

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 25367 A1

(51) Cl. internationale :
C22B 3/00

(43) Date de publication :
01.04.2002

(21) N° Dépôt :
26262

(22) Date de Dépôt :
10.07.2001

(71) Demandeur(s) :
BAKKAR MOHAMED, 10, ROND POINT MOHAMMED V MOHAMMEDIA (MA)

(72) Inventeur(s) :
MOHAMED BAKKAR

(74) Mandataire :
BAKKAR MOHAMED

(54) Titre : **PROCEDE D' HYDROMETALLURGIE DE LIXIVIATION DES MINERAIS OXYDES ET DE RECUPERATION DES METAUX.**

(57) Abrégé : **PROCEDE D' HYDROMETALLURGIE DE LIXIVIATION DES MINERAIS OXYDES ET DE RECUPERATION DES METAUX.**

Mohamed Bakkar
10, rond-point Mohammed V,
Mohammédia (Maroc).

ABREGE DU PROCEDE

Procédé d'hydrométallurgie
de lixiviation des minerais oxydés
et de récupération des métaux.

Procédé d'hydrométallurgie mettant en œuvre, dans une première étape, la lixiviation des minerais oxydés par une solution aqueuse inerte par rapport à la gangue acide ou basique, contenant des carboxylate(s) et/ou de carbonates d'amine(s) et/ou d'ammonium, notamment l'acétate d'ammonium, sélectionné(s) en fonction de leur pouvoir complexant vis-à-vis du métal ou des métaux objet(s) du traitement, notamment le cuivre, le fer, le zinc, le cadmium, le nickel, le cobalt, le manganèse, l'argent, et /ou l'or et/ou tout autre métal de transition de la classification périodique de la classification des éléments chimiques, le ou les métaux étant amené(s) au degré d'oxydation adapté notamment par l'injection d'air ou d'oxygène, l'extraction étant contrôlée par la granulométrie, le temps de contact, la concentration en réactifs, la puissance de l'agitateur et la température et, dans une deuxième étape, la précipitation de sels du métal ou des métaux par des réactifs spécifiques (gaz carbonique, oxyde de soufre) ou par des méthodes classiques telles que la réduction par l'hydrogène sous pression, la précipitation par l'hydrogène sulfuré, l'extraction aux solvants ou l'électrolyse, la solution appauvrie en métal ou en métaux étant réutilisable, après régénération si nécessaire, et ceci à l'aide d'équipements usuels dans les domaines de l'hydrométallurgie et du génie chimique.

25367
01 mai 2002

La présente invention concerne un procédé d'hydrométallurgie de lixiviation et de récupération de métaux contenus dans les minerais oxydés, leurs concentrés de flottation, les cendres de grillage des sulfures ou les déchets métalliques, à l'aide d'une solution contenant des sels fixes d'amines et/ou d'ammoniac et d'acides carboxyliques et/ou carbonique.

Les métaux sont le cuivre, le zinc, le cadmium, le nickel, le cobalt, l'argent, l'or, le manganèse le fer et autres métaux de transition de la classification périodique des éléments chimiques.

Les matières à traiter contiennent des oxydes de métaux, leurs carbonates, silicates et/ou autres sels d'acides faibles.

On sait que l'hydrométallurgie des minerais oxydés met en œuvre principalement la lixiviation des minerais par des acides ou des bases. Dans de tels procédés, la gangue interfère dans la réaction de mise en solution des métaux et augmente la consommation des réactifs. Ainsi, la présence d'une gangue basique (carbonates et autres) entraîne une surconsommation de l'acide utilisé. De même, une gangue acide (silicates ou autres) occasionne des pertes en réactifs quand la lixiviation est réalisée à l'aide d'une base.

Le procédé à l'ammoniac se base sur la formation de complexes de ce produit avec les métaux oxydés, ce qui élimine les réactions parasites de la gangue, qu'elle soit acide ou basique. Toutefois la volatilité de l'ammoniac complique les installations de mise en œuvre afin de réduire les pertes de réactif. Elle gêne l'emploi de gaz tels que l'air, en cas de nécessité d'oxyder les métaux durant l'étape de lixiviation, l'hydrogène, l'anhydride sulfureux ou l'oxyde de carbone durant l'étape de précipitation des métaux solubilisés. De plus, l'étape de récupération des métaux lixiviés nécessite l'évaporation de l'ammoniac et son recyclage afin d'éviter le recours à des excès importants de réactifs pour neutraliser l'important excédent d'ammoniac requis par l'étape de lixiviation, ce qui se traduit par une dépense élevée en combustibles.

Enfin, la cyanuration est utilisée principalement dans le traitement des minerais d'or et d'argent et met en œuvre la formation de complexes de ces métaux avec le cyanure. En plus du caractère toxique du réactif utilisé, la cyanuration se fait en milieu basique (pH 11 à 12) afin de limiter l'hydrolyse du cyanure, ce qui limite l'emploi de gaz acide (gaz carbonique ou

sulfureux) pour la précipitation des métaux dissous. De plus, la grande stabilité des complexes demande des conditions sévères de pression et de température pour la précipitation par l'hydrogène.

La présente invention est un procédé d'hydrométallurgie qui met en œuvre une solution aqueuse contenant des sels carboxylates et/ou de carbonates d'amines et/ou d'ammonium, neutres et stables thermiquement en solution, sélectionnés en fonction de leur force complexante par rapport au métal ou aux métaux à récupérer. Ils sont peu volatils par entraînement par les courants gazeux et présentent une affinité faible ou nulle avec la gangue, qu'elle soit acide ou basique. Ces sels forment une série homologue de sels de formule générique $R-CO_2 :HN-R'$, l'amine pouvant être primaire, secondaire ou tertiaire.

Le carbonate d'ammoniaque, premier élément de cette série homologue de réactifs, est exclu du domaine d'application de la présente invention, ce produit étant instable thermiquement, décomposable par les courants gazeux et donnant une solution avec un pH élevé.

La solution de carboxylates se caractérise par un pH modéré, de l'ordre de pH 7. Sa faible acidité et sa faible basicité font que son comportement est neutre vis-à-vis des gangues basiques ou acides. Elle est aussi peu agressive par rapport à certains matériaux, en particulier le béton et dans ce cas elle élimine le recours à des revêtements antiacides. Son effet tampon par rapport aux bases et aux acides permet l'absorption de quantités importantes de gaz acides pour la précipitation des métaux dissous.

La présente invention consiste en un procédé d'hydrométallurgie comprenant deux étapes principales, une lixiviation suivie d'une précipitation, la solution étant recyclée moyennant l'ajustement de son pouvoir solvant. De nombreux paramètres opératoires permettent l'optimisation de la mise en œuvre du procédé en fonction de la nature de la matière première traitée, des conditions économiques du site et de la forme chimique du métal ou des métaux récupérés.

1. Lixiviation

La mise en solution est une réaction de formation de complexes entre les composants des réactifs de la solution et le métal (ou les métaux) contenu dans la phase solide. C'est une

réaction lente limitée par la diffusion des réactifs dans le solide et des produits de la réaction dans la solution.

Pratiquement, elle dépend de la granulométrie du solide, de la concentration de la solution, de la température, du temps de contact et de la puissance de l'agitation.

Le ou les métaux objets du traitement sont éventuellement amenés aux degrés d'oxydation appropriés, notamment par l'injection d'air ou d'oxygène pour la dissolution des métaux sous forme métallique ou d'oxydes inférieurs réfractaires et dans ce cas la lixiviation dépend de la teneur en oxygène dissout et /ou de la pression.

Conformément aux pratiques du génie chimique et de l'hydrométallurgie, la lixiviation peut être conduite dans un réacteur unique ou dans un dispositif de réacteurs multi-étagés pour un épuisement rationnel de la matière première et un enrichissement rationnel de la solution.

Le réacteur (ou les réacteurs), leurs équipements et leur instrumentation sont ceux utilisés usuellement en hydrométallurgie ou en génie chimique pour les contacts solide-liquide et, éventuellement, solide-liquide-gaz.

2. Précipitation.

La solution riche issue de l'étape de lixiviation (lixiviat) se prête aux techniques classiques de récupération des métaux telles que l'extraction aux solvants, l'électrolyse, la précipitation par l'hydrogène ou le sulfure d'hydrogène et la cémentation.

La solution riche, ayant un pH modéré (de l'ordre de 7) et contenant des complexes des métaux peu stables, permet de mettre en œuvre des méthodes de précipitation plus spécifiques au procédé objet de la présente invention.

a) précipitation par le gaz carbonique :

Dans le présent procédé, la dissolution des carbonates des métaux par formation des complexes dans des conditions proches de l'équilibre obéit à la « loi d'action de masse ». De ce fait, l'injection de gaz carbonique sous pression modérée déplace l'équilibre vers la

formation et la précipitation des carbonates neutres ou des carbonates basiques du métal (des métaux) du lixiviat.

b) précipitation par l'anhydride sulfureux :

L'anhydride sulfureux est soluble dans la solution utilisée dans le présent procédé et détruit les complexes de lixiviation par formation, selon les conditions opératoires, de sulfites insolubles, d'oxydes inférieurs insolubles et/ou de sels mixtes combinant oxydes, sulfites et/ou sulfates.

Dans le cas d'une précipitation par le gaz carbonique ou l'anhydride sulfureux, le précipité peut être calciné et le gaz récupéré peut être recyclé pour une nouvelle précipitation.

3. Recyclage de la solution pauvre

L'étape de précipitation régénère une solution pauvre en métaux qui est recyclée à l'étape de lixiviation. Le pouvoir de dissolution de cette solution peut être ajusté, quand il y a lieu, par l'élimination de l'excédent de réactifs utilisés dans l'étape de précipitation. Une ventilation est suffisante après une précipitation par le gaz carbonique et un excédent d'anhydride sulfureux s'élimine par contact avec du sable calcaire, du calcaire broyé ou de la chaux.

Une autre possibilité d'augmenter le pouvoir lixiviant de la solution recyclée est de limiter le taux de précipitation, réduisant ainsi l'excédent de réactifs de précipitation.

4. Optimisation du procédé

Le dimensionnement d'une installation de lixiviation et de précipitation mettant en œuvre la présente invention dépend de plusieurs paramètres qui font de la présente invention un procédé flexible (*versatile*), adaptable à différentes conditions économiques du site de l'unité industrielle.

Les essais de laboratoire permettent notamment de sélectionner les carboxylates et/ou carbonates d'amines et/ou d'ammonium les plus adaptés à la matière première, les besoins en énergie de concassage et de broyage, la concentration de la solution de lixiviation, la

puissance de l'agitation, la température et le temps de lixiviation, le taux d'injection d'air ou d'oxygène, la sélection d'un gaz de précipitation (CO₂, SO₂, H₂, ou H₂S) ou toute autre méthode de récupération (cimentation, extraction aux solvants, électrolyse), la température de calcination, etc., et ceci dans l'objectif d'optimiser les contraintes économiques de la mise en œuvre du procédé.

5. Exemple : cas des minerais oxydés de cuivre

Les minerais oxydés de cuivre sont le résultat de la dégradation naturelle (altération) plus ou moins prononcée des gisements sulfurés. Ils contiennent principalement de la malachite, de l'azurite et de la cuprite, accompagnées des métaux associés tels que le fer et les métaux précieux.

L'un des carboxylates retenus au titre de la présente invention pour le traitement du cuivre est l'acétate d'ammonium.

Dans le cas d'un minerai très altéré, composé essentiellement de malachite dans une gangue ferrugineuse et carbonatée très poreuse, la lixiviation est rapide dès la température ambiante avec dégagement de gaz carbonique, sans concassage ni broyage. Elle est accélérée dès que la température augmente, par exemple sous l'effet du soleil.

Un minerai moins altéré, mixte (malachite, azurite, cuprite), dans une gangue silico-magnésienne peu perméable nécessite concassage et broyage. La dissolution lente du cuivre est accélérée par l'élévation de la température, sans atteindre l'ébullition. L'azurite est plus difficile à traiter que la malachite, l'extraction de la cuprite et l'argent est améliorée par l'injection d'air ou d'oxygène.

Dans le cas d'un minerai mixte d'oxydes et de sulfures qui sont normalement difficiles à flotter, la lixiviation directe du minerai ou d'un concentré de flottation *bulk* par le présent procédé permet de séparer les oxydes qui sont mis en solution des oxydes, des sulfures qui restent dans le résidu de lixiviation et sont complètement libérés de la gangue et peuvent ainsi être traités ultérieurement de manière aisées par flottation, gravimétrie et autres méthodes d'enrichissement.

Le lixiviat mis en contact direct avec l'anhydride sulfureux donne lieu rapidement à un précipité de composés de cuivre dont la composition dépend de plusieurs paramètres (température, débit de gaz, concentrations en acétate et métal, agitation, etc.), les combinaisons d'oxydes du cuivre (cuivreux, cuivrique) et d'oxydes de soufre (sulfites, sulfates) étant complexes et diverses.

L'argent et l'or accompagnant le cuivre est récupéré à l'étape de précipitation, une précipitation fractionnée, notamment en recontactant le précipité avec la solution riche issue de la lixiviation, permettant d'enrichir la teneur du précipiter en métaux précieux.

L'absorption rapide de grande quantité d'anhydride sulfureux par la solution d'acétate d'ammonium est une variante: en plus de la quantité de solution de carboxylates utilisée dans le cycle lixiviation-précipitation comme décrit précédemment, une autre quantité de la solution est utilisée dans une boucle absorption-précipitation. La solution issue de la colonne d'absorption permet une utilisation aisée de l'anhydride sulfureux en réduisant les risques liés à la manutention de ce gaz. Elle réagit rapidement avec le lixiviat, le réglage des débits du mélange permet le contrôle de la quantité de métaux à précipiter.

Avant le recyclage de la solution pauvre vers une nouvelle étape de lixiviation, son pouvoir complexant est ajusté par l'appoint d'acétate compensant les pertes en réactif et, quand nécessaire, par passage sur un filtre de sable calcaire ou par addition de chaux, afin de réduire les ions sulfites et les sulfates en excès.

Le précipité, lavé et séché, est calciné à une température variant entre 200°C et 600°C, suivant la nature chimique du précipité et le gaz récupéré (gaz carbonique ou anhydride sulfureux) est recyclé vers l'étape de précipitation.



REVENDEICATIONS

1. Procédé d'hydrométallurgie de valorisation de métaux contenus dans les minerais oxydés, leurs concentrés, les cendres de grillage des sulfures et les métaux de récupération consistant en la mise en œuvre d'une solution de carboxylates et/ou de carbonates d'amines et/ou d'ammonium pour la lixiviation et la précipitation de sels de ces métaux.
2. Procédé caractérisé en ce que le ou les métaux extrait(s) par la dite solution peuvent être les métaux de transition de la classification périodique des éléments chimiques, notamment le cuivre, le nickel, le zinc, le cadmium, le chrome, le cobalt, l'argent, l'or, le manganèse, les métaux étant sous forme d'oxydes, de carbonates, de silicates ou sels d'autres acides faibles.
3. Procédé caractérisé en ce que les carboxylates et/ou carbonates de la dite solution sont sélectionnés en fonction de leur pouvoir complexant vis-à-vis des métaux objets de la valorisation, les métaux étant amenés éventuellement au degré d'oxydation adapté, notamment par injection d'air ou d'oxygène .
4. Procédé caractérisé par la possibilité de précipiter les métaux, leurs hydroxydes ou leurs sels à partir de la dite solution, sans altération notable du pouvoir lixiviant de la solution recyclée, par l'oxyde de carbone, l'anhydride sulfureux, l'hydrogène sous pression, l'hydrogène sulfuré ou par d'autres méthodes de récupération telles que la cémentation, l'électrolyse ou l'extraction aux solvants.
5. Procédé caractérisé en ce que la solution de lixiviation, de pH neutre ou faiblement acide ou faiblement basique est, inerte par rapport aux gangues acides ou basiques et par rapport au béton et d'autres matériaux de fabrication des équipements.
6. Procédé suivant les revendications précédentes consistant notamment en la valorisation des minerais oxydés de cuivre, des cendres de grillage des sulfures ou du cuivre de récupération par la lixiviation à l'acétate d'ammonium et la récupération du cuivre et des métaux associés notamment par la précipitation par l'hydrogène, le gaz carbonique, le gaz sulfureux. 1