

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 23835

(54) Procédé de récupération de métaux, en particulier de métaux précieux.

(51) Classification internationale. (Int. Cl. 3) C 22 B 7/00; C 02 F 1/26; C 22 B 11/04.

(22) Date de dépôt 7 novembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 12 février 1980, n. 120.799.*

(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 & Schrimpf, 26, av. Kléber, 75116 Paris.

L'invention concerne un procédé de récupération de métaux à partir de solutions aqueuses de composés métalliques, y compris des solutions diluées acides de sels métalliques, selon lequel on met en
5 contact une solution aqueuse contenant des métaux dissous, avec de la poudre de sang animal. L'invention concerne plus particulièrement un procédé de récupération de métaux précieux, selon lequel on peut aussi récupérer des métaux de base à partir d'un liquide
10 aqueux contenant en solution un ou plusieurs métaux de cette sorte, par contact du liquide aqueux avec de la poudre de sang, commercialement disponible comme sous-produit dans l'industrie du conditionnement de la viande, préparée par coagulation thermique, suivie
15 de séchage et broyage du sang animal recueilli, pour le réduire en forme granuleuse ou de particules.

Les eaux usées industrielles contiennent souvent divers métaux qu'il serait désirable de récupérer ou d'éliminer de l'eau, pour des raisons
20 écologiques ou économiques. On sait, par exemple, que de grandes quantités d'or ou d'autres métaux de valeur, sont contenues dans l'eau de mer, mais, au moins jusqu'à une époque récente, on ne connaissait pas de méthode économique pour leur récupération. Un grand
25 nombre d'eaux usées industrielles, comprenant des liqueurs résiduelles de placage et des solutions résiduelles de raffinage des métaux, contiennent des sels dissous de métaux économiquement importants tels que le platine, le rhodium, le palladium, le
30 ruthénium, l'iridium, l'or et l'argent, ainsi que de métaux de base tels que le zinc, l'aluminium, le fer, le cuivre, l'étain et le nickel. Ces métaux dissous peuvent être présents, par exemple, sous forme de cations ou de complexes anioniques, contenus dans
35 les eaux résiduelles.

On a utilisé la précipitation par voie chimique et le dépôt électrolytique pour éliminer ou récupérer les métaux à partir de leurs solutions aqueuses diluées. Souvent, les concentrations des métaux sont si faibles que le coût de leur récupération en solutions par ces méthodes, excède leur valeur. La présente invention fournit à présent un procédé économiquement valable pour récupérer les métaux nobles et autres métaux de valeur à partir de leurs solutions diluées, y compris les solutions acides.

On a déjà décrit la récupération de métaux à partir de solutions aqueuses diluées où ils sont présents sous forme dissoute, par contact des solutions aqueuses avec des matières protéiques fibreuses appartenant au groupe des poils animaux, des poudres de corne et des plumes. La présente invention est basée sur la découverte que certaines protéines résiduelles ou obtenues comme sous-produits dans l'industrie de la viande, particulièrement les produits connus sous la dénomination de poudre de sang, séchés par vaporisation instantanée ou sur séchoir rotatif, sont efficaces pour la récupération des métaux précieux à partir de leurs solutions aqueuses.

Selon le procédé de l'invention, on utilise une protéine animale, plus spécifiquement la poudre de sang animal, pour récupérer les métaux précieux à partir de leurs solutions aqueuses. On met en contact la solution aqueuse avec la poudre de sang pendant une durée suffisante pour séparer les métaux dissous de leurs solutions. La durée du contact entre la solution et la poudre de sang peut varier depuis environ 10 mn à 60 h, de préférence 1 à 12 h. La durée optimale de contact nécessaire pour le dépla-

-3-

cement appréciable d'un métal donné de sa solution, dépend dans une certaine mesure du lot particulier et de la source de la poudre de sang, ainsi que du métal particulier et de la composition de la solution traitée. On détermine facilement les durées optimales de contact et les taux d'addition de poudre de sang par l'essai sur une poudre donnée et une solution aqueuse métallique donnée. L'efficacité de la poudre de sang pour déplacer un métal selon l'invention, dépend aussi, dans une certaine mesure, de l'importance de la charge préalable en métaux récupérés, de la poudre de sang.

Le pH de la solution traitée est de préférence compris dans l'intervalle de 1 à 3, préférablement de 2 à 3, pour la récupération des métaux précieux. Bien que l'extraction des métaux de leurs solutions aqueuses se produisent sur un large intervalle de pH, les résultats des essais montrent que les valeurs de pH comprises dans l'intervalle de 5 à 11 sont moins favorables que celles comprises dans l'intervalle de 1, ou moins, jusqu'à 5, les extractions maximales de métaux précieux se produisant dans l'intervalle préféré de pH de 2 à 3.

L'extraction des métaux de leurs solutions diluées, selon le procédé de l'invention, s'effectue de préférence sous pression atmosphérique et à température ambiante, au-dessus du point de congélation de la solution, bien que l'on puisse utiliser des pressions et des températures plus élevées. On peut, par exemple, utiliser des températures de plus de 0°C à 90°C ou plus. Aux températures plus élevées (supérieures à 100°C) on peut utiliser un système pressurisé pour régler les pertes par évaporation. On emploie de préférence, des températures dans

-4-

l'intervalle de 5 à 50°C.

On effectue le contact entre la solution contenant le métal et la poudre de sang, en continu ou par portions successives. Dans l'opération dis-
5 continue, la proportion de poudre de sang peut être comprise dans l'intervalle de moins de 1 à 20 % en poids ou plus, par rapport au poids de la solution aqueuse. De préférence, on établit un contact continu, à contre-courant, entre la solution aqueuse et la
10 poudre de sang. Selon un mode de mise en oeuvre préféré de la méthode de contact continu à contre-courant, on fait passer en continu la poudre de sang à travers une zone allongée de contact. La solution aqueuse contenant les métaux dissous traverse la zone
15 allongée de contact, à contre-courant, et en contact continu avec la poudre de sang, en entrant d'abord en contact avec la poudre plus proche de la saturation par les métaux récupérés, puis avec la poudre contenant moins de métaux récupérés, et ainsi de suite
20 jusqu'à ce que la dernière poudre contactée soit sensiblement dénuée de métaux récupérés, c'est-à-dire soit pratiquement une poudre fraîche. On retire la poudre de sang chargée de métal, de la zone de contact et on la traite pour en extraire le métal. A mesure
25 qu'on retire la poudre chargée de métaux d'une extrémité de la zone d'extraction, on fournit de la poudre fraîche à l'autre extrémité de la zone d'extraction. De la même manière, on peut faire passer successivement des solutions aqueuses à travers une série de zones
30 de contact contenant la poudre de sang à l'état solide, qu'on agite ou maintient dans un état de lit de solides fluidisés. Tous ces systèmes sont bien connus dans les domaines de la technique de l'extraction par solvant, du traitement des eaux et autres opérations semblables.

Selon une variante, on peut mettre en contact des portions successives de solution fraîche, c'est-à-dire non traitée, avec un lot de particules solides de poudre de sang, de préférence dans un contacteur contenant un agitateur ou tous moyens appropriés d'agitation, et on poursuit le traitement par portions jusqu'à ce que la poudre de sang se charge de métal. Lorsque l'efficacité de la poudre est notablement réduite en raison de sa charge en métal, on la retire du réacteur et on la traite pour récupérer le métal. On charge de la poudre fraîche ou régénérée dans le réacteur pour remplacer la matière chargée, préalablement retirée. On peut employer une série de deux, ou plus de deux réacteurs par portions discontinues, disposés en contre-courant, dans lesquels le liquide aqueux traité provenant d'un réacteur, sert de charge en liquide aqueux pour un autre réacteur. Le second ou tout autre réacteur suivant, peut contenir la même poudre de sang, ou une autre, que le premier réacteur ou le réacteur précédent, la poudre dans le second réacteur étant moins saturée en métaux que dans le premier réacteur, et ainsi de suite. Dans une opération discontinue, les proportions relatives de poudre et de solution peuvent être comprises dans l'intervalle de 10 à 500 g/l. Les proportions relatives de poudre et de solution aqueuse affectent généralement la vitesse d'extraction séparation des métaux et la durée nécessaire pour obtenir soit une extraction sensiblement complète des métaux, soit la saturation de la poudre de sang par les métaux récupérés.

Selon l'invention, on retire les métaux récupérés de la poudre de sang contenant les métaux précieux extraits d'une solution aqueuse, par sépara-

tion physique de la solution traitée, suivie de l'extraction des métaux de la poudre de sang. On peut effectuer l'extraction des métaux par dessiccation et oxydation complète de la matière organique de la poudre, les métaux précieux demeurant dans les cendres comme résidus solides. On peut récupérer les métaux soit à partir de la poudre de sang les contenant, soit à partir de ses cendres, selon l'une quelconque des diverses méthodes connues de raffinage. Par exemple, on peut récupérer le métal par redissolution dans un acide minéral concentré, comme l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, ou leurs mélanges, et récupérer le métal de sa solution concentrée selon les méthodes connues.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit et à l'examen des exemples du dessin annexé, qui représentent à titre non limitatif, divers modes de réalisation suivant l'invention.

Le dessin annexé est un schéma simplifié représentant un mode de réalisation d'un appareil convenant à l'emploi dans le procédé de l'invention.

Le schéma représente une série de cellules ou zones de contact utilisées dans un procédé de contact en continu, à plusieurs étages. Il est bien entendu que le principe de l'invention s'applique, quel que soit le nombre des cellules ou zones de contact, et quelle que soit leur disposition ou configuration dans l'installation. La série de cellules ou zones de contact représentées sont désignées par les lettres A, B, C, D et E. Ces cellules de contact sont en service pour séparer les métaux des solutions aqueuses contenant des sels métalliques dissous, comme par exemple les eaux résiduelles d'une

raffinerie de métaux précieux. La cellule E est en cours de séparation d'une solution aqueuse de protéines solides, et d'évacuation des protéines solides chargées en vue de leur traitement ultérieur pour récupérer les métaux extraits par les solides de la solution aqueuse traitée.

Une poudre de sang séchée est introduite dans le contacteur A par un conduit 2. Les cellules des contacteurs peuvent être de construction identique et contenir des lits fixes ou fluidisés de poudre de sang. Selon un mode de réalisation spécifique, les cellules peuvent être celles d'un diffuseur continu, par exemple du type à chaîne ou à spirale, connus dans ce domaine de la technique. Comme représenté, le milieu aqueux en cours de traitement et la poudre de sang solide traversent, à contre-courant, les cellules du contacteur. On peut prévoir un lavage en retour des solides avant leur évacuation du contacteur, comme décrit ci-après.

Une solution aqueuse contenant des métaux sous forme ionique et/ou moléculaire non dissociée, c'est-à-dire des métaux en solution, pénètre dans le système par un conduit 6, où il peut traverser un échangeur de chaleur 7, pour réchauffer ou refroidir la solution à la température voulue de contact. La solution aqueuse, par exemple une eau résiduelle de raffinage, est introduite par un conduit 8 dans la cellule D du contacteur, où elle est mise en contact intime avec une masse de poudre de sang. Le liquide traité, qui peut contenir une certaine quantité de solides entraînés, s'écoule de la cellule D vers la cellule C, comme indiqué schématiquement par une ligne 9. Dans la cellule C, l'eau contenant du métal résiduel non déplacé par la poudre de sang dans la cellule D, contacte à nouveau une masse de poudre de sang,

-8-

qui effectue une extraction supplémentaire du métal dans le fluide aqueux d'alimentation. Le liquide traité provenant de la cellule C, s'écoule à son tour vers la cellule B et, finalement, de la cellule B vers la cellule A, où il est mis en contact avec de la poudre fraîche, introduite dans la cellule A par un conduit 10. L'eau traitée, dénuée d'ions métalliques, est évacuée de la cellule A par un conduit 12 et peut traverser l'échangeur de chaleur 7, puis passe à travers un conduit 13, pour être évacuée ou recyclée dans l'opération d'où provient la solution.

On peut filtrer l'eau traitée ou la soumettre à tout autre traitement usuel, avant de l'évacuer du système.

A mesure que la poudre de sang se charge de métaux, la vitesse à laquelle elle est capable d'extraire les métaux de la solution, diminue graduellement. La poudre fraîche dans la cellule A est en contact avec une solution aqueuse qui a déjà été soumise à plusieurs contacts avec une poudre de sang partiellement chargée, dans les cellules B, C, D et E. La position de la poudre de sang est successivement transférée de la position dans la cellule A à la position dans la cellule B, puis de la cellule B à la cellule C et ainsi de suite à la position dans la cellule E, comme indiqué schématiquement par les lignes 14. La poudre de sang chargée, c'est-à-dire la poudre contenant les métaux récupérés sous forme insoluble dans l'eau, est évacuée de la cellule A par un conduit 16, puis traitée pour récupérer les métaux.

L'invention est encore illustrée par les exemples pratiques suivants qui illustrent l'efficacité comparative de la poudre de sang sèche dans la

récupération de divers métaux à partir de leurs solutions.

Exemple 1

Dans une série d'essais, on introduit trois échantillons de 10 g de poudres commerciales de sang, séché par vaporisation instantanée, dans trois flacons d'Erlenmeyer de 2 l, avec des échantillons de 100 ml d'une solution provenant d'un procédé de raffinage de métaux, contenant des métaux précieux, et on les place sur une machine de secouage à mouvement alternatif de va-et-vient, à 28°C, pendant 15 h. Dans les essais 1 et 2, les poudres de sang proviennent de sang de porc (vendues par la Société dite Smithfield Packing Co, sous les dénominations commerciales respectives de "BLMSR" et de "BLMHP"). Dans l'essai 3, la poudre de sang provient d'un mélange de sangs de porc et de boeuf (vendue par la société dite Wilson & Co). A la fin des essais, chacune des poudres de sang est séparée de la solution aqueuse par filtration sous vide sur papier filtre Whatman n° 4 et le filtrat est analysé pour mesurer sa teneur en métaux précieux. Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau I.

Tableau I

Métal précieux	Solution témoin mg/l	<u>Essai 1</u> Filtrat Conc. mg/l	<u>Essai 2</u> Filtrat Conc. mg/l	<u>Essai 3</u> Filtrat Conc. mg/l
Pt	» 100	5,1	4,5	4,4
Pd	160	1,1	0,98	0,54
Rh	49	31	20	45
pH	< 1	< 1	< 1	< 1

-10-

Exemple 2

On effectue d'autres essais avec une poudre commerciale de sang séchée sur séchoir rotatif (vendue par la Société dite Swift & C°), mélange de sang de porc et de boeuf, sur un échantillon d'une autre solution provenant d'un procédé de raffinage de métaux, pour mesurer le pourcentage des divers métaux précieux que l'on peut récupérer par une opération unique d'extraction. On effectue les essais dans les conditions de l'exemple 1. Dans l'essai 4, on traite la solution aqueuse par une concentration équivalente de 50 g de poudre de sang, par litre de solution ; dans l'essai 5, le dosage est de 75 g/l. Le tableau II indique les résultats obtenus.

15

20

25

Métal Précieux	Solution témoin mg/l	Essai 4	Récupération %	Essai 5	Récupération %
		Filtrat Conc. mg/l		Filtrat Conc. mg/l	
Pt	200	66	67	27	87
Pd	>200	16	>92	4,8	>98
Au	0,6	<0,5	>17	<0,5	>17
Ru	3,6	2,1	42	1,8	50
Ir	3,8	<2,5	>34	<2,5	>34
Rh	28	12	57	9,7	65
pH	<1	<1	-	<1	-

Exemple 3

30

De la poudre commerciale de sang séchée sur séchoir rotatif (vendue par la Société dite Wilson Foods C°), un mélange de sangs de boeuf et de porc, est soumise à un essai de récupération de métaux précieux à partir d'une solution provenant d'un composé de raffinage. Dans cet essai, on ajoute 20 g de poudre de sang à un échantillon d'1 litre de la solution, et on mélange

par agitation modérée et continue pendant 7 h à 20°C.
On filtre le mélange sur papier filtre et on analyse
le filtrat pour sa teneur en métaux précieux. Le tableau
III indique les résultats obtenus.

5 Tableau III

	Solution de raffinage		<u>Essai 6</u>	
	Métal	mg/l	Filtrat mg/l	Récupération %
10	Pt	11,9	1,4	88
	Pd	0,7	0,07	90
	Rh	5,8	0,80	87
	Au	0,8	0,03	96
	Ir	2,2	<1,1	>50
15	Ru	2,8	<1,7	>60
	pH	2,4	2,4	-

On voit clairement d'après les exemples qui
précèdent que la poudre de sang animal est efficace
pour extraire des métaux précieux de leurs solutions
diluées.

20 Bien entendu, l'invention n'est nullement
limitée aux exemples décrits. Elle est susceptible de
nombreuses variantes, suivant les applications envisa-
gées, sans qu'on s'écarte pour cela de l'esprit de l'in-
25 vention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de récupération de métaux à partir d'un milieu aqueux les contenant en solution, caractérisé en ce qu'on met en contact le milieu aqueux avec de la poudre de sang animal pendant une
5 durée suffisante pour convertir les métaux dissous en une forme insoluble dans l'eau, et on sépare la poudre de sang ainsi chargée, contenant les métaux extraits, du milieu aqueux traité.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte en outre l'opération de
10 récupération du métal extrait, à partir de la poudre de sang.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le milieu aqueux contient
15 au moins l'un des métaux platine, palladium, rhodium, ruthénium, iridium ou or, en solution.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on maintient la poudre de sang en contact avec le milieu aqueux pendant une durée
20 d'au moins 1 h.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'opération de contact est effectuée à une température comprise dans l'intervalle de 5 à 90°C.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on met la poudre de sang en contact avec des portions successives du milieu aqueux frais.
- 30 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que des portions successives de poudre fraîche de sang sont mises en contact avec un milieu aqueux qui a été préalablement traité par contact.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la poudre de sang qui a été soumise au contact avec des portions successives de milieu aqueux frais, est retirée du système.

5 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la poudre de sang est mise en contact avec le milieu aqueux à contre-courant, la solution étant d'abord en contact avec la poudre de sang qui a
10 préalablement été en contact avec un volume relativement plus grand du milieu aqueux, et étant finalement en contact avec la poudre de sang qui a préalablement été en contact avec un volume relativement plus faible du milieu aqueux.

15 10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit le milieu aqueux, dans une zone de contact, sur une portion de surface adjacente à une de ses extrémités, qu'on introduit la poudre de sang dans ladite zone de contact, sur une portion
20 adjacente à l'autre extrémité, et en ce que le milieu aqueux et la poudre de sang traversent la zone de contact dans des directions opposées, en contact intime à contre-courant entre eux, le milieu aqueux traité
25 étant évacué de la zone de contact par la portion de surface d'introduction de la poudre fraîche de sang, et la poudre de sang chargée des métaux récupérés étant évacuée de la zone de contact par la portion de surface d'introduction du milieu aqueux.

