

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 551 768

②1 N° d'enregistrement national :

84 13773

⑤1 Int Cl⁴ : C 22 B 3/00, 7/00, 11/04.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 7 septembre 1984.

③0 Priorité : US, 8 septembre 1983, n° 06/530 445.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 11 du 15 mars 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : ARTHUR D. LITTLE, INC.*
— US.

⑦2 Inventeur(s) : James R. Valentine et Edwin L. Field.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤4 Procédé amélioré de récupération de métaux précieux à partir de matières bimétalliques.

⑤7 L'invention concerne un procédé de récupération de mé-
taux précieux à partir de matières bimétalliques.

Les caractéristiques améliorées du procédé comprennent le
traitement d'un filtrat de liqueur de rejet par une résine
d'échange ionique du type acide carboxylique pour former un
courant de liqueur de rejet sensiblement exempt d'éléments
métalliques de base. La résine d'échange ionique est régénérée
en faisant passer à travers elle un liquide aqueux de lixiviation
comprenant un sel d'ammonium dans une solution ammonia-
cale. Le liquide aqueux résultant de la régénération contenant
alors des éléments métalliques de base, peut être utilisé dans
le procédé pour récupérer les métaux précieux.

Domaine d'application : récupération des métaux précieux
tels que l'or ou l'argent.

FR 2 551 768 - A1

La présente invention concerne un procédé pour améliorer la récupération de métaux précieux à partir de compositions contenant des métaux précieux. Elle concerne, en particulier, un procédé amélioré pour traiter le courant
5 de rejet d'un procédé de récupération de métaux précieux pour améliorer l'isolation des matières d'un métal de base et pour produire un courant de rejet sensiblement exempt de métaux et avantageux du point de vue environnement.

Lors de la fabrication de plusieurs éléments
10 métalliques d'un prix relativement élevé tels que dans la joaillerie et analogues, des métaux précieux soit sous la forme de métaux purs, soit sous la forme d'alliages, sont alliés mécaniquement à un ou plusieurs métaux de base ou à des alliages de métaux de base pour former la matière métal-
15 lique. Ces matières métalliques connues ci-après sous le nom de "matières bimétalliques", pour les distinguer des alliages, comportent le métal précieux qui adhère à une ou plusieurs de leurs surfaces. En plus de la joaillerie, ces matières bimétalliques sont également utiles pour produire des vaisseles
20 de table, des composants de circuit électronique, des pièces de machine et analogues. La formation de tels éléments produit une certaine quantité de matières de rejet qui ont des formes, des dimensions et des structures de couche variées. Il est avantageux économiquement de récupérer à partir de
25 telles matières de rejet une quantité aussi importante que possible des métaux précieux.

Actuellement, le processus le plus largement utilisé pour récupérer des métaux précieux à partir de matières de rejet comprend le raffinage électrolytique du métal de
30 base (habituellement cuivre) et l'extraction électrolytique subséquente du métal précieux à partir des boues insolubles produites dans le procédé de raffinage électrolytique. Dans un tel procédé, la matière de rejet d'un métal précieux est fondue pour former un alliage dont le principal constituant
35 est typiquement le cuivre. Cet alliage est ensuite utilisé comme une anode dans une cellule électrolytique ayant un électrolyte d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre. La

cathode initiale de la cellule est du cuivre de grande pureté sur lequel est plaqué additionnellement du cuivre essentiellement pur dissous électrochimiquement de l'anode dans l'électrolyte. Le métal précieux, insoluble dans l'électrolyte, tombe au niveau de l'anode sous forme de boue fine. Après
5 séparation, les métaux précieux sont soumis à un certain nombre d'étapes additionnelles de purification avant de pouvoir être utilisés à nouveau commercialement.

Etant donné la complexité et les dépenses liées
10 aux procédés de l'art antérieur, d'autres investigations pour trouver des procédés de récupération des métaux précieux à partir de matières de rejet, ont donné des mises en oeuvre liées et non liées. Récemment, un procédé simplifié pour récupérer les métaux précieux à partir de matières de rejet,
15 a été divulgué dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 261 738, accordé le 4 avril 1981, qui décrit un procédé pour récupérer un métal précieux à partir de matières bimétalliques, ces matières étant soumises à un procédé de lixiviation, et le fluide de lixiviation étant formé à partir d'une
20 solution aqueuse d'un sel d'ammonium dans une solution ammoniacale contenant de l'oxygène réactif. Il en résulte un fluide de lixiviation qui est riche en matières de base dont est composé le rejet. Les métaux précieux sont récupérés essentiellement inchangés du récipient de réaction. Le fluide
25 de lixiviation, appelé aussi "liqueur aqueuse productive de lixiviation", est par la suite décomposé thermiquement pour précipiter le métal de base en tant que solide récupérable et pour former une vapeur condensable, surtout de l'eau et de l'ammoniac, qui est récupérée. Les métaux de base précipités sont séparés de la liqueur de précipitation pour la
30 récupération, et le courant aqueux restant est ensuite éliminé. Ce courant aqueux de rejet peut contenir une concentration excessivement élevée de métaux de base qui n'ont pas été précipités dans l'étape précédente de procédé thermique
35 de décomposition. Par exemple, dans le cas de matières bimétalliques où le métal de base contient à la fois du cuivre et du zinc, ce courant aqueux de rejet peut contenir à la

fois du cuivre et du zinc solubles, qui à leur tour peuvent rendre ces courants de rejet impropres à une élimination dans l'environnement.

Ainsi, il est apparent qu'il serait désirable de
5 procurer un procédé amélioré pour récupérer des métaux précieux à partir de matières bimétalliques et pour produire un courant de rejet aqueux sensiblement exempt d'éléments métalliques de base solubles.

L'objet de la présente invention est donc de four-
10 nir un procédé amélioré pour récupérer des métaux précieux à partir de matières bimétalliques, ce procédé éliminant les quantités importantes de métal de base soluble dans le courant aqueux de rejet du procédé.

Un autre objet de la présente invention est d'aug-
15 menter les quantités de métaux de base récupérés par comparaison avec le procédé de l'art antérieur de récupération des métaux précieux.

Un autre but de la présente invention est encore de fournir un procédé simple et efficace pour enlever des
20 éléments métalliques de base d'un courant de rejet aqueux contenant de tels éléments métalliques de base, et pour recycler ceux-ci à l'intérieur d'un système à boucle fermée, faisant partie du procédé de récupération des métaux précieux.

D'autres caractéristiques et avantages de la pré-
25 sente invention résulteront de la description détaillée qui va suivre de plusieurs formes préférées de réalisations.

Selon un aspect de la présente invention, il s'agit de l'amélioration d'un procédé pour récupérer un métal pré-
30 cieux de forme pure ou alliée à partir de matières bimétalliques comprenant au moins un métal de base, ce procédé incluant les étapes consistant à :

1°) traiter la matière de base avec un liquide aqueux de lixiviation, comprenant un sel d'ammonium dans une solution ammoniacale contenant de l'oxygène réactif, formant
35 une liqueur aqueuse productive de lixiviation et le métal précieux ;

2°) enlever le métal précieux de la liqueur productive de lixiviation ;

3°) décomposer thermiquement avec de la vapeur la liqueur productive de lixiviation, ce qui précipite le métal de base ; et

4°) filtrer le métal de base, ce qui forme un filtrat aqueux de liqueur de rejet et le résidu de métal de base,

l'amélioration du procédé comprenant les étapes consistant à :

a) traiter le filtrat aqueux de liqueur de rejet avec une résine d'échange ionique du type acide carboxylique formant une telle résine d'échange ionique du type carboxylique permettant aux éléments métalliques de base d'être absorbés sur elle et un courant de liqueur aqueuse de rejet sensiblement exempt d'éléments métalliques de base ;

b) contacter la résine d'échange ionique du type acide carboxylique ayant absorbé sur elle les éléments métalliques de base par au moins une partie du liquide aqueux de lixiviation, ce qui réalise une désorption des éléments métalliques de base depuis la résine d'échange ionique, et ajoute les éléments métalliques de base au liquide aqueux de lixiviation ; et

c) utiliser le liquide aqueux de lixiviation dans le procédé pour récupérer les métaux précieux.

Selon un autre aspect de la présente invention, on améliore un appareil pour récupérer un métal précieux sous forme pure ou alliée à partir de matières bimétalliques, comprenant au moins un métal de base ayant en combinaison un réacteur de lixiviation ; des moyens pour fournir au réacteur de lixiviation la matière bimétallique, un liquide aqueux de lixiviation et de l'oxygène réactif ; des moyens pour former une liqueur productive de lixiviation contenant le métal de base en solution ; des moyens pour séparer le métal précieux de la liqueur productive de lixiviation ; des moyens pour transférer la liqueur productive de lixiviation du réacteur de lixiviation à un réacteur de traitement à vapeur ; des moyens pour traiter à la vapeur la liqueur productive de lixiviation pour précipiter le métal de base ; et des moyens pour

séparer le métal de base du rejet aqueux traité à la vapeur.

Les caractéristiques améliorées de cet appareil comprennent :

- a) un échange ionique du type acide carboxylique ;
 - 5 b) des moyens pour transporter la liqueur productive de lixiviation traitée à la vapeur, du réacteur de traitement à la vapeur aux moyens d'échange ionique du type acide carboxylique pour former un moyen d'échange ionique du type acide carboxylique, ayant adsorbé sur lui des éléments
10 de base métalliques et une liqueur aqueuse de rejet sensiblement exempte d'éléments de base métalliques ;
 - c) des moyens pour faire contacter le moyen d'échange ionique du type acide carboxylique ayant adsorbé sur
15 lui les éléments métalliques de base par ledit liquide aqueux de lixiviation pour former une solution aqueuse liquide de lixiviation contenant des éléments métalliques de base ;
 - d) des moyens pour transférer la solution liquide aqueuse de lixiviation contenant des éléments métalliques de base vers les moyens aqueux de liquide de lixiviation.
- 20 Il est à noter, à propos de la description détaillée qui va suivre sur la présente invention, que le courant de filtrat de liqueur de rejet traité selon le procédé amélioré de la présente invention, comprend un mélange d'éléments
25 métalliques dérivés de la récupération de métaux précieux obtenus à partir de matières bimétalliques (habituellement matières de rejet). En tant que tels, ces métaux précieux sont ceux qui ne se dissolvent pas dans la solution ammoniacale de lixiviation du procédé de l'art antérieur, c'est-à-dire l'or, l'argent, le palladium, le rhodium, le platine,
30 l'iridium, l'osmium et le ruthénium ainsi que leurs alliages. A l'inverse, les métaux de base qui vont former la matière bimétallique et qui apparaissent dans le courant de rejet sont ceux qui sont solubles dans le liquide ammoniacal de lixiviation. Typiquement, ces métaux sont du cuivre et les
35 divers alliages du cuivre, tels que les laitons et les bronzes dont quelques composants forment des solutions dans l'ammoniac aqueux.

Dans l'organigramme annexé, on établit une comparaison entre le procédé selon la présente invention et un procédé typique de l'art antérieur, tel que celui divulgué dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 261 738 déjà cité. Dans ce procédé, on utilise un liquide aqueux de lixiviation pour séparer le métal précieux du métal ou des métaux de la matière de base sans effectuer aucune réaction avec la composition du métal précieux ou sans changer cette dernière. Le liquide aqueux de lixiviation comprend de façon typique un sel d'ammonium, formé d'un acide sensiblement exempt d'ions qui établit une relation complexe avec le métal précieux, dans une solution ammoniacale contenant de l'oxygène. L'oxygène est fourni économiquement en projetant de l'air ou du gaz oxygène. La nature du sel d'ammonium, utilisé dans le procédé, dépend du métal précieux qu'on récupère. Ainsi, dans le cas de l'or et d'autres métaux du groupe platine, on peut utiliser du sulfate d'ammonium, du nitrate d'ammonium ou du phosphate d'ammonium, tandis que pour récupérer de l'argent, on préfère un carbonate d'ammonium.

Comme remarqué ci-dessus, quelques composants des métaux de base peuvent ne pas se dissoudre dans le liquide aqueux de lixiviation. Ces composants insolubles forment alors une boue (une suspension de poudre fine) dans la liqueur productive de lixiviation. Des exemples de tels métaux formant une boue sont l'étain dans des bronzes et les métaux du type régule, le plomb dans des bronzes, dans des laitons et l'argentan, et l'antimoine dans des laitons.

Essentiellement, deux courants de produits proviennent des réactions de lixiviation, le métal précieux solide non modifié et la liqueur liquide aqueuse de lixiviation contenant alors des éléments de base métalliques solubles, est appelée la liqueur aqueuse productive de lixiviation. Après filtration pour enlever les particules en suspension, cette dernière solution est traitée thermiquement avec de la vapeur, qui décompose les complexes d'ammonium du métal de base soluble pour former les oxydes métalliques ou carbonates insolubles et le gaz ammoniac libre et de l'eau. Le gaz ammoniac est

recueilli et les oxydes ou carbonates solides sont filtrés à partir de la liqueur aqueuse productive de lixiviation traitée à la vapeur. Le gâteau de filtration humide est traité aisément pour récupérer les matières de base dans leur forme élémentaire. Cependant, le liquide de l'opération de filtration (le filtrat aqueux de liqueur de rejet) est habituellement éliminé. Comme le traitement à la vapeur de la liqueur productive de lixiviation fournit généralement une liqueur aqueuse de rejet traitée à la vapeur qui n'est pas complètement exempte d'ammoniac, il reste dans le filtrat de liqueur aqueuse de rejet une certaine quantité de métal de base dissous présente vraisemblablement sous la forme de complexes du type ammine. La concentration réelle de ces éléments métalliques est bien sûr en fonction de l'efficacité du traitement à la vapeur. Lorsque le traitement à la vapeur est acceptable, la concentration en éléments métalliques dans la liqueur aqueuse de rejet traitée à la vapeur est réduite à 100 mg/litre ou moins.

Le procédé amélioré selon la présente invention traite le filtrat aqueux de liqueur de rejet par une résine d'échange ionique du type acide carboxylique qui, sous la forme utilisée ici, n'a pas de tendance à la chélation, ce qui permet d'enlever par adsorption sur la résine d'échange ionique sensiblement tous les éléments métalliques de base résiduels dissous, et de produire un courant de filtrat de liqueur de rejet traité acceptable pour l'environnement, qu'on peut éliminer. La régénération de la résine d'échange ionique, c'est-à-dire la désorption des éléments métalliques de base, est réalisée de façon avantageuse en la traitant avec au moins une partie du liquide aqueux frais de lixiviation qui entre dans le processus de lixiviation et qui est utilisé dans la première étape de lixiviation pour lixivier les métaux précieux contenant une matière bimétallique. Les résines chargées sont débarrassées des métaux en utilisant seulement des solutions ammoniacales et ainsi ne sont pas soumises au recyclage acide/base. Le liquide de lixiviation résultant est ensuite combiné au courant aqueux de liquide de lixiviation et utilisé

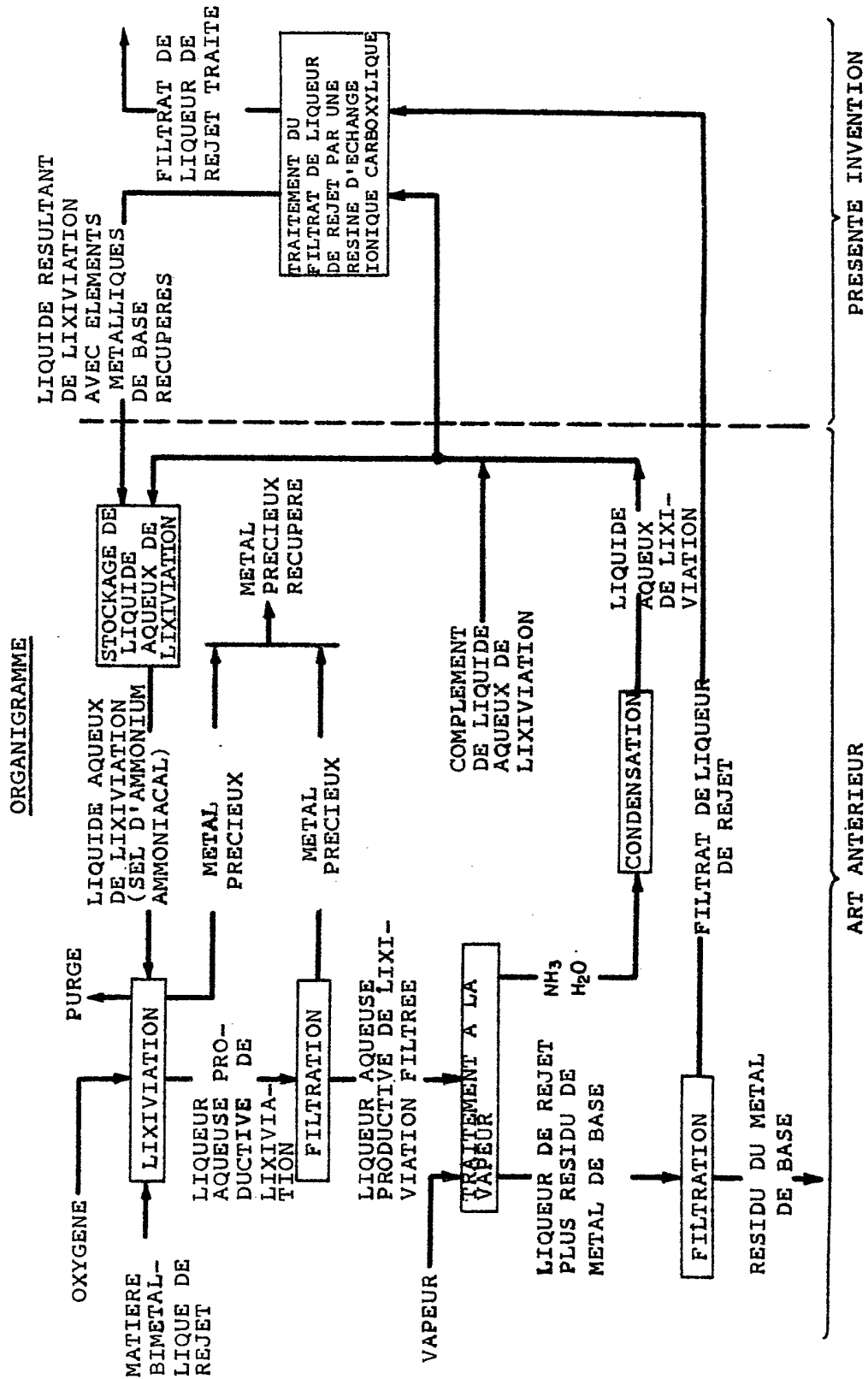
dans l'étape de lixiviation ou bien si tout le liquide aqueux de lixiviation est utilisé pour une telle désorption, le liquide résultant de lixiviation est utilisé de la même manière que dans l'étape de lixiviation.

5 La résine d'échange ionique du type acide carboxylique, utilisée dans ce procédé amélioré, est formée par un hydrocarbure synthétique de polymère comportant, attachés au squelette du polymère, une multiplicité de groupes acide carboxylique. Une autre exigence concernant cette résine
10 est qu'elle ne soit pas soluble dans le courant de filtrat de liqueur de rejet. L'identité chimique réelle du squelette de polymère n'est pas une considération importante pour la sélection de la résine d'échange ionique du type acide carboxylique. Ainsi, des polymères d'acide méthacrylique ou d'acide
15 acrylique peuvent être employés. Les résines utilisées pour mettre en oeuvre la présente invention sont disponibles dans le commerce. La composition chimique n'est pas connue de l'acheteur des résines. Cependant, à titre d'exemple, une résine qui a été utilisée avec succès dans le procédé, est
20 la résine connue sous le nom de marque "AMBERLITE IRC-50".

En outre, on utilise de préférence dans ce procédé les résines d'échange ionique carboxylique, décrites comme étant des résines macroréticulaires. Ces résines ont des pores séparés importants, ce qui permet d'enlever facilement les
25 ions à poids moléculaire élevé. De même, ces ions enlevés sont enlevés facilement de la résine lors de sa régénération. Il est à noter que la composition de la résine n'est pas divulguée ou revendiquée comme faisant partie de la présente invention. C'est l'utilisation de ce type de résine en combinaison avec les autres phases du procédé qui constitue la
30 présente invention.

Le procédé ci-dessus est mis en oeuvre de façon appropriée à la température ambiante (environ 25°C), bien que des températures plus élevées et plus faibles puissent être
35 utilisées dans l'étape d'absorption ou de désorption.

On notera que les buts mentionnés ci-dessus, en plus de ceux apparaissant dans la description, sont atteints efficacement, et que des changements et des modifications peuvent intervenir dans le cadre de la présente invention.



REVENDICATIONS

1. Procédé pour récupérer un métal précieux sous forme pure ou alliée à partir de matières bimétalliques, dont la matière de base comprend au moins un métal de base,
- 5 du type comprenant les étapes consistant à :
- (a) lixivier la matière bimétallique par un liquide aqueux de lixiviation comprenant un sel d'ammonium dans une solution ammoniacale contenant de l'oxygène réactif formant une liqueur aqueuse productive de lixiviation et le métal
- 10 précieux ;
- (b) enlever le métal précieux de la liqueur productive de lixiviation ;
- (c) décomposer thermiquement avec de la vapeur la liqueur productive de lixiviation, ce qui précipite le métal
- 15 de base en tant que composant du métal de base récupérable ; et
- (d) filtrer le composé du métal de base, ce qui forme un filtrat de liqueur de rejet et le résidu de métal de base ;
- 20 ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
- a) traiter le filtrat de liqueur de base par une résine d'échange ionique du type acide carboxylique, ce qui forme un courant de liqueur de rejet traité sensiblement
- 25 exempt d'éléments de métal de base dissous ;
- b) faire contacter la résine d'échange ionique du type acide carboxylique de l'étape a) par au moins une partie du liquide aqueux de lixiviation qui entre dans le processus de lixiviation de l'étape (a), ce qui enlève les
- 30 éléments métalliques de base de la résine d'échange ionique du type acide carboxylique et ajoute les éléments métalliques de base au liquide aqueux de lixiviation ; et
- c) utiliser le liquide aqueux de lixiviation contenant les éléments métalliques de base dans le processus
- 35 pour récupérer les métaux précieux.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine d'échange ionique du type acide carboxylique est un polymère d'acide méthacrylique ou d'acide acrylique.

5

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine d'échange ionique du type acide carboxylique de l'étape a) est choisie parmi le groupe des résines macroréticulaires.