

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 19343**

(54) Procédé d'extraction de plomb et argent de matières contenant ces métaux, par lixiviation chlorurante et cémentation par un métal oxydable divisé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 22 B 3/00; C 01 G 5/00, 21/12;  
C 22 B 11/06, 13/04.

(22) Date de dépôt..... 8 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 23 du 11-6-1982.

(71) Déposant : COMPAGNIE ROYALE ASTURIENNE DES MINES et SOCIETE DE PRAYON,  
résidant en Belgique.

(72) Invention de : Engelhard Pavonet, Noël Dreulle et Alain Van Ceulen.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bonnet-Thirion, G. Foldés,  
95, bd Beaumarchais, 75003 Paris.

L'invention se rapporte à un procédé d'extraction de plomb et argent, à partir de matières marginales dans les industries hydrométallurgiques de zinc et plomb, et contenant du plomb divalent, de l'argent et des métaux constituant impuretés de moindre valeur, en majorité fer et zinc.

Les matières dont il s'agit sont, soit des résidus directs de l'hydrométallurgie du zinc et de ses sels, ou le produit d'enrichissement en plomb et argent suivant le brevet belge N° 873.206, soit des résidus d'industries connexes ou géographiquement proches, tels que les produits de la récupération des fumées de grillage de minerais sulfurés, ou de la volatilisation en atmosphère réductrice ou chlorurante du plomb ou du zinc, résidus provenant de la fabrication d'oxydes, hydroxydes, carbonates, sulfates, sulfures ou de métaux autres que le zinc, effluents et résidus divers contenant du plomb. Les matières peuvent être également extraites du sous-sol (anglesite, cerusite, galène), mais avec des teneurs en plomb, ou en quantité, ou encore dans des circonstances telles que l'extraction du plomb par des procédés classiques ne serait pas rentable.

Actuellement beaucoup de résidus contenant du plomb sont mis en terril ou en lagune, où ils constituent une menace pour l'environnement par libération de produits polluants ou toxiques sous l'effet des conditions climatiques.

Par ailleurs, outre l'intérêt de ne pas laisser le plomb se répandre dans l'environnement, les tonnages de métal contenus dans les résidus ne sont pas négligeables, et de plus le plomb est pratiquement toujours accompagné d'argent à des teneurs telles que la récupération de l'argent conjointement avec celle du plomb peut devenir intéressante. Il n'est pas rare en outre que des traces d'or accompagnent l'argent.

On connaît des procédés de récupération de métaux tels que plomb et argent à partir de résidus d'extraction hydrométallurgique du zinc, notamment par le brevet français N° 75 00293 déposé le 7 Janvier 1975 par la COMPAGNIE ROYALE ASTURIENNE DES MINES, suivant lesquels des résidus constitués en majeure partie de sulfate basique de fer du type jarosite sont traités par une lixiviation chlorurante en présence de chlorure de calcium en solution acide, de façon que les mé-

taux, et d'abord le fer, passent en solution de chlorure. Suivant ces procédés connus, une partie du plomb est récupérée sous forme de chlorure cristallisant par refroidissement de la solution de chlorures, puis après séparation du fer, notamment par extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant organique, l'argent et le plomb restant sont récupérés de façon relativement classique.

Suivant les enseignements du Certificat d'Utilité français N° 74 24492, la lixiviation chlorurante peut être effectuée après transformation du sulfate de plomb en carbonate par action de carbonate de sodium à chaud. Ceci permet de diminuer la quantité de sulfate de calcium produit au cours du processus de récupération des métaux divers, dont le plomb.

On connaît par la demande de brevet français 76 14203 du 12 Mai 1976, des procédés hydrométallurgiques pour le traitement de produits oxygénés contenant du plomb, suivant lesquels on exécute une attaque chlorurante en phase aqueuse à pH inférieur à 6, et on récupère le plomb mis en solution sous forme de chlorure par un processus électrochimique connu depuis longtemps, à savoir la cémentation avec un métal moins noble que le plomb, soit directement dans la solution d'attaque séparée des insolubles, soit indirectement en faisant cristalliser le chlorure de plomb par refroidissement de la solution d'attaque, séparation du chlorure de plomb, puis cémentation du chlorure remis en solution ou mise en suspension. Les métaux préconisés pour la cémentation sont le zinc et le fer. La variante qui consiste à opérer la cémentation sur du chlorure de plomb purifié par cristallisation s'inscrit dans la ligne de l'état de la technique du brevet 76 14203. La cémentation du plomb directement dans la solution d'attaque séparée des insolubles est séduisante dans son principe, puisqu'elle minimise les stades opératoires, mais est finalement difficile à maîtriser industriellement, comme il est apparu aux Demanderesses quand elles se sont penchées sur le problème. Cela transparait d'ailleurs des enseignements de la demande 76 14203, et notamment des exemples.

Les travaux des Demanderesses ont confirmé les difficultés que présente la cémentation du plomb directement dans la solution d'attaque, après séparation des insolubles, quand on

recherche une mise en solution pratiquement complète du plomb, et de l'argent qui l'accompagne, dans des matières qui contiennent du plomb divalent, et notamment lorsque les métaux impuretés majeures sont le fer et le zinc, qui sont alors  
5 souvent partiellement en combinaison ferrite de zinc.

Pratiquement la mise en solution sensiblement complète du plomb et de l'argent, avec une concentration en chlorure de plomb de la solution d'attaque suffisamment élevée exige que le pH soit inférieur à 2, la température d'au moins 90°C, et  
10 la concentration en ions chlorures élevée. En outre une concentration élevée en ions calcium est très utile pour que la solution d'attaque contienne peu d'ions sulfates, gênants. Dans ces conditions une partie du fer, impureté majeure, passe en solution à l'état trivalent. Or le fer trivalent présente  
15 un comportement difficilement maîtrisable au cours de la cémentation. En effet, les travaux des Demanderesses ont établi que la cémentation de l'argent et du plomb, par un métal présentant un potentiel d'oxydo-réduction inférieur à celui du couple  $Pb/Pb^{+2}$ , n'est pratiquement complète que si elle est  
20 effectuée à un pH d'au moins 2, tandis que le fer trivalent s'insolubilise dans une gamme de pH inférieurs à 2, la formation du précipité de fer étant achevée à cette dernière valeur. La présence du précipité de fer empêche pratiquement la récupération du ciment d'argent, qui sédimente et se filtre excessivement  
25 lentement. Le plomb, en raison de sa densité supérieure et son abondance précipite malgré la présence d'hydroxyde ferrique, mais le ciment de plomb est souillé d'hydroxyde ferrique et des constituants de la solution entraînée par l'hydroxyde. La nécessité d'éliminer les impuretés entraînées diminue  
30 la valeur du ciment de plomb.

D'autre part, le métal de cémentation subit une attaque acide, avec réduction d'ions hydrogène, d'autant plus poussée que le pH est faible, cette attaque acide produisant une élévation de température de la solution. Une introduction massive  
35 de métal de cémentation dans la solution à pH inférieur à 2, réduit le fer trivalent, de sorte que le pH s'élevant par réduction des ions hydrogène pour atteindre 2, il ne se forme pas d'hydroxyde ferrique, et l'argent peut précipiter. Toutefois l'élévation de température due à l'attaque acide du métal

de cémentation empêche la cémentation correcte du plomb. La consommation de métal de cémentation est excessive, et le cément d'argent contient du métal de cémentation en quantité nuisant à sa rentabilité.

5        Sous un autre aspect, on a évoqué précédemment les matières marginales plombifères disponibles à proximité des industries hydrométallurgiques du zinc, et la variété de ces sources potentielles. Il va sans dire que cette variété de sources s'accompagne de variations de tonnages disponibles se-  
10 lon les circonstances et les époques. La rentabilité de l'extraction du plomb suppose une continuité et donc que le procédé d'extraction présente dans ses opérations essentielles un tronc commun applicable aux matières de toutes les origines, après des traitements individualisés aussi simples et peu  
15 onéreux que possible.

Il est apparu aux Demanderesses qu'une forme préférable de plomb à l'entrée du tronc commun était le sulfate de plomb, en raison de son insolubilité, de la présence fréquente dans les matières marginales de plomb sous forme de combinaison  
20 avec le soufre plus ou moins oxydé, de sulfure à sulfate, ces combinaisons étant assez généralement facilement oxydables pour aboutir au sulfate.

Le but des travaux des Demanderesses, dont l'aboutissement constitue la présente invention, a été de mettre au point  
25 un procédé d'extraction de plomb et d'argent de matières contenant ces métaux, applicable à diverses matières marginales dans les industries hydrométallurgiques du zinc, ou voisines, avec un bon rendement d'extraction globale et un coût réduit.

L'invention a également pour objet un tel procédé, où le  
30 plomb et l'argent sont extraits à l'état métallique, à un degré de pureté rendant rentable la commercialisation.

A ces effets l'invention propose un procédé d'extraction de plomb et d'argent de matières marginales, notamment dans les industries hydrométallurgiques de zinc, et contenant du  
35 plomb divalent, de l'argent et des métaux constituant impuretés de moindre valeur, en majorité fer et zinc, procédé où après des traitements éventuels destinés à ajuster approximativement les teneurs en sulfate et impuretés métalliques majeures on met en solution sous forme de chlorures le plomb et

l'argent à pH inférieur à 2, et de préférence inférieur à 1, par lixiviation à température supérieure à 90°C en présence de chlorure de calcium, on sépare la solution de chlorure résultante des insolubles par filtration, on réduit les chlorures d'argent et de plomb par cémentation avec un métal divisé à potentiel d'oxydoréduction inférieur à celui du couple  $Pb/Pb^{+2}$  en quantité telle qu'il passe presque entièrement en solution et précipite pratiquement tout l'argent et le plomb, et on sépare de la solution restante les métaux impuretés majeures et métal de cémentation, caractérisé en ce que dans la solution de chlorures séparés on réduit le fer trivalent, on élève le pH jusqu'à environ 2 par addition d'un oxyde de plomb, zinc ou calcium, on ajoute le métal de cémentation, tandis qu'on abaisse la température de la solution en dessous de 80°C, on sépare les métaux réduits de la solution de chlorures de métaux impuretés majeures, et de métal de cémentation, on neutralise à la chaux la solution de chlorures séparée à une température pas inférieure à 70° jusqu'à un pH d'au moins 5,5 en sorte d'effectuer la séparation des métaux impuretés de cémentation sous forme d'hydroxydes précipités, et on récupère une solution de chlorure de calcium en vue de lixiviations ultérieures.

Si l'on se réfère au résumé des travaux des Demanderesses qui a été exposé ci-dessus, on remarquera que les conditions de mise en solution pratiquement complète de l'argent et du plomb étant réunies, on élimine les inconvénients liés à la présence de fer trivalent dans la solution, en le réduisant à l'état divalent dans des conditions où ne sont à craindre, ni une précipitation d'hydroxyde ferrique, ni une précipitation anarchique d'argent et de plomb, puis on élève le pH jusqu'aux environs de 2, sans faire intervenir une réduction d'ions hydrogène, tout en n'introduisant pas des ions métalliques étrangers dans la solution de chlorure. On utilisera de préférence de l'hydroxyde de calcium pour élever le pH vers 2, un lait de chaux se dispersant plus aisément dans la solution, et étant moins coûteux que les oxydes de zinc et de plomb, sauf si ceux-ci sont des sous-produits disponibles sur place. Par ailleurs la réduction du fer de l'état trivalent à l'état divalent se contrôle aisément par la teinte de la solution, qui

5 passe du rougeâtre au vert. La neutralisation à la chaux de la solution, épuisée en plomb et argent par la cémentation, jusqu'à un pH où au moins les hydroxydes des métaux impuretés majeures précipitent, et à une température où ces hydroxydes précipitent sous forme convenablement filtrable, permet la régénération d'une solution de chlorure de calcium dans un état de pureté convenable pour des lixiviations ultérieures.

De préférence on effectue la cémentation avec de l'aluminium, réducteur efficace, et économique en raison de son faible poids atomique, et de son état d'oxydation à la valence 3 (neuf grammes d'aluminium fournissant un électron-gramme).

Compte tenu de l'élévation de température due à la dissolution du métal de cémentation, surtout en présence d'acidité libre, il est préférable de commencer la cémentation contrôlée du plomb en dessous de 65°C, et dans les conditions de pH précisés. De plus il est possible d'effectuer une cémentation préalable de l'argent au-dessus de 65°C, avec une quantité limitée de métal de cémentation, de façon à précipiter tout l'argent accompagné d'une quantité relativement minime de plomb, et d'impuretés telles qu'arsenic, antimoine, bismuth et cuivre qui sont toujours présents avec le plomb et l'argent puis de cémenter le plomb par ajout d'une nouvelle quantité de métal de cémentation à la solution refroidie en dessous de 65°C. Par ailleurs, on peut cémenter simultanément argent et plomb à température abaissée, si la commercialisation du plomb argentifère est préférée.

La neutralisation à la chaux ultérieure sera de préférence exécutée jusqu'aux environs de pH 7, afin de précipiter l'hydroxyde d'aluminium avec les hydroxydes des impuretés majeures, sous une forme aisément filtrable.

La réduction du fer trivalent dans la solution de chlorures issue de la lixiviation sera de préférence exécutée à une température supérieure à 80°C par ajout de poudre de fer en quantité juste suffisante, l'ajout étant par exemple progressif et arrêté lorsque la teinte de la solution est devenue verte de façon homogène.

La lixiviation sera effectuée de préférence entre 100°C et 120°C avec une solution de chlorure de calcium à concentration 400-600 g/l, avec une acidité correspondant à au moins

10 g/l d'HCl. Cette acidité peut être obtenue par ajout d'acide sulfurique à la solution de chlorure de calcium.

Lorsque la matière traitée contient plus de 2g/tonne d'or il devient intéressant de favoriser la mise en solution de ce  
5 métal conjointement avec l'argent. Il est alors préféré d'améliorer la solubilisation de l'or au cours de la lixiviation par ajout d'un oxydant, tel que l'hypochlorite de sodium en quantité correspondant à 0,05 mole de chlore par litre environ.

Si une partie du plomb dans la matière de départ n'est  
10 pas sous forme de sulfate ou si les métaux impuretés majeures sont présents en quantités excessives, il sera préférable de faire précéder la lixiviation d'une attaque à l'acide sulfurique suivie d'un filtrage et d'un lavage, en vue de transformer pratiquement tout le plomb en sulfate, et d'éliminer au  
15 mieux les excès de métaux dont les sulfates sont solubles. On ajoutera de préférence à l'acide sulfurique de l'acide chlorhydrique en quantité sensiblement équimoléculaire avec l'argent contenu dans les matières, afin d'assurer l'insolubilisation de l'argent sous forme de chlorure non complexe.

20 Si les matières à traiter contiennent du sulfure de plomb, on préférera conduire l'attaque sulfurique avec une quantité d'acide en rapport molaire d'environ 1,1/1 par rapport au sulfure de plomb, en autoclave sous pression d'oxygène de 1,2 bar environ vers 90°C.

25 Comme au cours de cette attaque il se forme du soufre élémentaire avec du sulfate de plomb, il sera préférable de reprendre la masse traitée par une saumure à 40% de chlorure de calcium environ vers 120°C et d'enlever le soufre fondu qui vient en surface.

30 Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui va suivre, assortie d'exemples. Dans tout ce qui suit, les teneurs en eau seront rapportées à la masse totale de solides et d'eau contenus, tandis que les concentrations en métaux dans les solides se-  
35 ront rapportées à la masse des solides secs.

#### EXEMPLE 1

Oxydation préalable de sulfure de plomb.

Un concentré de galène à 63% de Pb, 3,5% de Zn et 12% de Fe est mis en suspension dans de l'eau pour former une boue à



40% de solides. On ajoute de l'acide sulfurique dans un rapport molaire 1,1/1 par rapport au sulfure de plomb. On traite la boue acidifiée en autoclave à 90°C sous pression de 1,2 bar d'oxygène maintenue en permanence. La réaction intervient 5 suivant la formule :



Le pH final est compris entre 1,0 et 3,0. Après une heure de réaction, plus de 98% du plomb est passé sous forme de sulfate. On filtre la boue après attaque sur filtre presse, 10 et le filtrat, qui contient une grande partie du fer et du zinc solubilisés sous forme de sulfate, peut être joint aux liqueurs destinées à la production électrolytique du zinc.

#### EXEMPLE 2

Elimination du soufre élémentaire.

15 Le gâteau de filtre presse obtenu à l'exemple 1 est dispersé dans une saumure à 40% de chlorure de calcium, et celle-ci est portée à 120°C. Du soufre liquide apparaît en surface, d'où il est écrémé. La dispersion, après écrémage, est utilisable pour une lixiviation, après acidification.

#### 20 EXEMPLE 3

On part d'un gâteau de filtre presse, résidu insoluble d'une lixiviation à l'acide sulfurique d'un minerai de zinc dans une usine de production hydrométallurgique du zinc, la lixiviation étant effectuée en deux étages à contre-courant.

25 La composition du gâteau est : (avec les conventions énoncées ci-dessus)

H<sub>2</sub>O: 39,5%    Pb: 20,3 %    Zn: 2,42%  
Fe: 6,39%    Ag: 1266 g/t    Au: 5 g/t  
SO<sub>4</sub>: 40%

30 On disperse 99,5 kg de gâteau avec 120 kg de chlorure de calcium pur à 80%, 65 l d'eau et 4,8 l d'acide chlorhydrique à 33%. On porte à 100°C les 180 litres de pulpe ou dispersion. On filtre sur filtre presse, on fait un premier lavage par 75 l d'une solution de chlorure de calcium à 500 g/l acidulée 35 à l'acide chlorhydrique, puis un second lavage par 80 l d'eau. Les insolubles à 50% d'eau représentent une masse de 89 kg contenant (secs) :

Pb: 0,7%  
Ag: 220 g/t  
Au: 3 g/t

EXEMPLE 4

Un gâteau de filtre presse de même composition qu'à l'exemple 3, est traité comme dans cet exemple, sauf que la pulpe de départ a reçu un ajout de 4,5 l d'eau de Javel à 48° 5 chlorométriques. Les insolubles après lixiviation ont les mêmes teneurs en humidité, plomb et argent, mais la teneur en or s'est abaissée à 1,5 g/t.

EXEMPLE 5

On attaque un gâteau de filtre de même composition qu'à 10 l'exemple 3 dans une installation de lixiviation à deux étages à contrecourant, chacun chargé de 180 litres de pulpe ou dispersion ; toutes conditions égales par ailleurs. L'insoluble de la première lixiviation est filtré au filtre presse, et réintroduit dans le second étage sans lavage intermédiaire. 15 Au sortir de la seconde lixiviation les insolubles sont lavés comme à l'exemple 3. La composition des insolubles finals est la même qu'à l'exemple 3 pour l'humidité et le plomb. La teneur en argent est abaissée à 60 g/t.

EXEMPLE 6

20 On opère une lixiviation comme à l'exemple 3, mais en ajoutant 14,4 l d'acide chlorhydrique à 33% au lieu de 4,8 l, et en opérant à 112°C.

La teneur des insolubles est de 0,5% de plomb et 76 g/t d'argent.

25 EXEMPLE 7

On part de 520 litres de solution obtenue suivant l'exemple 3, en réunissant les filtrats de lixiviation et de lavage, et contenant 33,5 g/l de Pb et 245 mg/l d'Ag.

La solution étant à 80°C, on ajoute 970 g de fer en poudre, en 30 minutes, en sorte que tout le fer en solution soit à l'état divalent. 30

On élève alors le pH à 2,0 par addition d'un lait de chaux à 100 g/l, puis on ajoute 382 g de poudre d'aluminium. La teneur en argent de la solution s'abaisse à 1,8 mg/l après 35 30 minutes. On ajoute alors 10 p.p.m de flocculant Magnafloc 351, par addition d'une solution à 1 g/l de flocculant. Après 20 minutes un prélèvement de liquide clair présente une teneur en argent de 2 mg/l. Les boues concentrées et filtrées sur filtre presse contiennent 4% d'argent (126 g).

Ces boues contiennent également du plomb, et presque la totalité des impuretés classiques du plomb, bismuth, arsenic, antimoine, cuivre, présentes antérieurement dans la solution.

La solution à 2 mg/l d'argent est refroidie jusqu'à 30°C, 5 et on ajoute 2 kg de copeaux d'aluminium A5. Après une heure la teneur de la solution en plomb est tombée à 2 g/l. On filtre par gravité le précipitat de cémentation sur un filtre de 40 cm de diamètre. Le filtrat contient 2,5 g/l de plomb total (plomb soluble et plomb réduit). Le gâteau de filtre est pres- 10 sé en cylindres compacts de 5 cm de diamètre sous une force de compression de 100 kN.

#### EXEMPLE 8

La solution obtenue suivant l'exemple 5 subit une réduction du fer trivalent par de la poudre de fer à 80°C, puis une 15 élévation de pH jusqu'à 2, et est refroidie à 30°C. On ajoute alors 2,382 kg de copeaux d'aluminium A5. Après une heure les teneurs en plomb et argent soluble sont abaissées à 2 g/l et 1,5 mg/l respectivement. On filtre alors par gravité sur un filtre de 40 cm de diamètre, le filtrat contenant 2,5 g/l de 20 plomb total et 3 mg/l d'argent total. Le gâteau de cémentation contient sensiblement les mêmes quantités, ensembles, d'argent et de plomb, que les précipitats de cémentation séparés de l'exemple 7.

#### EXEMPLE 9

25 Les filtrats des exemples 7 ou 8 contiennent sensiblement Pb: 2,5 g/l, Fe: 4 g/l, Zn: 3 g/l, Al: 4,5 g/l

Ces filtrats sont portés à 80°C, puis neutralisés par ajout de lait de chaux jusqu'à pH 7,0  $\pm$  0,1. On observe une 30 précipitation d'hydroxydes. Les teneurs en métaux de la solution surnageante sont :

Pb: 2 g/l, Fe: 0,01 g/l, Zn: 0,94 g/l, Al: 0,17 g/l

#### EXEMPLE 10

On part d'un gâteau de filtre presse de composition :

H<sub>2</sub>O: 39,5 %

35 Pb: 20,3 %, Ag: 1266 g/t.

On lixivie ce gâteau à 120°C dans une solution à 500 g/l de chlorure de calcium, en quantité telle que la concentration en plomb dans la dispersion soit de 70 g/l. On ajoute de l'acide chlorhydrique concentré en quantité telle que l'acidité

finale soit 0,3 N.

Par filtrage au filtre presse, on sépare un insoluble contenant 0,5 % de plomb et 85 g/t d'argent et le filtrat, maintenu à 80°C est réduit à la poudre de fer, ajoutée progressivement, jusqu'à disparition de la teinte rougeâtre du fer trivalent. On élève le pH à 2 par addition de chaux ; l'argent précipite, la poudre de fer utilisée pour la réduction agissant alors comme métal de cémentation. La teneur en argent de la solution s'abaisse à 2 mg/l. On filtre sur filtre presse pour récupérer l'argent cémenté. Puis le filtrat obtenu est refroidi à 55°C, et on cimente le plomb par ajout de tournures d'aluminium (4 kg/m<sup>3</sup>). La teneur du plomb en solution s'abaisse à 1 g/litre. Le plomb cémenté est séparé par décantation et fondu sous la soude pour donner un plomb métal commercialisable. La solution séparée par décantation est réchauffée à 80°C, puis neutralisée à pH 7,0 ± 0,1 pour précipiter les hydroxydes de fer, zinc et aluminium. Après une nouvelle filtration, la solution est concentrée pour compenser les ajouts d'eau au cours des opérations, jusqu'à une concentration suffisante pour être réutilisée pour des lixiviations ultérieures.

On a réalisé des essais de cémentation de plomb et d'argent avec de la poudre de fer, dans des conditions analogues à celles de la cémentation à l'aluminium. Les quantités utilisées de fer sont évidemment supérieures aux quantités d'aluminium, en raison de la masse atomique supérieure du fer, et du fait que le fer n'est oxydé qu'à la valence 2 au cours de la cémentation. Les rendements de cémentation sont analogues.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux exemples décrits, mais en embrasse toutes les variantes de processus telles qu'un homme du métier saura les apporter suivant ses connaissances professionnelles.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé d'extraction de plomb et d'argent de matières marginales, notamment dans les industries hydrométallurgiques de zinc, et contenant du plomb divalent, de l'argent et des  
5 métaux constituant impuretés de moindre valeur, en majorité fer et zinc, procédé où après des traitements éventuels destinés à ajuster approximativement les teneurs en sulfate et impuretés métalliques majeures on met en solution sous forme de chlorures le plomb et l'argent à pH inférieur à 2, et de  
10 préférence inférieur à 1, par lixiviation à température supérieure à 90°C en présence de chlorure de calcium, on sépare la solution de chlorure résultante des insolubles par filtration, on réduit les chlorures d'argent et de plomb par cémentation avec un métal divisé à potentiel d'oxydoréduction inférieur à  
15 celui du couple  $Pb/Pb^{+2}$  en quantité telle qu'il passe presque entièrement en solution et précipite pratiquement tout l'argent et le plomb, et on sépare de la solution restante les métaux impuretés majeures et métal de cémentation, caractérisé en ce que dans la solution de chlorures séparés on réduit le  
20 fer trivalent, on élève le pH jusqu'à environ 2 par addition d'un oxyde de plomb, zinc ou calcium, on ajoute le métal de cémentation, tandis qu'on abaisse la température de la solution en dessous de 80°C, on sépare les métaux réduits de la solution de chlorures de métaux impuretés majeures, et de métal de cémentation, on neutralise à la chaux la solution de  
25 chlorures séparée à une température pas inférieure à 70° jusqu'à un pH d'au moins 5,5 en sorte d'effectuer la séparation des métaux impuretés de cémentation sous forme d'hydroxydes précipités, et on récupère une solution de chlorure de calcium  
30 en vue de lixiviations ultérieures.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde ajouté pour élever le pH vers 2 est de la chaux.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le métal de cémentation est de l'aluminium.  
35

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la masse d'aluminium utilisée correspond à 1,5 à 2 fois celle de l'argent en solution plus 0,1 à 0,25 fois la masse de plomb en solution.

5. Procédé suivant l'une des revendications 3 ou 4, où plomb et argent sont cimentés simultanément, caractérisé en ce que la solution de chlorure est à moins de 60°C en début de cimentation.

5 6. Procédé suivant une des revendications 3 ou 4, où l'argent et le plomb sont cimentés séparément, caractérisé en ce que, la solution de chlorures étant à température supérieure à 60°C on ajoute une quantité de métal de cimentation en correspondance avec celle de l'argent en solution, puis  
10 après séparation du ciment d'argent, on ajoute la quantité de métal de cimentation correspondant au plomb en solution, celle-ci étant à moins de 60°C.

7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la réduction du fer trivalent est exécutée dans la solution de chlorures séparés issus de la lixiviation maintenue à  
15 au moins 80°C par ajout de poudre de fer en quantité juste suffisante.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que la poudre de fer est ajoutée progressivement jusqu'à disparition de la teinte de la solution due au fer trivalent.  
20

9. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, au stade de la précipitation des hydroxydes de métaux impuretés majeures et de cimentation, on ajoute du lait de chaux en quantité suffisante pour élever le pH jusqu'à 6,9-7,1.

25 10. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la lixiviation où le plomb et l'argent sont dissous est exécutée avec une solution contenant de 400 à 600 g/l de chlorure de calcium et une acidité correspondant à 10 g/l d'acide chlorhydrique.

30 11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la lixiviation est conduite entre 100° et 120°C.

12. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que l'acidité de la solution de lixiviation est obtenue par ajout d'acide sulfurique à la solution de chlorure de calcium.

35 13. Procédé suivant la revendication 10, destiné à des matières de départ contenant plus de 2 g/tonne d'or, caractérisé en ce que la solution de lixiviation contient en outre de l'hypochlorite de sodium correspondant à 0,05 moles de chlorure par litre environ.

## 14

14. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les traitements d'ajustement de teneurs en sulfate et impuretés métalliques majeures comportent une attaque à l'acide sulfurique suivie d'un filtrage et d'un lavage.

5 15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que l'acide sulfurique d'attaque contient une quantité d'acide chlorhydrique en quantité approximativement équimoléculaire avec l'argent contenu dans lesdites matières.

10 16. Procédé suivant la revendication 14, pour des matières contenant du sulfure de plomb, caractérisé en ce que l'attaque sulfurique est conduite avec une quantité d'acide sulfurique sensiblement en rapport molaire 1,1/1 par rapport au sulfure de plomb, en autoclave sous pression de 1,2 bar d'oxygène vers 90°C.

15 17. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce que, après l'attaque sulfurique en autoclave, on traite les matières dans une saumure à 40% de chlorure de calcium vers 120°C, et on enlève le soufre fondu en surface de la saumure.