d'ailleurs être traité en vue de la récupération de ces métaux, notamment par la voie chlorhydrique.

La solution fluosilicique contenant les ions de plomb Pb^{++} est ensuite transférée dans une
10 cellule d'électrolyse, qui peut être notamment une cellule de type courant comportant un diaphragme de séparation entre les compartiments cathodique et anodique et une anode insoluble. L'électrolyse provoque les réactions suivantes :

15



On récupère ainsi le plomb métal, qui se dépose sur
20 la cathode, et, parallèlement l'oxygène qui se dégage à l'anode. Les conditions de pH liées à la mise en oeuvre de l'attaque de la première étape sont directement favorables, sans qu'il y ait lieu d'intervenir dessus entre les deux opérations, et
25 d'autre part, il est facile de régler la densité de courant de manière à favoriser au mieux les réactions ci-dessus, au préjudice de la réaction anodique concurrente qui conduit à la formation d'oxyde de plomb. L'oxygène récupéré à l'anode est en général
30 recyclé à l'étape de dissolution, de même que la solution fluosilicique qui est régénérée par l'électrolyse sensiblement à son acidité d'origine. Le seul réactif consommé par le procédé dans son ensemble est alors l'oxydant (eau oxygénée le plus
35 souvent), qui est utilisé en excès pour la dissolution du sulfure de plomb.

- 7 -

Les exemples chiffrés qui suivent illustrent la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, à titre purement indicatif et nullement limitatif :

5

Exemple 1 :

Dans une solution d'attaque, agitée par agitateur magnétique, dans laquelle on fait barboter de l'air, on disperse le minerai de sulfure de plomb finement broyé, à une granulométrie inférieure à 100 microns.

La solution d'attaque est une solution aqueuse d'acide fluosilicique présentant la composition suivante :

H ₂ SiF ₆	: 100 g/l
Pb++	: 50 g/l (sous forme de PbS broyé)
H ₂ O ₂	: 0,25 mole/l
Température de la solution : 70°C.	

La cinétique de dissolution est telle qu'au bout d'une heure, une proportion de 40 % du sulfure de plomb est déjà dissoute.

Après filtrage de la solution contenant le plomb à l'état dissous, on procède à son électrolyse dans une cellule à diaphragme, avec anode de titane platinisé, pour obtenir le plomb à l'état métallique.

Les conditions appliquées pour l'électrolyse sont les suivantes :

35

Tension aux bornes	: 2,0 volts
Densité de courant	: 250 A/m ²
Rendement d'électrolyse: de l'ordre de 100 %.	

La consommation d'énergie électrique est de 0,5 kWh par kilogramme de plomb obtenu.

Exemple 2 :

5

Il s'agit de l'attaque d'une galène contenant une proportion importante de sulfures autres que le sulfure de plomb. Les conditions de l'opération sont celles indiquées dans l'exemple 1.

10

Pour quantifier le caractère sélectif de la dissolution, on détermine pour chaque élément le coefficient de partage défini de la manière suivante : si A est le rapport de la quantité de l'élément considéré à la quantité de plomb, dans le minerai, et si B est le rapport de la quantité de ce même élément dissous à la quantité de plomb dissous, donc dans la solution, le coefficient de partage est :

20

$$K = A/B.$$

Dans le tableau ci-après, on a relevé pour chaque élément, sa proportion Q en pourcentage pondéral moyen dans le minerai, les rapports A et B ci-dessus définis et le coefficient de partage K :

Elément	Q (%pds)	A	B	K
Pb	56	1	1	1
30 Cu	4	0,071	$0,12 \cdot 10^{-3}$	590
Fe	8	0,142	0,028	5
Zn	4	0,071	$9,5 \cdot 10^{-3}$	7,5
Ag	0,3	$5,3 \cdot 10^{-3}$	0	100
Bi	0,2	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	12

35

Ces chiffres démontrent la haute sélectivité du procédé. La dissolution des métaux autre que le plomb est très faible et celle de l'argent est nulle.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement de sulfures
métalliques en vue d'en extraire le plomb, caractérisé
5 en ce qu'il comprend au moins une première étape dans
laquelle le sulfure métallique est soumis à oxydation
dans une solution aqueuse d'acide fluosilicique, le plomb
passant ainsi en solution.

10 2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que l'oxydation est assurée par un
coupe rédox à potentiel compris entre 0,7 et 1,4 volts
par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

15 3. Procédé selon la revendication 2,
caractérisé en ce que le couple rédox est O_2/H_2O_2 .

4. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que la solution d'acide fluosilicique
20 est mélangée au sulfure métallique broyé et
additionnée d'eau oxygénée et en ce que l'on fait
barboter dans le mélange un gaz porteur d'oxygène.

5. Procédé selon l'une quelconque
25 des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la
solution fluosilicique est ensuite soumise à une seconde
étape de traitement dans laquelle on récupère le plomb
métal par électrolyse.

30 6. Procédé selon la revendication 5,
caractérisé en ce que l'on récupère aussi l'oxygène
dégagé à l'anode pour le recycler à la première
étape.

35 7. Procédé selon la revendication 5
ou 6, caractérisé en ce que la solution fluosilicique
régénérée par l'électrolyse est recyclée pour
servir à la dissolution dans la première étape.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la solution présente un pH inférieur à 2 ou au plus égal à 2.

5

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, appliqué au traitement de minerais sulfurés de plomb ou de concentrés de tels minerais.

10

10. Plomb produit à partir de sulfures métalliques par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

0109468



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 82 40 2105

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
E	FR-A-2 505 876 (P. NOUAL) * En entier *	1-10	C 22 B 13/04 C 25 C 1/18
A	US-A-3 972 790 (J.C. STAUTER)		
A	FR-A-1 474 663 (ELECTROLYTIC ZINC COMPANY OF AUSTRALASIA LTD.)		
A	FR-A- 320 097 (M. BETTS)		
A	FR-A-2 453 906 (UOP)		
A	FR-A-2 446 863 (UOP)		
A	US-A-4 229 271 (R.D. PRENGAMAN)		
A	US-A-4 026 776 (S. HIRAKAWA)		
A	US-A-3 960 681 (E. NOMURA)		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16-06-1983	Examineur JACOBS J.J.E.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			