

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 475 522

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 02565**

(54) Procédé pour séparer des métaux de leurs solutions aqueuses par traitement à l'aide de champignons vivants.

(51) Classification internationale. (Int. Cl. 3) C 02 F 3/34.

(22) Date de dépôt 10 février 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 12 février 1980, n. 120.798.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 33 du 14-8-1981.

(71) Déposant : ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Walter Drobot.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf, 26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé pour séparer des métaux de milieux aqueux contenant des sels métalliques en solution par traitement à l'aide de champignons de types variés. Le procédé 5 s'applique avec un avantage particulier à la récupération de métaux précieux, y compris le platine, le rhodium, le palladium, le ruthénium, l'iridium et l'or, à partir de solutions aqueuses diluées.

Les eaux résiduaires provenant d'opérations 10 métallurgiques de types variés contiennent à l'état dissous des sels de métaux précieux tels que le platine, le rhodium, le palladium, le ruthénium, l'or, l'iridium et l'argent, et également de métaux basiques tels que le zinc, l'aluminium, le fer, le cuivre, l'étain et 15 le nickel. Fréquemment, les concentrations des sels sont basses au point que le coût de la récupération des métaux dépasse la valeur marchande des métaux récupérés.

L'invention concerne un procédé simple et relativement économique pour récupérer les métaux contenus 20 dans des solutions à concentration relativement basse, par exemple des eaux résiduaires industrielles, spécialement des eaux résiduaires de la métallurgie, et dans d'autres milieux aqueux tels que les eaux terrestres, l'eau de mer et les milieux analogues. Le procédé selon 25 l'invention convient tout particulièrement à la récupération de métaux à partir de solutions acides, par exemple des solutions présentant un pH inférieur à 4.

La précipitation de l'or, de l'argent, du platine et du palladium à partir de solutions acides au 30 moyen de champignons séchés de l'espèce Aspergillus a été décrite par Mineev, G.E. et collaborateurs, "Use of Microorganisms for Noble Metal Precipitation from Acid Industrial Solutions, Anal. Teckhnol. Blagorod. Metal. 1971, 347-349.

5 déposée le même jour que la présente demande au nom de la Demanderesse, on décrit un procédé pour récupérer les métaux précieux contenus dans une solution aqueuse par contact de cette dernière avec des champignons tués, par exemple par traitement à la chaleur.

On a également décrit antérieurement l'utilisation de certaines bactéries pour la solubilisation de composés de métaux. Ainsi par exemple, dans le brevet 10 des Etats-Unis d'Amérique N° 2 829 964, on décrit la lixiviation du fer à partir d'un mineraï par un procédé dans lequel un mineraï du type sulfure est mis en contact avec un liquide d'extraction acide à base de sulfate ferrique contenant une bactérie autotrophe oxydant 15 le fer, telle que Thiobacillus ferrooxydans. La récupération de métaux à partir de minerais par formation d'un agent d'extraction sous l'action de certaines bactéries est décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 937 520.

20 La présente invention concerne un procédé pour récupérer des métaux à l'état insoluble à partir de solutions aqueuses de composés métalliques hydrosolubles par traitement de milieux aqueux contenant les métaux sous une forme hydrosoluble à l'aide d'un ou plusieurs 25 champignons filamentueux vivants du type couramment désigné sous le nom de moisissures. Les champignons qui se sont avérés utilisables dans le procédé selon l'invention sont les moisissures couramment rencontrées dans l'environnement, dans le sol et dans les eaux superficielles, y compris l'eau de ville.

30 Le procédé selon l'invention permet de séparer les métaux à l'état insoluble de leurs solutions aqueuses.

35 Le procédé s'applique spécialement à la récupération de métaux précieux contenus dans les eaux

résiduaires industrielles par contact de ces dernières avec un ou plusieurs des champignons choisis, dans des proportions relatives et pendant une durée suffisantes pour extraire la plus grande partie des métaux précieux de la solution aqueuse. Le métal séparé se dépose et se concentre dans la masse biologique ou "biomasse" ; on peut le séparer facilement du milieu aqueux puis de la biomasse par des techniques relativement simples. L'expression "biomasse", telle qu'elle est utilisée dans la présente demande, désigne non seulement la prolifération des champignons en soi mais également les milieux de culture contenant les champignons vivants.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description détaillée donnée ci-après en référence à la figure unique du dessin annexé qui représente schématiquement une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention dans un mode de réalisation particulier.

Conformément à l'invention, le métal est séparé d'un milieu aqueux qui le contient à l'état soluble par inoculation du milieu aqueux ou contact du milieu aqueux avec un champignon vivant pendant une durée suffisante pour que le champignon fasse passer les métaux solubles à l'état insoluble, après quoi on sépare le champignon contenant le métal absorbé du milieu aqueux puis on sépare le métal du champignon.

Le procédé selon l'invention peut être appliqué à la récupération de métaux précieux ou de métaux basiques. Ainsi par exemple, le procédé selon l'invention peut être exploité pour récupérer à l'état insoluble les métaux précieux platine, rhodium, palladium, ruthénium, iridium et or. Les métaux basiques qu'on peut récupérer conformément à l'invention sont entre autres le zinc, l'aluminium, le fer, le cuivre, le nickel, le cobalt, le manganèse et le chrome. Parmi les

autres métaux qu'on peut récupérer par le procédé selon l'invention, on citera le rhénium, l'argent, le bore, l'étain et l'iridium. Conformément à l'invention, les métaux présents dans le milieu aqueux à l'état soluble passent à l'état solide insoluble.

5 Comme exemples particuliers de champignons qui se sont avérés utilisables dans le procédé selon l'invention on citera Cladosporium, Penicillium, Trichoderma, une moisissure céphalosporienne désignée sous 10 le nom de Black Fungus, et une moisissure chlamydospo-rienne noire, identifiée comme une souche non sporulante d'Aureobasidium, appelée Black Mycelium.

15 Les cultures de champignons utilisées peuvent être préparées et entretenues par les techniques biologiques classiques et bien connues.

Dans un mode de réalisation de l'invention, on inocule le milieu aqueux contenant le métal dissous ou on met ce milieu aqueux en contact avec le champignon vivant dans des conditions propres à la croissance pendant une durée suffisante pour que le champignon croisse et fasse passer en même temps le métal soluble à l'état métallique insoluble. On peut utiliser dans l'opération une espèce unique de champignon ou un mélange de champignons. Habituellement, on trouve les champignons en mélange entre eux dans leur environnement naturel.

30 Dans un environnement aqueux, on a observé que les champignons utilisables selon l'invention s'accumulaient sur les surfaces du carbonate de calcium ou de certains équivalents minéraux tels que le calcaire dolomitique. Si le milieu de croissance utilisé pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention contient du carbonate de calcium, les métaux récupérés peuvent être accompagnés de composés insolubles du calcium.

On peut faire croître et accumuler les champignons sur les surfaces de granules de calcaire naturel à haute teneur en calcium dans le milieu aqueux. Si l'on fournit aux champignons une source localisée 5 de carbonate insoluble, par exemple des calcaires à haute teneur en calcium ou des calcaires dolomitiques, on provoque une croissance nodulaire concentrée qu'on peut séparer correctement du milieu aqueux environnant. Les calcaires naturels sont proposés en tant que substrats 10 d'un approvisionnement facile et très répandu dans l'environnement naturel.

D'après des observations directes, la croissance des champignons et la récupération efficace des métaux à partir de leurs solutions aqueuses sont avantageées par la présence d'un support solide à la surface duquel ils peuvent se fixer. Si l'on doit traiter des volumes importants du milieu aqueux, il n'est ni pratique 15 ni économique de distribuer les composants essentiels à la croissance des champignons, y compris les substances nutritives, dans toute la phase aqueuse. Dans de telles circonstances, on peut répondre simultanément au besoin d'un support solide et au besoin de certaines substances nutritives en incorporant ces dernières, essentiellement des éléments et des suppléments, 20 dans le support solide. Ce dernier peut consister par exemple en la surface d'un carbonate insoluble dans laquelle on a incorporé les substances nutritives essentielles et les suppléments ; les substances nutritives essentielles et suppléments peuvent également être encapsulés de manière telle que leur vitesse de dissolution dans l'eau ne dépasse pas par trop la vitesse de consommation métabolique par le champignon. Lorsqu'on opère de cette manière, les composants essentiels à 25 la croissance du microorganisme sont consommés uniquement sur le site réactif et ne sont pas dissipés sans 30 35

nécessité dans un grand volume de milieu aqueux.

Une source nutritive de carbone organique sert à entretenir le métabolisme des champignons. Les vitesses de croissance de ces derniers sont accrues par 5 la présence d'acide formique et d'acide citrique et d'autres composés organiques couramment utilisés en tant que substances nutritives microbiologiques. L'acide formique et l'acide citrique se sont avérés des suppléments au milieu particulièrement intéressants, provoquant une augmentation, déclenchée rapidement et durant longtemps, de la vitesse de croissance des champignons, comparativement à la vitesse de croissance observée en l'absence de suppléments organiques. L'examen direct visuel a montré que l'alcool méthylique et 10 l'huile minérale convenaient, quoique à un degré moins, l'alcool méthylique provoquant une plus forte réponse de croissance que l'huile minérale. Les substances nutritives organiques peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison entre elles.

Les substances nutritives peuvent être ajoutées directement à la phase aqueuse ou placées à la surface du support solide ou encapsulées de manière connue en soi, dans des conditions telles que la vitesse de dissolution des substances nutritives dans 20 l'eau ne dépasse pas par trop la vitesse de consommation métabolique par le microorganisme. La précipitation en commun du carbonate de calcium et du citrate de calcium constitue un moyen pour préparer un support solide fournissant simultanément du carbonate et une 25 substance nutritive organique aux champignons. L'azote peut être apporté d'une source quelconque appropriée, par exemple le sulfate d'ammonium, le nitrate d'ammonium, l'ammoniaque ou les aminoacides du commerce. On sait que d'autres facteurs interviennent dans la croissance des champignons préférés dans l'invention, et 30 35

que par exemple la lumière du jour et la lumière fluorescente peuvent agir sur la croissance, le chlore libre ou les hypochlorites pouvant également affecter la croissance.

5 Les champignons peuvent être cultivés et les métaux séparés des solutions aqueuses à des températures quelconques appropriées. Dans la pratique, on peut opérer à des températures allant d'une température juste supérieure à celle à laquelle la solution gèle
10 jusqu'à la température de pasteurisation, c'est-à-dire une température à laquelle une proportion appréciable des champignons serait tuée. On préfère les températures dans l'intervalle de 5 à 50°C et mieux encore de 20 à 40°C. La biomasse contenant les champignons cultivés
15 séparément peut être traitée par un acide. Par exemple l'acide chlorhydrique, avant contact avec la solution aqueuse de métal, de manière à maintenir cette solution à un pH suffisamment bas, par exemple de 1 à 3, et à réduire au minimum la précipitation des métaux basiques
20 au cours de la séparation des métaux précieux.

Les champignons préférés à l'utilisation dans le procédé selon l'invention prolifèrent dans les milieux aqueux présentant des pH de 0,8 à 9,6 ou même plus. Le pH provoqué naturellement par ces microorganismes peut se situer entre 4 et 8 environ. Selon que l'activité microbiologique se manifeste en solution acide ou alcaline, le pH de la solution peut approcher progressivement d'une valeur dans l'intervalle d'environ 7 à 8.

Dans le procédé selon l'invention, on inocule un milieu aqueux contenant un ion métallique ou on met en contact un tel milieu aqueux avec un champignon pendant une durée suffisante pour permettre à celui-ci de faire passer les ions métalliques à l'état insoluble, après quoi on sépare le métal insolubilisé du milieu aqueux. Ce mode opératoire général peut être

suivi selon un certain nombre de variantes.

Les cultures de champignons peuvent être préparées et entretenues par des techniques biologiques classiques ; elles sont ensuite mises directement en 5 contact avec le milieu aqueux contenant les ions métalliques.

Dans une variante, on peut inoculer le milieu aqueux par les spores du champignon ou une culture de champignons vivants et faire croître les champignons 10 dans le milieu aqueux contenant les métaux dissous. Facultativement, on peut ajouter au milieu aqueux, comme décrit ci-dessus, un carbonate ou de l'anhydride carbonique en solution et des substances nutritives organiques et/ou minérales. Le mélange, naturel (par exemple 15 par écoulement d'un courant) ou artificiel, facilite la croissance des champignons et la séparation des ions métalliques de la solution. On peut procéder à un mélange mécanique ou faire barboter de l'air ou de l'anhydride carbonique. L'anhydride carbonique peut servir 20 de source supplémentaires de carbonate et, à la fois, de moyen d'agitation. Dans des opérations industrielles, on peut utiliser comme source d'anhydride carbonique des gaz de combustion. L'introduction d'anhydride carbonique directement ou sous forme de carbonate peut 25 servir de remplacement à l'oxygène lorsque l'aération présente des inconvénients quelconques. L'utilisation d'un système du type carbonate peut être particulièrement utile dans le cas de couches profondes de rivières, de lacs ou d'océan pour lesquelles l'aération naturelle 30 pourrait être insuffisante. Dans de tels cas, des carbonates insolubles comme les calcaires servent également à concentrer et à limiter la croissance microbienne et la séparation des métaux au voisinage réel de la surface du carbonate introduit.

35 Une fois qu'on a formé un stock d'ensemence-

ment microbiologique dans une opération de séparation de métaux, la souche de champignons peut être entretenue par recyclage d'une partie des champignons cultivés dans la charge subséquente de milieu aqueux soumise au traitement. Finalement, le métal contenu dans les champignons est séparé de la masse biologique.

Pour le traitement de volumes relativement faibles d'eau contenant des métaux, la surface active de croissance biologique contenante les champignons et les substances nutritives peut être incorporée dans un élément de contact dilatable, par exemple dans un élément ou une surface fibreuse ou un élément d'absorption analogue. Le courant aqueux contenant les métaux, au contact avec la surface de croissance biologique, est ainsi traité pour séparation des métaux.

Dans un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, la surface de croissance biologique peut elle-même être soumise à des récoltes régulières des métaux accumulés. En d'autres termes, le chaminignon peut être cultivé dans les solutions aqueuses contenant les métaux dissous et régulièrement récolté et traité pour séparation des métaux.

On peut encore utiliser pour le traitement du milieu aqueux une surface de contact régénérée en continu. "insi par exemple on peut faire passer dans le milieu aqueux un tapis mobile ou une autre surface en rotation qui passe ensuite à un étage de séparation dans lequel on récupère la culture de champignons contenant les métaux puis dans un étage de revêtement préalable de la surface dans lequel on applique en revêtement sur la surface de contact une biomasse contenant un champignon et la substance nutritive encapsulée, après quoi on les retourne dans le milieu aqueux. On peut utiliser comme surface de contact une matière solide poreuse

souple, par exemple une surface de mousse de matière plastique ou de caoutchouc ou une surface de papier. Si les champignons transportant le métal sont disposés par exemple sur un support de mousse souple, ce support 5 peut être comprimé pour libération de la masse fongique.

L'utilisation de substances nutritives et de minéraux encapsulés dans un système de séparation des métaux conduit nécessairement à une certaine dilution du concentré de métaux séparés par l'excès de substances nutritives et de substances minérales non consommées par le champignon. En général cependant, cette dilution est justifiée économiquement par une meilleure récupération des métaux. On peut utiliser un système 10 tenant des substances nutritives et minérales encapsulées en tant que collecteur statique ou dans une opération avec écoulement continu.

Ainsi, le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en continu ou en discontinu ou encore 20 dans une opération dans une opération comportant certains stades discontinus et certains stades continus. On peut être amené à préférer une opération à stades multiples, par exemple la séparation à grande vitesse sur la surface d'un collecteur à tapis mobile revêtu au 25 préalable, suivie d'un stade de concentration en discontinu sur un collecteur à surface fixe.

La séparation primaire des champignons transportant les métaux, dispensés dans le milieu aqueux, peut également être réalisée par des techniques classiques telles que la filtration ou la centrifugation. Pour 30 la séparation primaire, on préfère la séparation centrifuge car les milieux de filtration sont facilement colmatés par les cellules du champignon.

Lorsque des métaux paramagnétiques ou des 35 composés contenant des métaux tels que le fer, le nickel

et le cobalt, sont concentrés dans la biomasse fongique, accompagnés ou non d'autres métaux, le concentré est capable de migrer vers une source magnétique. On peut utiliser la séparation magnétique ou électromagnétique des concentrés de champignons en tant que stade de séparation primaire ou en tant que stade de séparation secondaire suivant une séparation primaire par centrifugation ou filtration.

Les métaux séparés peuvent être isolés du concentré fongique par exemple par séchage et calcination de la matière encapsulante microbiologique, laissant un résidu de métaux à l'état de fine division ou de composés variés de ces métaux. Les substances solides à l'état de fine division peuvent ensuite être séparées les unes des autres par des techniques classiques de classification des substances solides. D'autres modes opératoires de récupération des métaux peuvent comporter des extractions sélectives par solvant ou des digestions dans des acides en tant que moyens de parvenir à un concentré de métal dissous.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description détaillée donnée ci-après en référence à la figure unique du dessin annexé qui représente schématiquement un cycle complet du procédé selon l'invention dans un mode de réalisation spécifique préféré.

En référence à cette figure, un milieu aqueux, par exemple des eaux résiduaires, contenant un ou plusieurs sels métalliques solubles, est envoyé par le conduit 5 dans le récipient de récupération des métaux 6, équipé de préférence d'une double enveloppe permettant de maintenir une température réglée. On introduit également dans ce récipient, par le conduit 7, une masse fongique en quantité représentant environ 5% en

volume du liquide et des solides totaux contenus dans le récipient. Le pH, la température, le degré d'aération ou d'agitation nécessaires pour le traitement des produits contenus dans le récipient conduisent normalement à des conditions aérobies. Le traitement effectué sans agitation, comme dans une conservation de longue durée, tend à créer des conditions anaréobies et dans ces conditions, le carbonate supplée aux effets d'une teneur amoindrie en oxygène dissous. La teneur en ion carbonate ou anhydride carbonique dissous et la teneur en substances organiques du milieu contenu dans le récipient peuvent être réglées en fonction des considérations discutées ci-dessus. Les carbonates et les substances nutritives peuvent être introduites dans le récipient 6 par le conduit 8 ; l'anhydride carbonique ou l'air peut être introduit par le conduit 9 et le barboteur 11. La durée de passage en discontinu dans le récipient de séparation pour incubation et séparation des métaux peut aller de 4 à 48 h ; elle est habituellement d'environ 24 h et est fonction des quantités de champignons introduits. Le contenu du réservoir peut être agité au moyen de l'agitateur 12.

A la fin de la durée de traitement discontinu, le contenu du récipient est vidangé par le conduit 13 dans une centrifugeuse 14 et le liquide est évacué par le conduit 15. Il peut être souhaitable de filtrer le concentré pour assurer la récupération de tous les métaux convertis avant le rejet de la solution traitée.

La biomasse contenant les champignons et les métaux séparés est évacuée de la centrifugeuse par le conduit 16. Une partie de la biomasse peut être recyclée par les conduits 17 et 7 dans le récipient de séparation des métaux 6, en tant que matière d'ensemencement sous la forme d'un concentré humide. Le concentré humide restant est envoyé par le conduit 18 à un

séchoir 19 et un incinérateur 20. Les cendres et les métaux insolubles pulvérulents secs sont évacués par le conduit 24 pour le traitement ultérieur de récupération des métaux variés selon des techniques connues.

5 Dans un autre mode opératoire, le procédé selon l'invention peut comprendre les stades opératoires suivants : le milieu aqueux contenant des sels métalliques en solution est mis en contact avec des champignons cultivés séparément, pendant une durée suffisante
10 pour permettre aux champignons de faire passer les métaux dissous à l'état de composés métalliques insolubles ; on sépare ensuite les champignons contenant les métaux séparés du milieu aqueux par sédimentation. Dans ce mode de réalisation, le procédé peut servir à purifier le milieu aqueux sans nécessairement servir à récupérer les métaux élémentaires.
15

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages
20 s'entendent en poids sauf mention contraire.

- EXEMPLES 1 à 4 -

On prépare une solution acide de sels métalliques hydrosolubles simulant des eaux résiduaires industrielles du raffinage de métaux. La solution contient du platine, de l'iridium, du palladium, du ruthénium, du rhodium, de l'or, du fer, du zinc, du cuivre, de l'aluminium, du zinc et du nickel.
25

30 On cultive séparément des champignons de chacune des espèces Penicillium, Cladosporium, et de deux autres espèces appelées Black Fungus et Black Mycelium dans un milieu à base de farine de soya sur une machine à secouer rotative pendant 6 jours à 28°C.

On centrifuge les cultures à 6.000 tours/minute sur rotor Lourdes VRA pendant 10 minutes et on rejette le liquide surnageant. On lave ensuite les cellules fongiques par de l'eau distillée, on centrifuge à nouveau et on rejette à nouveau le liquide surnageant. On met les cellules en suspension dans de l'eau distillée et on filtre sur papier Reeve Angel N° 802. On place 10 g de la biomasse obtenue dans un erlenmeyer de 2 litres avec 200 ml de la solution à traiter, ce qui correspond à une addition de microorganismes de 37,5 g/l ; on place ensuite l'erlenmeyer sur une machine à secouer alternative pendant 5 h à 28°C. On place un échantillon témoin consistant en 200 ml de la même solution dans une fiole analogue sur la machine à secouer. A la fin de la période d'essai, on filtre séparément les contenus des deux fioles sur papier Reeve Angel N° 902.

La concentration en mg/litre des métaux restants dans le filtrat a été déterminée par analyse ; les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau I ci-après. Dans ce Tableau, la récupération % des métaux de valeur a été calculée à partir de la différence entre la concentration du métal dans le filtrat et la concentration initiale de métal dans la solution soumise au traitement

T A B L E A U I

| Métal | Exemple 1 <u>Cladosporium</u> | | Exemple 2 <u>Penicillium</u> | | Exemple 3 <u>Black Fungi</u> | | Exemple 4 <u>Black Mycelium</u> | |
|---------|----------------------------------|-------|---------------------------------|------|---------------------------------|--------------|------------------------------------|--------------|
| | mg/l | % | mg/l | % | Conc. finale ration | Récupération | Conc. finale | Récupération |
| Pt | 2,3 | 0,08 | 96,5 | 0,22 | 90,4 | 0,11 | 95,2 | 0,04 |
| Au | 0,47 | 0,007 | 98,5 | 0,29 | 38,3 | 0,02 | 94,9 | 0,02 |
| Pd | 1,7 | 0,04 | 97,9 | 0,47 | 72,3 | 0,09 | 95,2 | 0,04 |
| Ru | 0,64 | 0,17 | 73,4 | 0,24 | 62,5 | 0,16 | 75,0 | 0,18 |
| Ir | 0,91 | 0,45 | 50,6 | 0,36 | 60,4 | 0,44 | 51,6 | 0,47 |
| Rh | 0,83 | 0,53 | 36,1 | 0,57 | 31,3 | 0,54 | 34,9 | 0,51 |
| Fe | 4,8 | 2,8 | 41,7 | 3,2 | 33,3 | 2,1 | 56,3 | 2,1 |
| Cu | 6,9 | 1,9 | 72,5 | 5,3 | 23,2 | 4,0 | 42,0 | 3,5 |
| Ni | 6,5 | 4,5 | 30,8 | 4,5 | 30,8 | 5,4 | 16,9 | 5,4 |
| Zn | 6,6 | 5,1 | 22,7 | 0,61 | 90,9 | 5,6 | 15,2 | 6,0 |
| Al | 38. | 32. | 15,8 | 37. | 2,7 | 29. | 23,7 | 31. |
| pH | | | | | | | | |
| initial | 2,3 | 2,4 | | | | | | |
| final | 2,3 | 3,1 | 2,6 | 3,2 | | | 2,5 | 3,1 |

- EXEMPLE 5 -

On cultive des champignons du genre Trichoderma obtenus dans des eaux résiduaires d'une usine métallurgique et on les sépare du milieu de culture comme décrit ci-dessus. On étudie l'efficacité de ces champignons dans la séparation de métaux à partir d'une solution comme décrit dans les Exemples 1 à 4 mais en opérant en 40 h à 28°C sur une solution plus pauvre en métaux précieux que la solution mise en oeuvre dans les Exemples 1 à 4. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau II ci-après :

TABLEAU III

| <u>Métal</u> | <u>Solution mise en oeuvre mg/l</u> | <u>Filtrat mg/l</u> | <u>Récupération %</u> |
|--------------|-------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 15 Pt | 0,16 | 0,061 | 62 |
| Rh | 0,16 | 0,006 | 96 |
| Pd | 0,15 | 0,066 | 56 |
| Ru | 0,14 | 0,009 | 94 |
| Au | 0,17 | 0,020 | 88 |
| 20 Ir | 0,18 | 0,14 | 22 |
| Zn | 9,1 | 0,10 | 99 |
| Fe | 12,0 | 0,50 | 95 |
| Cu | 13,0 | 3,8 | 71 |
| Al | 11,0 | 0,64 | 94 |
| 25 Ni | 10,4 | 3,4 | 67 |
| pH | 2,07 | 7,93 | |

Les résultats rapportés dans les tableaux ci-dessus montrent que les quatre types de champignons, dans un traitement en un seul stade, manifestent à des

degrés variés une sélectivité dans la séparation du platine, du palladium, du ruthénium, de l'iridium et de l'or en présence de métaux basiques. Le rhodium est moins bien séparé. Cladosporium conduit à une 5 séparation substantielle de tous les métaux précieux énumérés dans la solution à l'exception du rhodium ; ce champignon, d'autre part, est particulièrement facile à séparer par filtration après le traitement de la solution. Les métaux basiques sont également séparés plus 10 complètement et de manière plus reproductible par ce champignon, comparativement aux autres champignons mentionnés.

Tous les champignons soumis aux essais dans les exemples ci-dessus conviennent pour la séparation de 15 tous les métaux précieux. Cladosporium est également très efficace dans la séparation de métaux basiques variés à partir de leurs solutions aqueuses et est particulièrement apprécié pour la séparation du cuivre. Trichoderma et Penicillium sont les plus intéressants 20 pour la séparation primaire et pour la séparation des métaux précieux d'avec les métaux basiques.

Comme tous ces champignons sont très répandus dans l'environnement naturel, ils prolifèrent tous, le cas échéant, dans des opérations de séparation réalisées au départ avec une seule des espèces. Si on désire une seule espèce, il faut donc renouveler périodiquement les champignons en les remplaçant par une culture pure de l'espèce voulue. Les champignons utilisés dans les exemples ont tous été séparés et cultivés à partir 25 de populations biologiques existant naturellement dans des échantillons d'eaux résiduaires des raffineries de métaux de la firme Engelhard Industries Division of Engelhard Minerals and Chemicals Corporation, à l'usine 30 d'Hanovia, East Newark, New Jersey et à l'usine de

Delancy Street, Newark, New Jersey, Etats-Unis d'Amérique.

Il résulte clairement de la description qui précède du procédé selon l'invention que celui-ci peut être utilisé en tant qu'outil écologique pour l'épuration des eaux résiduaires, y compris les eaux résiduaires industrielles, ou pour la purification d'eaux naturelles. Ainsi par exemple, le procédé peut être exploité pour la séparation de métaux à partir de liqueurs usées et de lessives de lixiviation de résidus de minerais obtenues lors du raffinage hydrométallurgique et physique de minéraux. Le procédé selon l'invention peut également servir à récupérer des métaux intéressants contenus dans des eaux, des puits ou des sources, ou des milieux aqueux servant eux-mêmes à des opérations de lixiviation in situ pour l'extraction de métaux à partir de minéraux naturels.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé pour séparer un métal d'un milieu aqueux contenant ce métal en solution, caractérisé en ce que l'on met le milieu aqueux en contact avec 5 au moins un champignon vivant de la famille des moisissures pendant une durée suffisante pour permettre aux champignons d'extraire le métal de ladite solution sous une forme insoluble dans l'eau, après quoi on sépare le champignon contenant ledit métal du milieu aqueux traité.
- 10 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les champignons sont choisis dans le groupe consistant en les espèces Cladosporium, Penicillium, Trichoderma, Black Mycelium et Aureobasidium, 15 et les combinaisons de deux ou plusieurs d'entre elles.
- 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on sépare le métal extrait du champignon qui le contient.
- 4) Procédé selon la revendication 1 ou 2, 20 caractérisé en ce que le milieu aqueux contient en solution un métal précieux et un métal basique et en ce que l'on maintient le pH de ce milieu aqueux suffisamment bas pour empêcher au maximum la précipitation du métal basique au cours de l'extraction et de la séparation du métal précieux.
- 25 5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on maintient le pH entre 1 et 3 environ.
- 6) Procédé selon la revendication 1 ou 2, 30 caractérisé en ce que l'extraction est effectuée à une température allant d'une température supérieure au point de congélation de la solution jusqu'à 50°C en-

viron.

7) Procédé selon la revendication 1 ou 2,
caractérisé en ce que le champignon est maintenu en
contact avec la solution pendant une durée d'au moins
5 4 heures.

8) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit dans le milieu aqueux des substances nutritives pour le champignon.

9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on incorpore des substances nutritives pour le champignon dans un milieu de contact comportant une surface et en ce que l'extraction est réalisée par passage du milieu aqueux sur ledit milieu de contact comportant une surface.

15 10) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le métal dissous et le métal séparé à l'état insoluble sont choisis dans le groupe formé par le platine, le rhodium, le palladium, le ruthénium, l'or, l'argent, l'iridium, le zinc, l'aluminium, le fer, 20 le cuivre, le nickel, le cobalt, le manganèse, le chrome, le bore et l'étain.

11) Procédé selon la revendication 1, pour séparer un métal à l'état insoluble à partir d'un milieu aqueux contenant un sel métallique en solution, caractérisé en ce que l'on met ce milieu aqueux en contact avec au moins un champignon choisi dans le groupe formé par les moisissures de boues, on maintient ladite solution à une température dans l'intervzlle de 5 à 50°C pendant une durée suffisante pour que le métal soit extrait de la solution à l'état insoluble dans l'eau, on sépare le champignon contenant le métal extrait du milieu aqueux et on sépare le métal extrait du champignon séparé.

séparé.

12) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'on maintient la température du milieu aqueux dans l'intervalle de 20 à 40°C.

5 13) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'on maintient le pH du milieu aqueux dans l'intervalle de 1 à 3.

10 14) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'on maintient le champignon et le milieu aqueux en contact pendant une durée de 4 heures à 6 jours.

15 15) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'on introduit de l'anhydride carbonique dans le milieu aqueux.

16) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la solution contient une substance nutritive pour le champignon.

20 17) Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la substance nutritive est choisie dans le groupe formé par l'acide formique, l'acide citrique, l'alcool méthylique et l'huile minérale.

25 18) Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la substance nutritive comprend un composé azoté choisi dans le groupe formé par le sulfate d'ammonium, le nitrate d'ammonium, l'hydroxyde d'ammonium et les aminoacides.

30 19) Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que, au cours de la période nécessaire pour la croissance du champignon, on maintient le milieu aqueux en contact avec du carbonate de calcium.

20) Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on précipite ensemble du carbo-

nate de calcium et du citrate de calcium et on les introduit dans la solution en tant que carbonate minéral et substance nutritive organique.

21) Procédé selon la revendication 16,
5 caractérisé en ce que le champignon et les substances nutritives capables de favoriser la croissance du champignon sont incorporés dans un élément fibreux et en ce que cet élément fibreux contenant le champignon et les substances nutritives est mis en contact avec
10 le milieu aqueux.

22) Procédé selon la revendication 16,
caractérisé en ce que les substances nutritives sont incorporées dans une gangue à solubilité limitée dans l'eau et mis sous la forme de particules séparées avant
15 addition à la solution.

23) Procédé selon la revendication 16,
caractérisé en ce que les substances nutritives introduites dans le milieu aqueux sont incorporées avec du carbonate de calcium dans une structure de support à dissolution lente pour le champignon et en ce que le milieu aqueux est maintenu en contact avec ladite structure de support.
20

24) Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le champignon et la substance nutritive sont appliqués en revêtement sur un support flexible rotatif avant contact avec la solution et sont mis en contact avec ladite solution par rotation dudit support.
25

25) Une composition comprenant un champignon choisi dans le groupe formé par les espèces Cladosporium, Penicillium, Trichoderma, Aureobasidium et Black-Mycelium contenant au moins un métal choisi dans le groupe formé par le platine, le rhodium, le palladium,
30

le ruthénium et l'or, formées par contact du champignon vivant avec une solution aqueuse dudit métal pendant une durée de 4 à 48 heures et suffisante pour permettre aux champignons de séparer le métal dissous 5 de la solution, séparation du champignon contenant le métal à l'état insoluble dans l'eau d'avec la solution aqueuse résiduelle et séchage du champignon chargé de métal.

