

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet:
05.08.87

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 B 13/04, C 25 C 1/18**

②① Numéro de dépôt: **82402105.9**

②② Date de dépôt: **18.11.82**

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

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

⑦③ Titulaire: **EXTRAMET, 7 rue Jean Jaurès Ville La Grand,
F-74100 Annemasse (FR)**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
05.08.87 Bulletin 87/32

⑦② Inventeur: **Noual, Patrick, 15 rue du Chemin Vert,
F-92400 Courbevoie (FR)**
Inventeur: **Roulet, Michel, Immeuble l'Hermitage
Chemin du Paradis, F-73200 Alberville (FR)**

⑧④ Etats contractants désignés:
BE DE GB IT SE

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

⑤⑥ Documents cités:
FR - A - 320 097
FR - A - 1 474 663
FR - A - 2 446 863
FR - A - 2 453 906
FR - A - 2 505 876
US - A - 3 960 681
US - A - 3 972 790
US - A - 4 026 776
US - A - 4 229 271

EP O 109 468 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention a trait à 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) 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 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 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 plupart des métaux. Ils utilisent une combinaison de différents réactifs chlorés de lessivage, tels que le chlore, l'acide chlorhydrique, le chlorure ferreux/ferrique, le chlorure cuivrique, le chlorure manganique, le chlorure de sodium, le chlorure de calcium. La réaction mise en œuvre 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 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 d'énergie, la réduction du $PbCl_2$ se faisant, soit sous forme pyrométallurgique, soit par électrolyse avec un voltage élevé.

Le document US-A 3 972 790 illustre un cas particulier de ce type de procédé. Il propose de traiter les concentrés de sulfures de plomb par fluoruration entre 80 et 120°C plutôt que par chloration. Ensuite, le fluorure obtenu est dissous dans l'acide fluosilicique, utilisé comme électrolyte dans un processus de récupération électrolytique du plomb. On comprend quelle peut être la complexité d'un tel procédé dans la pratique.

En fait, on ne connaît aucun 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 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, sélectivement en présence des autres métaux qui se trouvent habituellement dans les minerais sulfurés de plomb.

Le procédé selon l'invention 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 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 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 O_2/H_2O_2 qui est apparu particulièrement favorable dans la mise en œuvre 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 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 connaissances antérieures ne le laissaient nullement présager.

On notera que par le procédé de l'invention, appliqué au plomb, on évite bien des 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 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.

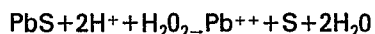
Une fois obtenue la solution fluosilicique contenant le plomb oxydé à l'état de sels dissous, dont on sépare aisément le soufre qui surnage et les composés insolubles éventuels, le plomb peut être produit à l'état métallique de différentes manières. On peut faire appel à tous schémas de traitement en 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 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 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 présenteraient les milieux chlorhydriques si l'on cherchait à soumettre une solution de dissolution de sulfures classiques à l'électrolyse: incertitude sur une réaction ano-

dique qui est alors du type $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ ou Cl^-/Cl_2 , présence de fer en solution, avec comme 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 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 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.

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

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 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:



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 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 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 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 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:

- à la cathode: $\text{Pb}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$
- à l'anode: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

On récupère ainsi le plomb métal, qui se dépose sur la cathode, et, parallèlement l'oxygène qui se dégage à l'anode. Les conditions de pH liées à la mise en œuvre de l'attaque de la première étape sont directement favorables, sans qu'il y ait lieu d'intervenir dessus entre les deux opérations, et 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 recycle 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 souvent), qui est utilisé en excès pour la dissolution du sulfure de plomb.

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

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_2SiF_6 : 100 g/l
 Pb^{++} : 50 g/l (sous forme de PbS broyé)
 H_2O_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:

Tension aux bornes: 2,0 volts
 Densité de courant: 250 A/m²

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:

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.

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:

$$K = A/B.$$

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
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

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

Revendications

1. Procédé de traitement de sulfures métalliques en vue d'en extraire le plomb, caractérisé 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.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite solution d'acide fluosilicique contient de l'eau oxygénée à titre d'oxydant du sulfure.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution d'acide fluosilicique 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.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, 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.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on récupère aussi l'oxygène dégagé à l'anode pour le recycler à la première étape.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caracté-

térisé en ce que la solution fluosilicique régénérée par l'électrolyse est recyclée pour servir à la dissolution dans la première étape.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la solution présente un pH inférieur à 2 ou au plus égal à 2.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, appliqué au traitement de minerais sulfurés de plomb ou de concentrés de tels minerais.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Metallsulfiden zum Zweck des Ausscheidens von Blei, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine erste Stufe umfasst, in der das Metallsulfid einer Oxydation in einer wässrigen Lösung von Fluorkieselsäure unterworfen wird, wobei das Blei so in Lösung übergeht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Lösung von Fluorkieselsäure mit Sauerstoff angereichertes Wasser als Schwefeloxydationsmittel enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Lösung von Fluorkieselsäure fein vermahlenes Metallsulfid zugemischt und mit Sauerstoff angereichertes Wasser zugesetzt wird, und dass man in dem Gemisch ein sauerstoffhaltiges Gas durchperlen lässt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Fluorkieselsäurelösung danach einer zweiten Behandlungsstufe unterworfen wird, in der das Bleimetall durch Elektrolyse zurückgewonnen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass auch der an der Anode freigesetzte Sauerstoff zurückgewonnen wird, um ihn der ersten Behandlungsstufe zurückzuführen.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die durch die Elektrolyse regenerierte Fluorkieselsäurelösung zurückgeführt wird, um als Lösungsmittel in der ersten Behandlungsstufe zu dienen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung einen pH-Wert aufweist, der niedriger oder höchstens gleich 2 ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, angewandt zur Behandlung von bleisulfidhaltigen Mineralien oder von Konzentraten solcher Mineralien.

Claims

1. Process for the treatment of metal sulfides with a view to extracting lead therefrom, characterized in that it comprises at least a first step in which the metal sulfide is subjected to oxidation in an aqueous solution of fluosilicic acid and the lead thus passes into solution.

2. Process in accordance with claim 1, characterized in that the said solution of fluosilicic acid contains oxygenated water having the function of oxidizing agent for the sulfide.

3. Process in accordance with claim 1, characterized in that the fluosilicic acid solution is mixed with crushed metal sulfide and receives an addition of oxygenated water and that an oxygen transporting gas is bubbled through the mixture.

4. Process in accordance with any one of claims 1 to 3, characterized in that the fluosilicic acid solution is then subjected to a second treatment step in which the lead metal is recovered by electrolysis.

5. Process in accordance with claim 4, characterized in that the oxygen evolved at the anode is

also recovered in order to be recycled to the first step.

6. Process in accordance with claim 4 or 5, characterized in that the fluosilicic acid solution regenerated by electrolysis is recycled in order to be employed for dissolution in the first step.

7. Process in accordance with any one of claims 1 to 6, characterized in that the solution has a pH lower than 2 or at most equal to 2.

8. Process in accordance with any one of claims 1 to 7, as applied to the treatment of lead sulfide ores or concentrates of such ores.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5