



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

[M] 1995 IVANAJ, S.

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

par

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Silvester IVANAJ

Ingénieur diplômé en Métallurgie Extractive

**Rôle de l'électrochimie au cours de la dissolution sélective
des minerais et/ou des concentrés de chalcoppyrite**

Soutenue publiquement le 05 Juillet 1995, devant la Commission d'Examen :

Jury : Président	M. Lacoste	G.	Prof.	I.N.P. de Toulouse
Directeur	M. Gaballah	I.	C.R.	C.N.R.S.
Rapporteurs	M. Bessiere	J.	Prof.	Université de Nancy I
	M. Ghali	E.	Prof.	Université Laval
	M. Schiffrin	D.	Prof.	Université de Liverpool
Examineurs	M. Dubessy	J.	D.R.	C.R.E.G.U.
	M. Gillet	G.	M.C.	INPL - ENSG - LEM

A mes chers parents

AVANT PROPOS

Le présent travail a été réalisé au sein de l'équipe de Génie des Procédés pour l'Environnement 'GPE' du Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) associé au CNRS (URA 235) et à l'École Nationale Supérieure de Géologie (ENSG) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL). Je tiens à remercier Messieurs les Professeurs P. Blazy, ancien Directeur du CRVM et J. Cases, Directeur du L.E.M., pour leur accueil chaleureux et leur soutien moral.

J'adresse mes remerciements au gouvernement Albanais et au gouvernement Français pour le soutien financier qu'ils m'ont apporté durant la période 1990 à 1991.

Je remercie Monsieur I. Gaballah, Chargé de Recherche au CNRS et responsable de l'Équipe de Génie de Procédés pour l'Environnement, de m'avoir accueilli au sein de son équipe, pour avoir encadré et orienté ce travail et pour son soutien matériel. Outre sa disponibilité, il a su me transmettre une partie de ses connaissances au cours de nombreuses discussions que nous avons eues.

J'exprime ma gratitude profonde à Monsieur le Professeur G. Lacoste, Directeur du Laboratoire du Génie Électrochimique et Énergétique des Réacteurs, de l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Génie Chimique (ENSGIC), Institut Nationale Polytechnique de Toulouse (INPT), pour son accueil sympathique lors de mon stage dans son laboratoire, pour sa collaboration, ses conseils pertinents, et pour le grand honneur qu'il m'a fait en assurant la présidence du jury.

Je tiens également à exprimer à Monsieur le Professeur D. Schiffrin, "*Bruner Professor of Physical Chemistry*", Université de Liverpool, Angleterre, ma profonde reconnaissance, pour sa collaboration, ses conseils et pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je voudrais ensuite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur E. Ghali, Directeur de "*Department of Mining & Metallurgy*", Université Laval, Canada, pour sa disponibilité, ses conseils et pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J. Bessière, Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement. (L.C.P.E.), CNRS, Nancy d'une part pour m'avoir enseigné une partie de ses connaissances en électrochimie et d'autre part pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à la DG-XIII et DG-XII dans la personne de Monsieur A. Adjemian, Officier Scientifique à la UE (DG - XII) pour ses conseils et pour son amabilité.

Je remercie particulièrement Monsieur J. Dubessy, Directeur de Recherche, Centre de Recherche sur les Matières Premières Minérales et Énergétiques, CNRS, pour son aide et ses conseils concernant la Spectroscopie Raman et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance va également à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche. Je voudrais citer entre autres :

Mon ami d'Université, mon collègue et mon compatriote N. Kanari, pour son aide, ses conseils, ses encouragements tout au long de ce travail.

Dr. Maurice Djona et Mlle C. Tanchel qui se sont consacrés avec beaucoup d'attention à la correction de ce mémoire.

Mes collègues et amis, A. Bonazebi, D. Goy, E. Allain, J. Cugurno, N. Menad et N. Mirghaffari.

Messieurs J. F. Delon, G. Gillet, R. Houot, R. Joussemet, M. Kongolo, F. Marion, J. Mielczarski, J. L. Pineau et F. Villieras S. Yang pour leurs aides et bons conseils.

Messieurs J. M. Jardin, J. Marquez et S. Paquin et tout le personnel de l'atelier pour les nombreux services rendus.

Messieurs A. Kohler, J. M. Claude et Mlle J. Joffrain du Service Commun d'Analyses de l'Université de Nancy I pour les analyses au MEB.

Messieurs F. Lhote et M. Arnold du Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique (CRPG) pour les analyses radiocristallographiques et la Microscopie Optique, respectivement.

Que Messieurs L. Sandrin et R. Lehmann du Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique (CRPG), Laboratoire des Lames Minces soit également remerciés pour la préparation des pastilles utilisées au cours de ce travail.

Enfin, je ne pourrais conclure sans remercier mon épouse Véra qui m'a apporté un soutien et une aide sans faille qui m'ont permis de franchir les moments difficiles.

Résumé

Les schémas actuels de traitement des minerais et des concentrés de chalcopirite aboutissent à la formation de SO_2 dont le rejet partiel ou complet dans l'atmosphère pose des problèmes pour l'environnement. Suite aux nouvelles réglementations sur l'environnement et à la pression de l'opinion publique, de nombreuses recherches se poursuivent afin de trouver d'autres alternatives qui auraient l'avantage de produire le soufre élémentaire. Dans ce contexte, cette étude porte sur la dissolution électrochimique sélective de la chalcopirite à partir d'un minerai naturel et d'un concentré de flottation.

Différents types de réacteurs électrochimiques et notamment un réacteur à Électrode Poreuse, Percolée et Pulsée 'E3P', une cellule à diaphragme poreux et une cellule à membrane échangeuse d'ions ont été testés. Le premier a été destiné au traitement du minerai de chalcopirite alors que les deux autres au traitement du concentré. Des techniques de caractérisation physico-chimique telles que la DRX, le MEB, la Microscopie Optique, la Spectroscopie Raman, l'Analyse chimique, etc., ont été utilisées pour caractériser les échantillons initiaux et les produits des réactions chimiques et/ou électrochimiques.

Les spectres Raman des sulfures de cuivre et du fer (CuS et Cu_2S , CuFeS_2 , FeS_2) ainsi que le soufre élémentaire ont été établis. L'étude de la dissolution électrochimique de la chalcopirite à l'aide de la spectroscopie Raman et la microscopie optique '*in - situ*' a révélé la formation successive de plusieurs phases intermédiaires entre CuS et Cu_2S . La DRX et le MEB ont confirmé ce résultat. Cependant, la composition exacte de certaines intermédiaires n'a pas été déterminée.

L'oxydation du minerai dans le réacteur 'E3P' permet une dissolution préférentielle du fer tandis que la réduction favorise la solubilisation du cuivre. Cependant, dans les deux cas, la cinétique de réaction est lente et le rendement faradique est faible.

L'utilisation de la cellule à diaphragme poreux n'a pas sensiblement amélioré les résultats de l'oxydation. Dans les meilleures conditions expérimentales le taux d'extraction de cuivre ne dépasse pas 25 %. La réduction du concentré conduit à la conversion quasi-totale de la chalcopirite, alors que la pyrite semble ne pas être attaquée.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant la cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions. La dissolution de la chalcopirite est essentiellement réalisée par les ions ferriques et cuivriques générés électrochimiquement '*in-situ*'. Un taux d'extraction du cuivre atteignant 98 % a été obtenu. Dans les conditions optimales, les rendements faradiques sont proches de 100 %. La chalcopirite est dissoute sélectivement et la majorité du soufre est obtenue sous forme élémentaire. Un nouveau schéma destiné au traitement des concentrés de chalcopirite est proposé.

Introduction

Le cuivre est utilisé dans de très nombreuses industries, en raison d'un large ensemble de propriétés, comme la conductivité électrique et thermique, la ductilité, l'aptitude à recevoir des revêtements divers, etc. Par ailleurs, de nouvelles perspectives apparaissent dans des secteurs à haute technologie : électronique, alliages à mémoire de forme, etc. En 1992, la consommation mondiale de cuivre raffiné s'élevait à environ 11 Mt.

Environ 80 % de la production totale de cuivre est assurée par des méthodes pyrométallurgiques qui sont basées sur la fusion oxydante des minerais et des concentrés sulfurés. Au cours de ce type de traitement, le soufre contenu dans les minerais et les concentrés s'oxyde sous forme de SO_2 . Une partie de SO_2 est soumise à l'oxydation catalytique qui permet sa conversion en acide sulfurique. Cependant, la fabrication de l'acide sulfurique n'est pas économique soit à cause de la concentration des gaz soit à cause des coûts de transport et/ou de stockage. De nouveaux procédés de fusion des sulfures ont été développés (par exemple OUTOKUMPU, Noranda, Mitsubishi, INCO, etc.), fondés sur la fusion accélérée en milieu oxydant. Ces méthodes donnent des gaz riches en SO_2 ce qui favorise la fabrication de l'acide sulfurique. Elles diminuent considérablement la quantité de SO_2 rejeté par rapport aux procédés classiques. Cependant, ces méthodes n'éliminent pas complètement l'émission de SO_2 . Ceci est dû aux fuites secondaires qui varient entre 5 - 8 % du soufre contenu dans le concentré de départ.

Un autre facteur important à considérer est l'épuisement des minerais riches en cuivre. En effet, une des plus grandes mines de cuivre (Chuquicamata, Chili) a fini l'exploitation de minerais sous forme de Cu_2S et CuS et se prépare à l'exploiter la CuFeS_2 , ce qui va contribuer à l'augmentation de l'émission du SO_2 pour la même quantité du cuivre extrait.

D'après les données de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE), 1993, la concentration de SO_2 dans les villes varie d'environ quelques dizaines à quelques centaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air. Une partie importante ($\approx 40\%$) de ce gaz provient essentiellement de l'industrie d'extraction des métaux non - ferreux. Une telle concentration affecte directement et indirectement la santé de la population.

Face à la demande accrue de cuivre, aux nouvelles réglementations gouvernementales sur l'environnement et à la pression de l'opinion publique, il semble important de trouver de nouveaux procédés qui auraient l'avantage de produire le soufre élémentaire. De plus, les méthodes hydrométallurgiques sont mal adaptées pour le traitement des concentrés pauvres et/ou complexes.

C'est à cause de ces problèmes, que depuis plusieurs années, des chercheurs ont étudié de nouvelles alternatives pour le traitement des minerais et des concentrés sulfurés. L'hydrométal-

lurgie ou/et l'électrochimie en milieu chloruré semblent constituer un bon axe de recherche. Cependant, les recherches intensives faites dans ces domaines au cours des dernières décennies n'ont pas pu franchir le stade du pilote.

Un intérêt considérable a été porté depuis quelques années à l'étude des réacteurs électrochimiques à lit granulaire. Ces réacteurs, caractérisés par de grandes surfaces par unité de volume, ont l'avantage d'avoir des vitesses de transfert de matière et d'énergie assez élevées par rapport à celle des réacteurs électrochimiques classiques. Un nouveau type de réacteur à lit granulaire, appelée **Électrode Poreuse, Percolée et Pulsée 'E3P'**, a été développé par le Laboratoire de Génie Electrochimique et Énergétique des Réacteurs (ENSGIC, Toulouse). Des résultats satisfaisants ont été obtenus avec ce réacteur au cours de la récupération de certains métaux lourds (Cu, Zn, Ni, Ag, etc.) à partir des solutions diluées voire très diluées. Il semble intéressant de tester la possibilité de la dissolution des minerais de chalcopirite en remplaçant les particules de charbon par celles des minerais. Par ailleurs, le progrès dans le domaine de la fabrication des membranes sélectives échangeuses d'ions ouvre de nouvelles perspectives et favorise l'application de l'électro- et hydrométallurgie pour le traitement des minerais et des concentrés sulfurés de cuivre.

L'objectif de ce travail a été d'étudier la possibilité de la dissolution sélective des minerais et des concentrés de chalcopirite par voie électrochimique. Pour cela, trois types de réacteurs électrochimiques ont été utilisés et notamment :

- * un réacteur à électrode pulsée percolée et poreuse,
- * une cellule à diaphragme poreux,
- * une cellule à membrane échangeuse d'ions.

Le premier a été utilisé au traitement des minerais sulfurés de chalcopirite, alors que les deux autres ont été destinés au traitement des concentrés de chalcopirite.

Il faut souligner que les résultats présentés dans ce mémoire concernent essentiellement le travail réalisé par l'équipe de Génie de Procédé pour l'Environnement 'GPE'.

Ce mémoire comporte neuf chapitres. Il débute par l'examen de la situation du marché du cuivre : les sources, les réserves, la consommation, les principales applications, les méthodes classiques d'extraction, etc.

Dans le deuxième chapitre, on a présenté une analyse détaillée des travaux faits sur la dissolution électrochimique des différents sulfures et sur la cinétique de la lixiviation de la chalcopirite par le chlorure ferrique (FeCl_3) et cuivrique (CuCl_2). Ce chapitre décrit sommairement les plus importants procédés électro- et hydrométallurgiques en milieu chloruré développés dans les 25 dernières années.

Le chapitre III décrit les différents montages expérimentaux et les techniques analytiques utilisés au cours de ce travail. Alors que le quatrième chapitre est consacré à la détermination des

caractéristiques physico - chimiques des échantillons utilisés au cours de ce travail par différentes techniques.

Le cinquième chapitre présente une étude sur les processus électrochimiques ayant lieu au cours de la dissolution électrochimique des pastilles de chalcopryrite et de pyrite dans un milieu chlorhydrique. Les changements de la surface ont été étudiés '*in - situ*' en fonction du potentiel appliqué par la Spectroscopie Raman, la Microscopie Optique et la Voltamétrie Cyclique. D'autres techniques telles que la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ont aussi été utilisées en parallèle.

Les résultats obtenus au cours du traitement électrochimique d'un minéral de CuFeS_2 dans le réacteur 'E3P' aussi bien que les problèmes liés à l'utilisation de ce réacteur sont présentés dans le sixième chapitre.

Le septième chapitre porte sur l'oxydation et la réduction électrochimiques du concentré de chalcopryrite dans la cellule dont les compartiments sont séparés par un diaphragme poreux.

Le huitième chapitre fournit les résultats obtenus au cours de l'oxydation du concentré de chalcopryrite dans la cellule à membrane échangeuse d'ions. L'essentiel de ce chapitre est consacré à l'étude du mécanisme de dissolution du concentré et l'influence des différents paramètres sur l'extraction du cuivre. Enfin, les conclusions générales et les perspectives d'avenir sont abordées dans le chapitre IX.

Le financement de ce travail a été assuré par l'Union Européenne (UE) dans le cadre du contrat N° MA2M - CT90 - 0008. En collaboration avec trois autres partenaires :

- * le Laboratoire de Génie Électrochimique et Énergétique des Réacteurs (ENSGIC, Toulouse),
- * l'Université de Liverpool (Angleterre),
- * la société MARTINEAU S. A. (Toulouse, France).

CHAPITRE I

Généralités

I. 1. Historique du cuivre :

Le cuivre est connu depuis des millénaires. La Bible, l'Illiade, les anciens livres persans ou chinois le mentionnent. Et nul ne saurait s'en étonner car la métallurgie du cuivre natif est fort simple. On voit, dans les musées consacrés à la préhistoire, quantité d'objets en cuivre ou en bronze. On en a découvert en Égypte, en Chaldée, en Assyrie, Phénicie et aussi en Amérique; certains remontent à plus de six mille ans (Pascal, 1957).

Le clarke du cuivre est de l'ordre de 55 ppm. L'écorce terrestre contient environ $3,8 \cdot 10^{14}$ tonnes de cuivre alors que le cuivre accumulé dans les gîtes est d'environ $3,4 \cdot 10^8$ tonnes (Wedepohl, 1991). Il se trouve dans le soleil, ainsi que dans les aérolithes. Ce métal se trouve disséminé dans les roches primitives et dans les alluvions qui proviennent de leur désagrégation. Des traces de cuivre ont été signalées aussi dans les plantes et dans les organismes animaux, par exemple dans le sang des crustacés; il joue le rôle du fer de l'hémoglobine (Pascal, 1957).

I. 2. Les sources de cuivre :

Les principaux gîtes de cuivre sont classés dans le Tableau I.1. Du point de vue géographique, la ceinture du Pacifique, depuis l'archipel des Philippines jusqu'à la Cordillère des Andes et des Rocheuses en passant par l'île de Bougainville renferme un extraordinaire ensemble de gisements porphyriques, tandis que la ceinture de cuivre zaïro-zambien abrite un ensemble sédimentaire extrêmement important. Ces deux vastes zones géographiques produisent la majeure partie du cuivre du monde occidental.

Tableau I. 1 : Classification et localisation des gisements de cuivre (Thiriart et al., 1981).

N°	Gîtes	Localisation
1	Gîtes à dominante stratiforme, sans relation visible avec des plutons.	Copperbelt (Zambie) Shaba (Zaire) Mansfeld (Allemagne)
2	Gîtes associés à des plutons granitiques	Butte (Montana) Cuivre porphyre (Chili) Arizona et Bingham (États-Unis) (Cornouailles)
3	Gîtes associés à des roches volcaniques et subvolcaniques	Huelva (Espagne) El Teniente (Chili)
4	Gîtes associés à des roches basiques	Sudbury (Canada)
5	Gîtes volcano - sédimentaires	Neves Corvo (Portugal)

Les principaux minéraux de cuivre peuvent être classés en deux groupes :

1. Minerais oxydés et mixtes : ils constituent le plus souvent les niveaux supérieurs de gîtes qui, en profondeur, sont entièrement sulfurés avec une minéralisation de *chalcopyrite*. Lorsque l'altération subie par des couches supérieures a été intense, le gîte peut être entièrement oxydé avec une gangue siliceuse presque dépourvue de minéraux basiques (cas observés dans certaines mines du Zaïre, de la Zambie et du Chili). La minéralisation est alors principalement de la *malachite*, accompagnée de *pseudo-*

malachite, d'azurite, de cuprite, de chrysocolle et d'autres minéraux de moindre importance. Très souvent, l'altération a laissé une certaine quantité de minéraux sulfurés qui sont alors principalement des sulfures secondaires tels que la *chalcosine* et la *covellite*. La gangue a alors un caractère nettement plus basique. Dans certains minerais oxydés et mixtes on constate la présence d'autres métaux tels que le cobalt, l'or et l'argent.

Tableau I. 2 : Les principaux types de minerais et de minéraux de cuivre.

MINERAIS	Nom	Formule	Cu, %
Oxydés	Malachite	$\text{CuCO}_3 \text{ Cu}(\text{OH})_2$	57,4
	Pseudo-malachite	$\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_3 \text{ 3 Cu}(\text{OH})_2$	56,6
	Azurite	$2 \text{ CuCO}_3 \text{ Cu}(\text{OH})_2$	55,3
	Cuprite	Cu_2O	88,8
	Chrysocolle	$\text{CuO SiO}_2 \text{ 2 H}_2\text{O}$	36,1
Sulfurés	Chalcopyrite	CuFeS_2	34,5
	Bornite	Cu_5FeS_4	63,3
	Chalcosine	Cu_2S	79,8
	Covellite	CuS	66,4
	Tétrahédrite	$3 \text{ Cu}_2\text{S Sb}_2\text{S}_3$	46,7
	Enargite	$3 \text{ Cu}_2\text{S As}_2\text{S}_5$	48,3

2. Minerais sulfurés : ils constituent la principale source de cuivre. Leur minéralisation est constituée principalement de *chalcopyrite* et de *bornite* accompagnées, en quantité plus faible, de *chalcosine*, de *covellite* et parfois de minéraux complexes de cuivre et de fer associés à l'arsenic et à l'antimoine tels que la *tétrahédrite* et l'*énargite*. Dans de très nombreux minerais sulfurés, on constate la présence de faibles quantités de *molybdénite* (généralement moins de 0,08 %), d'argent (teneurs très variables) et d'or (le plus souvent au-dessous de 0,5 g/tonne).

Il existe des minerais sulfurés complexes Cu - Pb - Zn et Cu - Ni, où le rapport Cu sur les autres métaux utiles est fréquemment très inférieur à l'unité. Ces minerais sont généralement accompagnés de quantités variables de métaux précieux : Ag, Au et parfois platinoïdes.

I. 3. Production de cuivre :

La figure I. 1 montre la production minière et la consommation annuelle de cuivre raffiné à l'échelle mondiale pour la période 1960 - 1992. Il faut souligner que le recyclage du cuivre devient de plus en plus important. Par exemple, 24 % du cuivre consommé en 1991 aux États Unis provenait du scrap (*D'après Mineral Commodity Summaries, 1991*). En France l'évolution du taux de recyclage du cuivre par rapport à la consommation est présentée dans le tableau I. 3 (*d'après Blazy, 1995*). Il faut souligner que le taux de recyclage semble être sensible au cours du cuivre.

Tableau I. 3 : Taux de recyclage du cuivre dans le monde et en France pour la période 1980 - 1992.

Taux de recyclage *	Années							
	1980	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
(%)								
Monde	22	21	21	22	23	19	18	21
France	28	28	35	24	24	31	24	26

* il s'agit de la quantité de métal recyclé par rapport à la consommation totale de métal.

Géographiquement, les grandes zones de consommation du cuivre sont l'Amérique du Nord, l'UE et le Japon. Ils consomment près de deux tiers de la production mondiale. Si l'on ajoute la consommation de l'ex-URSS on peut dire que 90 % de la production mondiale est consommée dans l'ensemble du monde industrialisé.

La figure I.2 montre le bilan mondial par zone géopolitique en 1992. Les réserves mondiales de cuivre sont estimées à 310 Mt (d'après Matières Premières Minérales, 1994).

D'après le tableau I.4, la production du minerai de cuivre est concentrée dans un petit nombre de pays; 75 % de la production mondiale en 1992 provient de 9 pays seulement : Chili, États - Unis, ex - URSS, Canada, Zambie, Australie, Pérou, Pologne et Chine (d'après Matières Premières Minérales, 1994).

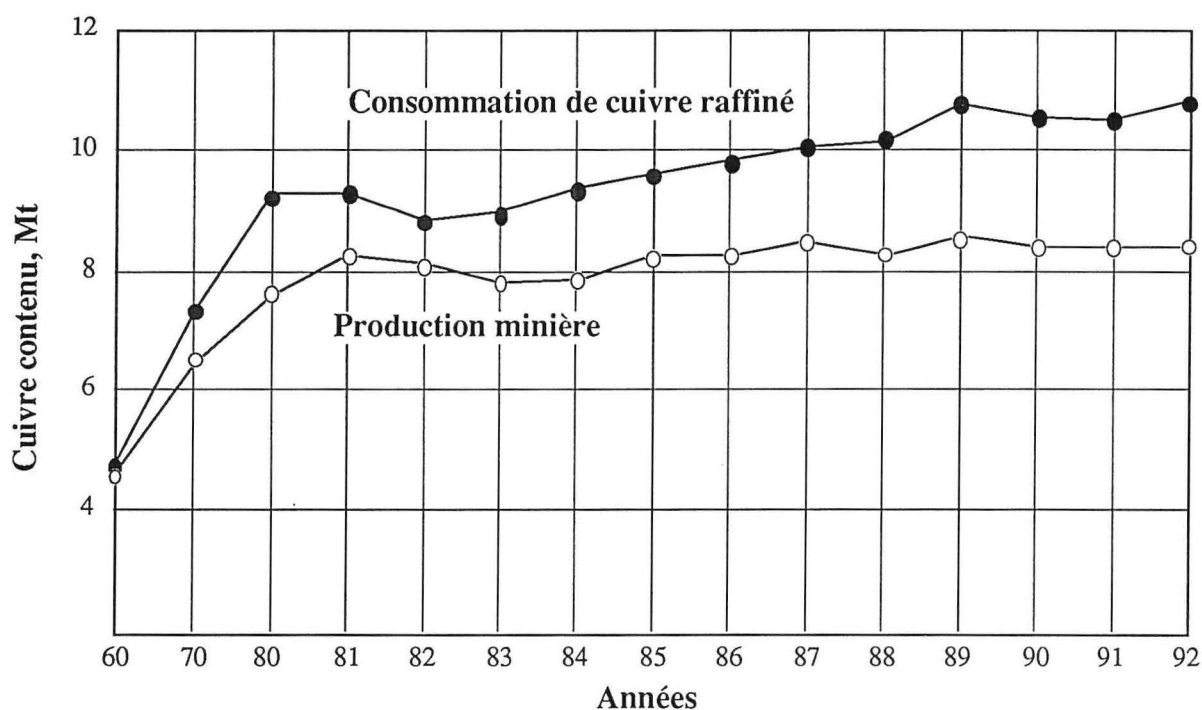
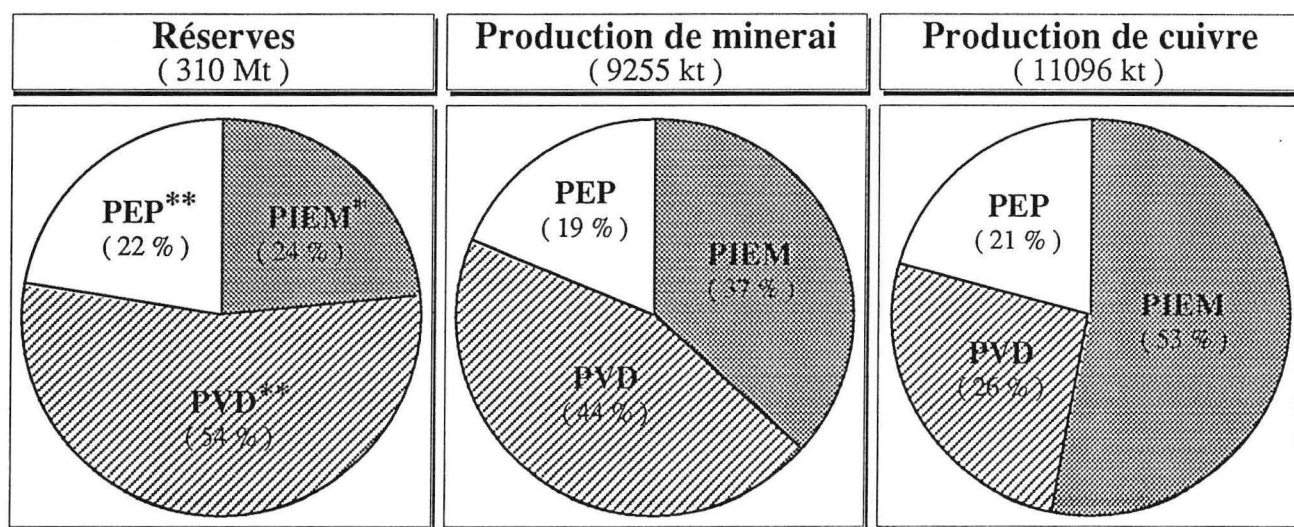


Figure I. 1 : La production minière et de la consommation de cuivre en échelle mondiale (Matières Premières Minérales, 1994)



* pays industriels à l'économie de marché ** pays en voie de développement *** pays à l'économie planifiée

Figure I. 2 : Bilan mondial par zone géopolitique en 92 (Matières Premières Minérales, 94).

I. 4. Le marché du cuivre :

Il existe deux grands marchés du cuivre, celui de Londres (London Metal Exchange ou L.M.E.) et celui de New York (New-York Commodity Exchange ou COMEX). Les prix des contrats sont fortement influencés par ces deux marchés. Actuellement, le cuivre HG (high grade = 99,9935 % Cu) utilisable en coulée continue, prend le pas sur le cuivre standard (99,9 % Cu).

Tableau I. 4. : Production du cuivre par zone géopolitique et par pays en 1991 et 1992.

PAYS	Production de minerais de cuivre			Production du cuivre raffiné		
	1991	1992		1991	1992	
	kt*	kt*	%	kt	kt	%
PIEM total	3285	3413	36,88	5558	5889	53,08
Etats - Unis	1631	1761	19,02	1995	2154	19,41
Canada	811	764	8,26	538	539	4,86
Australie	324	378	4,08	252	303	2,73
Afrique de Sud	193	198	2,14	127	120	1,08
<i>UE total</i>	169	160	1,73	1219	1242	11,19
<i>Portugal</i>	158	151	1,63	0	0	0,00
<i>Espagne</i>	10	10	0,11	190	179	1,61
<i>Allemagne</i>	0	0	0,00	522	582	5,24
<i>Belgique-Luxembourg</i>	0	0	0,00	298	306	2,76
Divers	157	153	1,65	1427	1531	13,80
PEP total	1777	1736	18,75	2295	2307	20,79
URSS.(ex-)	840	800	8,64	1120	1080	9,73
Pologne	341	332	3,59	379	387	3,49
Chine	295	309	3,34	560	622	5,61
Divers	301	295	3,19	237	218	1,96
PDV total	4039	4106	44,36	2838	2899	26,13
Chili	1814	1933	20,88	1228	1242	11,20
Zambie	423	433	4,67	395	472	4,25
Pérou	382	369	3,99	244	251	2,26
Indonésie	219	292	3,16	0	0	0,00
Mexique	293	291	3,14	159	191	1,72
Papouasie	205	193	2,09	0	0	0,00
Divers	703	595	6,43	811	743	6,70
TOTAL MONDIAL	9101	9255		10691	11096	100,00

* Cuivre contenu

L'évolution des cours moyens du cuivre HG sur le marché de Londres (L. M. E.) pour la période 80 - 92 est donnée par la figure I. 3. Une telle variation du prix du cuivre peut être expliquée par :

- 1.** les troubles politiques et la prise de contrôle par les gouvernements d'une importante partie de la production du cuivre (Chili, Pérou, Zaïre, Zambie),
- 2.** la mise en vente des stocks, suite à l'explosion de l'ex-URSS.

I. 5. Utilisation du cuivre :

Grâce à un large ensemble de propriétés comme la conductivité électrique et thermique, la ductilité, l'aptitude à recevoir des revêtements divers, le cuivre est utilisé dans de très nombreuses industries. En 1992, la consommation mondiale de cuivre raffiné s'élevait à environ 11 Mt.

Pendant longtemps, plus de la moitié de la consommation de cuivre a été destinée à la fabrication de fils et câbles électriques. Aujourd'hui ce secteur reste toujours le premier consommateur malgré la vive concurrence d'autres matériaux comme l'aluminium, les fibres de verre, les matières plastiques, ... Le deuxième secteur consommateur est le bâtiment, où des usages en toitures lui offrent de nouvelles opportunités. Quant aux secteurs de la mécanique et du transport, ils représentent une part croissante de la consommation du cuivre. Par ailleurs, de nouvelles perspectives apparaissent dans des secteurs à haute technologie : électronique, supraconducteurs à haute température, alliages à mémoire de forme, ... (Thiriart et al., 1981).

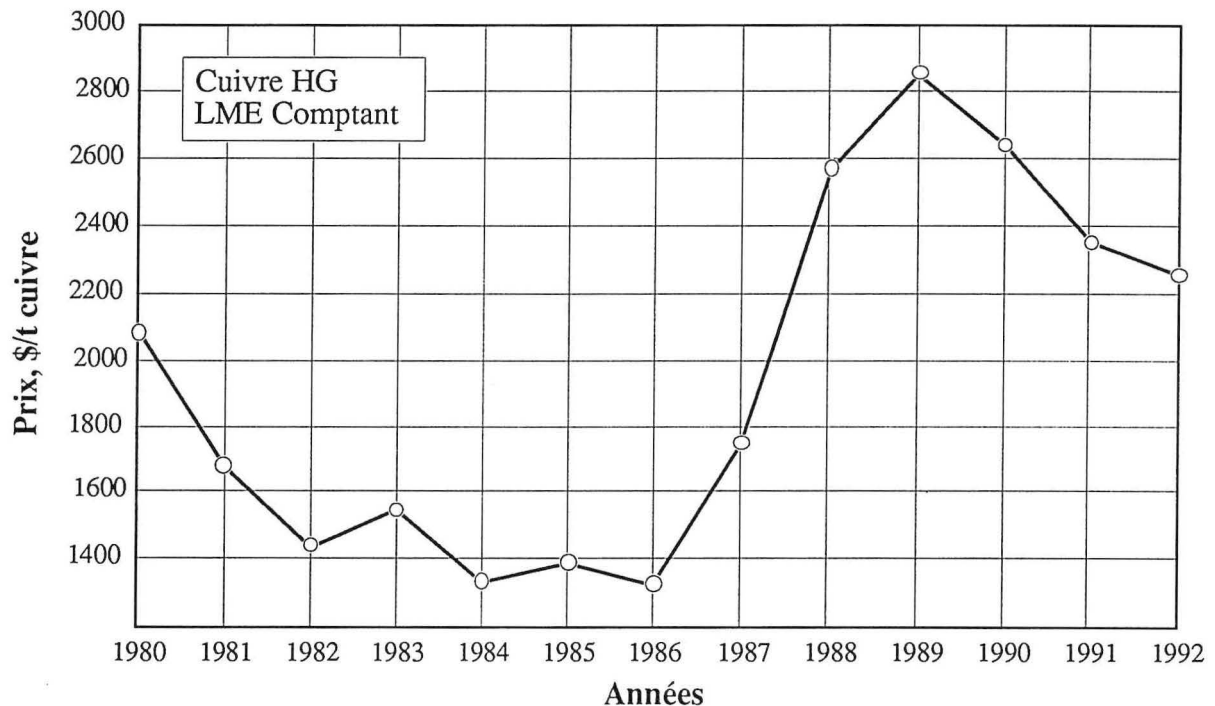


Figure I. 3 : Évolution du prix du cuivre entre 1980 et 1992 (Matières Premières Minérales, 1994).

La figure I.4 montre la répartition du cuivre en demi-produits livrés aux différentes industries et l'utilisation du cuivre pur.

I. 6. Méthodes classiques de traitement de minerais et concentrés de cuivre :

Deux méthodes essentielles sont utilisées dans la pratique, en vue de l'extraction du cuivre dans le monde :

- 1.** *la pyrométallurgie*, qui met en œuvre l'action des hautes températures. Les minerais et/ou les concentrés sulfurés de cuivre sont généralement traités par cette méthode.
- 2.** *l'hydrométallurgie*, qui combine l'attaque par acide sulfurique pour dissoudre le cuivre et l'électrolyse pour précipiter celui-ci à l'état métallique très pur. Cette méthode est utilisée pour le traitement des concentrés oxydés.

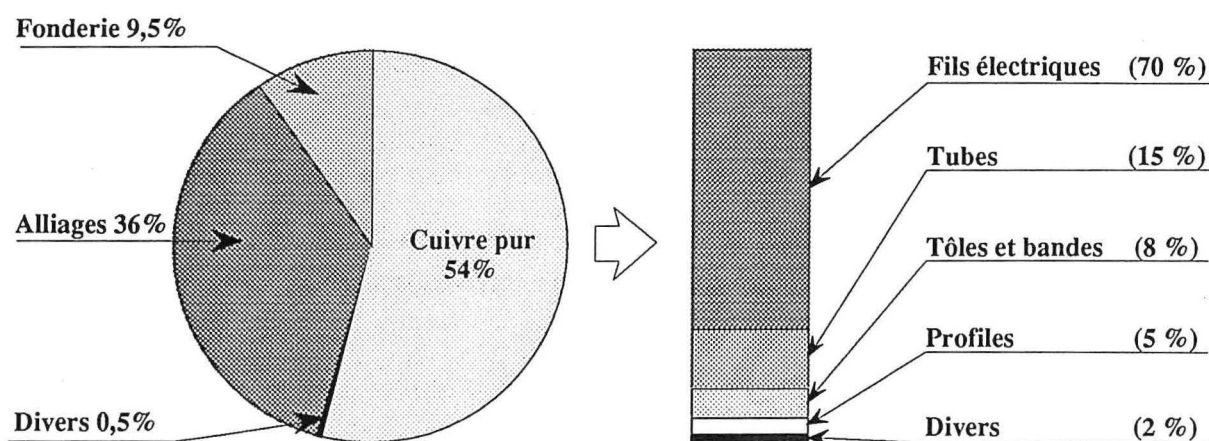


Figure I. 4 : Transformation en demi-produits livrés aux diverses industries.

I. 6. 1. Traitement pyrométallurgique :

Trois étapes fondamentales peuvent se rencontrer au cours des opérations de la métallurgie extractive du cuivre par voie pyrométallurgique :

1. Grillage : au cours de cette étape, la matière est soit laissée entièrement à l'état solide, soit fondue, mais juste suffisamment pour obtenir l'agglomération des grains. Généralement, les réactions qui se déroulent au cours du grillage sont suffisamment exothermiques pour maintenir le four de grillage à la température optimale. Dans tous les cas, le grillage génère du SO_2 , produit très toxique qui, par la suite, sera une source d'ennuis si on le rejette sans précautions dans l'atmosphère. Un moyen efficace pour en disposer consiste à s'en servir pour la fabrication d'acide sulfurique. Dans certains cas, on arrive à enrichir le courant gazeux en SO_2 (à un niveau suffisant pour permettre son traitement à l'usine d'acide sulfurique) en le réutilisant plusieurs fois. Le tableau I. 5 montre les types de grillage utilisés en pyrométallurgie du cuivre.

Tableau I. 5 : Les types de grillage utilisés en pyrométallurgie.

Type	Opérations	Objectifs
	Désulfuration partielle ou totale	Désulfurer les concentrés sulfurés contenant beaucoup de soufre
I	Grillage sulfatant	Rendre soluble le concentré sulfuré, en vue de son extraction ultérieure par hydrométallurgie
	Grillage épurant	Élimination de As, Sb et Bi.
II	Grillage agglomérant	L'agglomération des concentrés fins en gros morceaux pour permettre le passage du vent soufflé à travers la charge du four

2. Fusion : au cours de la fusion, tous les composants de la charge sont portés à une température suffisante pour passer à l'état liquide, soit au-delà de 1100 à 1200 °C. Au cours de ce traitement, deux phases liquides se séparent généralement : une *scorie* contenant des éléments de gangues et les oxydes à rejeter, et une *matte* dans laquelle le cuivre est combiné au soufre sous forme de Cu_2S accompagné d'une quantité plus au moins importante de FeS , ainsi que des sulfures de métaux secondaires, tels que le nickel, le cobalt, le plomb ou le zinc.

3. Conversion de la matte : cette opération est nécessaire pour l'obtention finale du cuivre métal sous forme non raffinée, ou blister. Il comporte deux phases : le soufflage pour

matte blanche ou soufflage scorifiant et le soufflage pour cuivre. Durant la première phase le fer restant est oxydé sélectivement en raison de la plus grande stabilité de son oxyde. L'oxyde de fer ainsi formé est scorifié en silicate par l'addition de fondant siliceux. Au cours de la deuxième phase, l'oxydation s'effectue exclusivement sur le soufre en laissant finalement le cuivre blister.

De nouveaux procédés de fusion ont été développés, fondés sur une fusion accélérée des concentrés sulfurés en milieu oxydant. Le dégagement de l'énergie latente produite par ces opérations entraîne un abaissement important de la consommation de combustible.

Les usines modernes d'extraction pyrométallurgique de cuivre enchaînent les différentes étapes des opérations que nous venons de citer en des systèmes de fusion aussi homogènes que possible tant du point de vue de l'écoulement des matières en cours de transformation, que de l'utilisation de l'énergie dégagée ou du traitement des gaz émis par les différentes sources à chaque étape. Certains procédés modernes y arrivent en réunissant en un seul four, tantôt grillage et fusion, tantôt fusion et partie au moins de la conversion (Thiriart et al., 1981). La figure I. 5 schématise les systèmes modernes de fusion appliqués à l'échelle industrielle.

Tous les procédés cités dans cette figure ont en commun le caractère très oxydant de la fusion. La concentration en SO_2 des gaz est particulièrement élevée, ce qui rend leur traitement dans une usine d'acide sulfurique suffisamment avantageux pour pouvoir être réalisé.

I. 6. 2. Traitement hydrométallurgique :

Les minerais oxydés sont généralement traités par cette méthode. Si le cuivre contenu dans les minerais se trouve à l'état de combinaisons faciles à dissoudre, sous l'action des réactifs à basse température, le problème de l'extraction peut se réduire à un lessivage du minerai par ces réactifs. Dans une seconde opération, on précipite le cuivre contenu dans les réactifs solubilisants.

Cette méthode est simple et bon marché, si les réactifs solubilisants sont peu coûteux et s'il ne s'en gaspille pas dans des réactions parasites, dans l'attaque de la gangue, par exemple. Le choix des réactifs sera donc fonction de la nature du minerai et de sa gangue.

La figure I. 6 montre un exemple d'usine hydrométallurgique avec liqueur sulfurique où les concentrés sulfurés sont d'abord soumis à un grillage sulfatant.

La métallurgie du cuivre par voie humide revêt moins d'importance que la pyrométallurgie, qui assure environ 80 % de la production totale. Cependant, la grande diversité des voies offertes par le traitement humide lui confère beaucoup d'intérêt, et la recherche dans ce domaine est forte active en raison de l'augmentation du coût de l'énergie et l'apparition des nouvelles réglementations sur la qualité de l'air.

I. 6. 3. Les avantages et les inconvénients de chaque méthode :

- 1.** Le dioxyde du soufre produit au cours du traitement pyrométallurgique des concentrés sulfurés de cuivre est, soit transformé en acide sulfurique soit émis directement dans l'atmosphère en causant ainsi des problèmes très graves pour l'environnement. Malgré la commercialisation des technologies modernes de fusion, le problème de l'émission du SO_2 n'est pas complètement résolu. L'utilisation de l'hydrométallurgie non seulement évite l'émission du SO_2 mais aussi rend possible la séparation des unités de production de cuivre de celles de production de l'acide sulfurique.

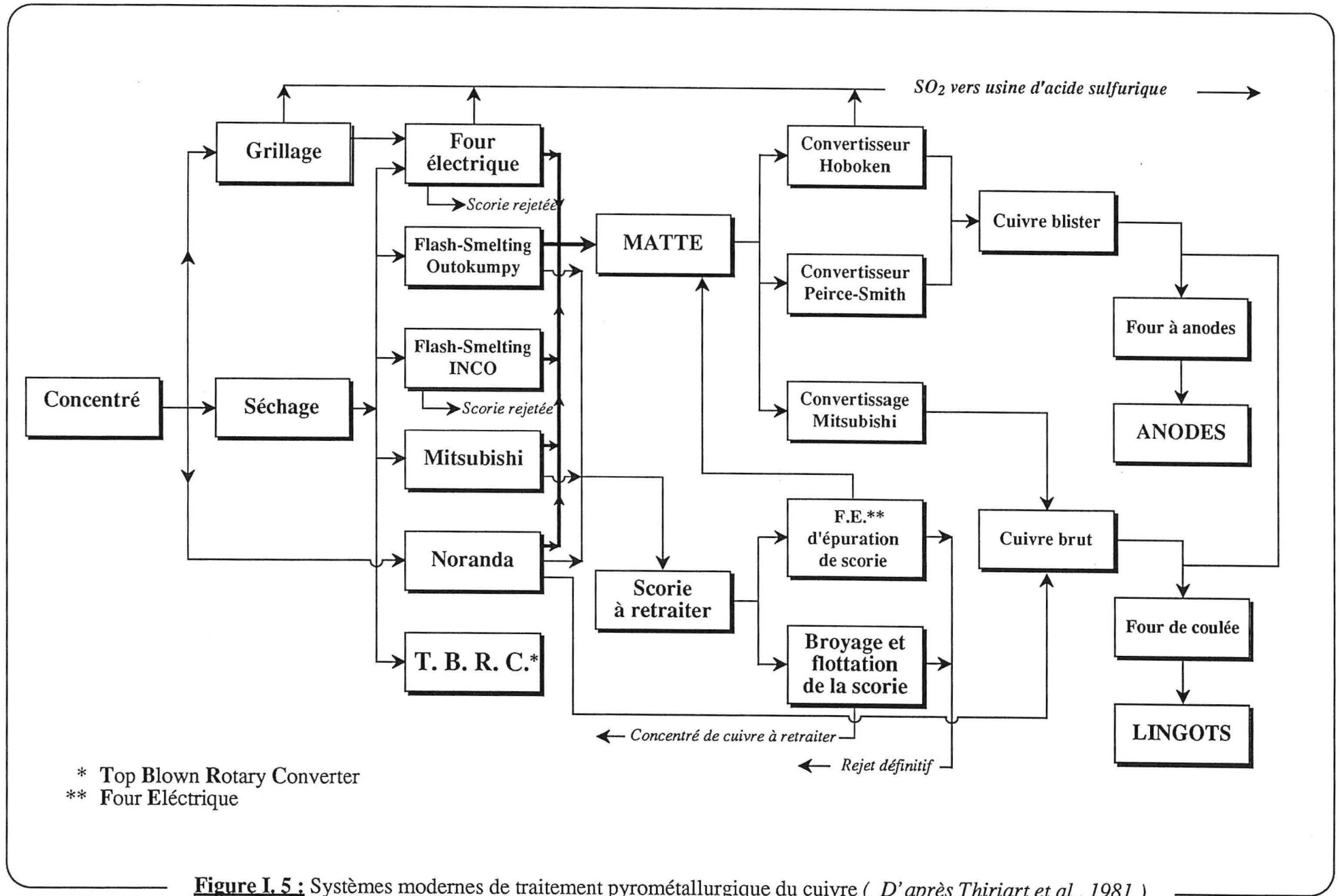


Figure I. 5 : Systèmes modernes de traitement pyrométallurgique du cuivre (D'après Thiriart et al., 1981)

2. les problèmes de corrosion des matériaux sont comparativement restreints si l'on considère l'usure des revêtements réfractaires des fours. Par ailleurs, la commercialisation des matériaux résistant aux milieux très corrosifs et aux hautes températures, tels que le titane, les fibres de verre et les matériaux plastiques, favorise d'avantage l'application de l'hydrométallurgie.
3. l'hydrométallurgie convient particulièrement pour les minerais pauvres et complexes qui se prêtent mal à la concentration, qui doivent être traités en raison de la demande accrue de laiton.
4. pendant le traitement hydrométallurgique, la gangue siliceuse n'est pas attaquable par les acides, alors qu'en pyrométallurgie cette gangue est scorifiée, ce qui augmente le coût de production et éventuellement de stockage. La majorité des déchets générés par les procédés pyrométallurgiques est inerte du point de vue de l'environnement (ils peuvent être stockés sans risque de contaminer le sol, les eaux ou l'air). Les déchets provenant des procédés hydrométallurgiques sont souvent très fins et, en contact avec l'humidité, peuvent être solubilisés en donnant des ions de métaux lourds qui contaminent les eaux.
5. les procédés hydrométallurgiques sont plus souples et peuvent être réalisés à une échelle relativement réduite (5000 - 30 000 tonnes par an) et agrandie par la suite suivant les besoins, alors que les procédés pyrométallurgiques ne sont efficaces qu'à grande échelle.
6. l'énergie consommée lors de l'utilisation des méthodes pyrométallurgiques est plus élevée par rapport à celle des méthodes hydrométallurgiques (à cause des températures élevées, $\approx 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), mais d'autre part la vitesse des transformations hydrométallurgiques est beaucoup plus lente.

I. 6. 4. Le rôle de l'électrochimie dans la métallurgie classique :

Pratiquement, tout le cuivre en provenance des opérations pyrométallurgiques doit être soumis au raffinage électrolytique en raison de l'exigence du marché vis-à-vis de la qualité du cuivre (99,9937 % Cu) et de la nécessité de récupérer les métaux précieux tels que Au, Ag, Se, etc. Pour cela, le cuivre est coulé sous forme d'anodes solubles, dont les dimensions varient d'une usine à l'autre (épaisseur de 13 à 50 mm et surface d'un peu moins de 1 m^2). Un électrolyte contenant 40 à 50 g/l de cuivre et 140 à 200 g/l d'acide sulfurique est généralement utilisé. Sous l'action du courant continu, le cuivre à raffiner (l'anode soluble) se dissout, tandis que la quantité correspondante d'ions cuivriques se dépose à l'état métallique à la cathode. Au cours de l'électrolyse, les impuretés métalliques tels que l'or et l'argent ne se dissolvent pas et forment des boues de fond de cuve ; le sélénium, le tellure, le plomb et l'étain forment des composés insolubles et tombent dans les boues. Les métaux tels que le fer, le nickel et le cobalt se dissolvent dans l'électrolyte, mais ils ne se déposent pas à la cathode au-dessous d'un certain niveau de concentration. L'énergie consommée par tonne de cuivre est d'environ 250 kWh (Thiriart et al., 1981).

De même, le procédé le plus utilisé pour la récupération du cuivre à partir des solutions concentrées provenant de l'hydrométallurgie, est l'extraction électrolytique. Ce qui distingue l'extraction électrolytique du raffinage électrolytique est l'utilisation des anodes insolubles (en plomb dur passivé à 6 % d'antimoine et parfois 0,5 % d'argent). Le dégagement d'oxygène à l'anode insoluble conduit à la régénération de l'acide sulfurique qui était combiné au métal déposé. Étant donné que la chute de tension d'une cuve se situe entre 2,0 et 2,5 V (le potentiel normal de dégagement de l'oxygène est 1,23 V), l'énergie consommée au cours de l'extraction électrolytique est d'environ 2500 à 3000 kWh, soit plus de dix fois plus qu'en raffinage électrolytique (Thiriart et al., 1981).

I. 7. Discussion :

Il faut souligner que les procédés hydrométallurgiques actuels ne peuvent pas traiter les concentrés de chalcopirite sans qu'ils soient soumis préalablement à une opération de grillage sulfatant. Cette opération génère le SO_2 comme les procédés pyrométallurgiques. Depuis plusieurs années de nombreuses recherches se poursuivent afin de trouver de nouveaux procédés qui auraient l'avantage de respecter les normes de l'environnement, de produire le soufre élémentaire, de pouvoir traiter les minerais pauvres et les minerais complexes.

Les axes majeurs de recherche dans le domaine de l'hydrométallurgie des concentrés et minerais de chalcopirite ont été orientés vers les méthodes suivantes (voir chapitre II) :

1. lixiviation sous pression en présence d'oxygène et d'acide,
2. lixiviation en milieu ammoniacal,
3. lixiviation en milieu chloruré,
4. dissolution électrochimique,
5. lixiviation bactérienne,
6. etc....

Parmi ces méthodes, l'hydrométallurgie ou/et l'électrochimie en milieu chloruré semblent constituer un bon choix pour le traitement des concentrés non conventionnels. De plus, elles ont été jugées particulièrement souhaitables pour le traitement de petites quantités.

Cependant, malgré les recherches intensives faites ces dernières années (voir chapitre II), aucun procédé nouveau n'a encore pu franchir économiquement le stade du pilote. La qualité du cuivre obtenu, aussi bien que les problèmes économiques et techniques ont été souvent cités comme les responsables de l'échec. L'électrochimie a été souvent utilisée pour oxyder la chalcopirite, pour déposer le cuivre métallique ou bien pour régénérer l'oxydant (voir tableau II. 4).

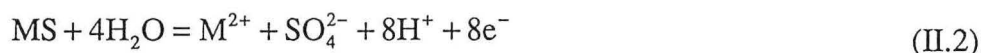
CHAPITRE II

Synthèse bibliographique

II. 1. Introduction :

Les méthodes classiques ne permettent pas de concilier les impératifs de sélectivité et de rapidité de la dissolution de la chalcopirite à la température ambiante et à la pression atmosphérique. Face aux limites intrinsèques des réactions d'oxydoréduction applicables à grande échelle, il a donc été nécessaire d'envisager d'autres modalités d'attaque de ce type de minéraux. C'est pourquoi plusieurs chercheurs ont pensé mettre à profit les propriétés semi-conductrices (Tableau II.1) des principaux minéraux sulfurés afin de les oxyder à l'aide du courant électrique. Les diagrammes Eh - pH pour les systèmes S - H₂O et Cu - Fe - S - O - S à 25 °C et à la pression atmosphérique ont été établis par plusieurs chercheurs dont Garrels (1960), Peters et Majima (1968) puis Peters (1973), (Figure II. 1). Bien que ces digrammes ne reflètent pas rigoureusement les conditions expérimentales réelles, ils montrent la possibilité d'oxydation ménagée de la chalcopirite en fonction du potentiel appliqué.

Très schématiquement, l'oxydation électrochimique d'un minéral sulfuré peut conduire à la dissolution d'après les deux mécanismes suivants (Ammou-Chokroum, Sen et Fouques, 1979) :



La réaction II.1 est une oxydation ménagée, car le soufre contenu dans le minéral est obtenu sous forme élémentaire. Cette réaction constitue l'objectif essentiel de l'étape de lixiviation. La deuxième réaction, conduisant à la formation du sulfate, consomme beaucoup d'énergie et complique l'étape de purification de la solution d'attaque. Le degré d'avancement de l'une ou l'autre réaction dépend surtout du potentiel appliqué.

Cette étude bibliographique est divisée en trois parties. La première est consacrée à la dissolution électrochimique des différents sulfures tels que la chalcopirite, la pyrite, la chalcosine et la covellite. La deuxième est focalisée sur la cinétique de la lixiviation de la chalcopirite par les chlorures ferrique et cuivrique alors que la troisième donne une description des plus importants procédés hydrométallurgiques, en milieu chloruré, développés dans les 25 dernières années. Le grand nombre de travaux et la diversité des moyens utilisés ne permettent pas une description détaillée de

Tableau II. 1 : Les propriétés de quelques minéraux sulfurés (*Hiskey et al. 1981 ; Crundwell, 1988*).

Minéral	Formule	Modèle ionique	Résistivité (Ω m)	Type de semi - conducteur *	E _r ** (V)
Pyrite	FeS ₂	Fe ²⁺ (S ₂) ²⁻	1 10 ⁻¹ - 3 10 ⁻²	n, p	0,63
Chalcopirite	CuFeS ₂	Cu ⁺ Fe ³⁺ (S ₂) ₂	2 10 ⁻¹ - 9 10 ⁻³	n	0,53
Chalcosine	Cu ₂ S	(Cu ⁺) ₂ S ²⁻	1 10 ⁻² - 1 10 ⁻⁵	p	0,44
Covellite	CuS	Cu ²⁺ (Cu ⁺) ₂ S ²⁻ -S ₂ ²⁻	1 10 ⁻⁴ - 1 10 ⁻⁶	p métallique	0,42

* La majorité des sulfures peuvent se trouver sous forme de composés non stoechiométriques. Cela influence les propriétés électroniques du solide. Un excès de métal dans un composé fera apparaître le caractère semi - conducteur de type n, tandis qu'un composé riche en anions fera apparaître le type p.

** Potentiel de repos

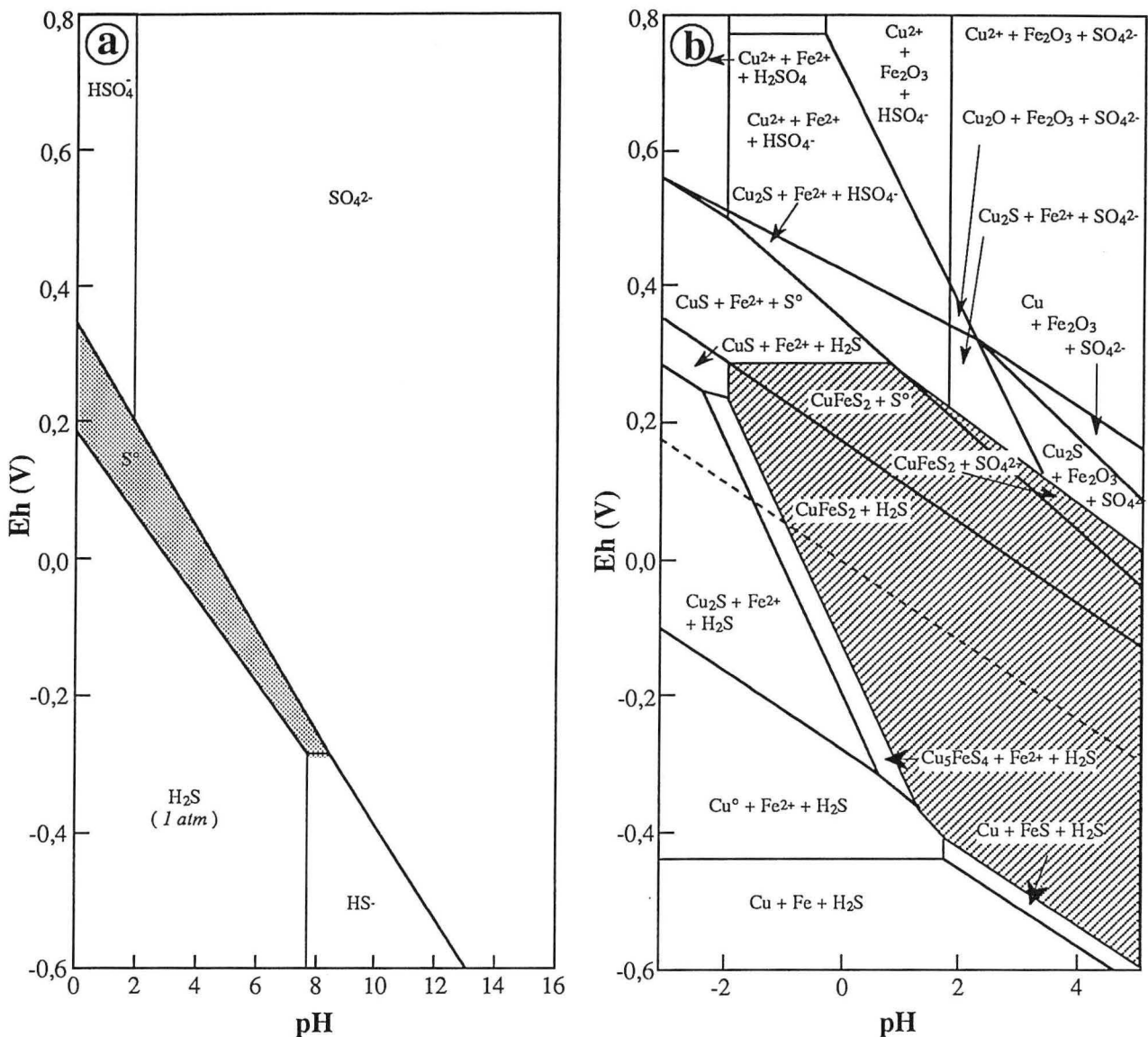


Figure II. 1 : Diagrammes Eh - pH pour (a) le système S - H₂O (D'après Peters, 1973) et (b) le système Cu - Fe - S - O - H (D'après Majima et Peters, 1968)

l'ensemble des travaux faits sur l'extraction du cuivre à partir des minerais sulfurés. L'objectif de cette étude bibliographique est de dresser un bref aperçu des principaux points de convergence et de désaccord entre les différents travaux.

II. 2. Dissolution électrochimique des sulfures :

La dissolution électrochimique est un processus d'échange d'électrons, oxydation ou réduction, à une électrode. Dans le cas d'une réaction électrochimique simple, s'effectuant sans passivation du solide, la vitesse de l'oxydation électrochimique est donnée par l'équation de Butler - Volmer :

$$i_A(E) = i_o \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (\text{II. 3})$$

Où	i_A	courant d'oxydation	i_o	courant au potentiel normal E_o
	α	coefficient dit "de transfert"	n	nombre d'électrons échangés
	F	nombre de Faraday	η	surpotentiel ($E - E_o$)
	R	constante des gaz parfaits	T	température

Cette équation montre que la cinétique d'une réaction électrochimique ne dépend pas seulement de la température, mais aussi de la surtension η ou autrement dit du potentiel E auquel le solide est porté. Un autre avantage de la dissolution électrochimique est la possibilité d'effectuer une dissolution ménagée (voir équations II.1 et II. 2) ou bien sélective. La sélectivité de la dissolution peut être réalisée en contrôlant le potentiel de travail.

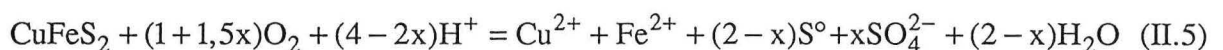
Dans ce chapitre on a choisi pour discussion les travaux faits sur la dissolution électrochimique de CuFeS_2 , FeS_2 , Cu_2S et CuS . Les deux premiers sont les constituants principaux du minerai et du concentré utilisés au cours de ce travail. Les autres ne font pas l'objet d'une étude spécifique, mais leur comportement électrochimique intervient au cours de la dissolution électrochimique de la chalcoppyrite.

II. 2. 1. Chalcoppyrite :

La chalcoppyrite peut être oxydée ou réduite électrochimiquement. En général, le but de l'oxydation électrochimique est de solubiliser le cuivre et le fer, en laissant le soufre sous forme de soufre élémentaire (si le potentiel est convenable). La réduction électrochimique de la chalcoppyrite a pour objet d'extraire sélectivement le fer et une partie du soufre contenus dans la chalcoppyrite. Ceci permet d'obtenir une phase qui se prête mieux que la chalcoppyrite à la lixiviation.

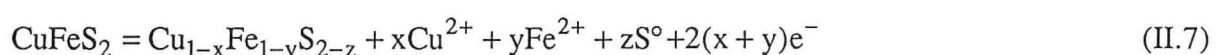
Oxydation : La figure II. 2 résume très schématiquement la diversité de types d'électrodes et d'électrolytes utilisés pour étudier la dissolution électrochimique de la chalcoppyrite. Comme le montre cette figure, les solutions acides sont les plus utilisées. Cela peut être expliqué par le fait que le soufre élémentaire n'est stable qu'en milieu acide.

Le potentiel du repos de la chalcoppyrite ($E_{i=0}$) change en fonction du temps pour prendre finalement une valeur fixe et reproductible. D'après Ammou-Chokroum et al. (1979) ce potentiel correspond à un équilibre bien défini, mettant en jeu des concentrations interfaciales non négligeables. Les principaux processus mis en jeu au cours de cette étape sont l'attaque acide de la chalcoppyrite qui conduit à la formation de CuS , détecté par ESCA (équation II. 4) et l'oxydation d'une partie de CuFeS_2 et de CuS par l'oxygène résiduel (équations II. 5 et II.6).



La formation de CuS sur la surface de la chalcoppyrite a aussi été observée dans plusieurs autres travaux (Stanczyk et Rampacek., 1963; Jones, 1974 et Harvey et Dudas, 1977).

Oxydations aux faibles potentiels ($E < 0,7$ V). Plusieurs types de réactions d'oxydation de la chalcoppyrite ont été proposés (Warren et al., 1982; Biegler et al., 1979, 1984; Kelsall et al., 1984; Ammou-Chokroum et al., 1979; Stankovic, 1986). Les produits de l'oxydation sont parfois différents, mais sans exception, ces chercheurs acceptent le fait que l'oxydation s'effectue initialement par une solubilisation sélective du fer par rapport au cuivre, laissant sur la surface une phase intermédiaire ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$) qui passive la surface et du soufre élémentaire. Le bilan de masse ainsi que les différentes mesures électrochimiques ont été utilisés. La formation de cette phase est décrite par l'équation II. 7:



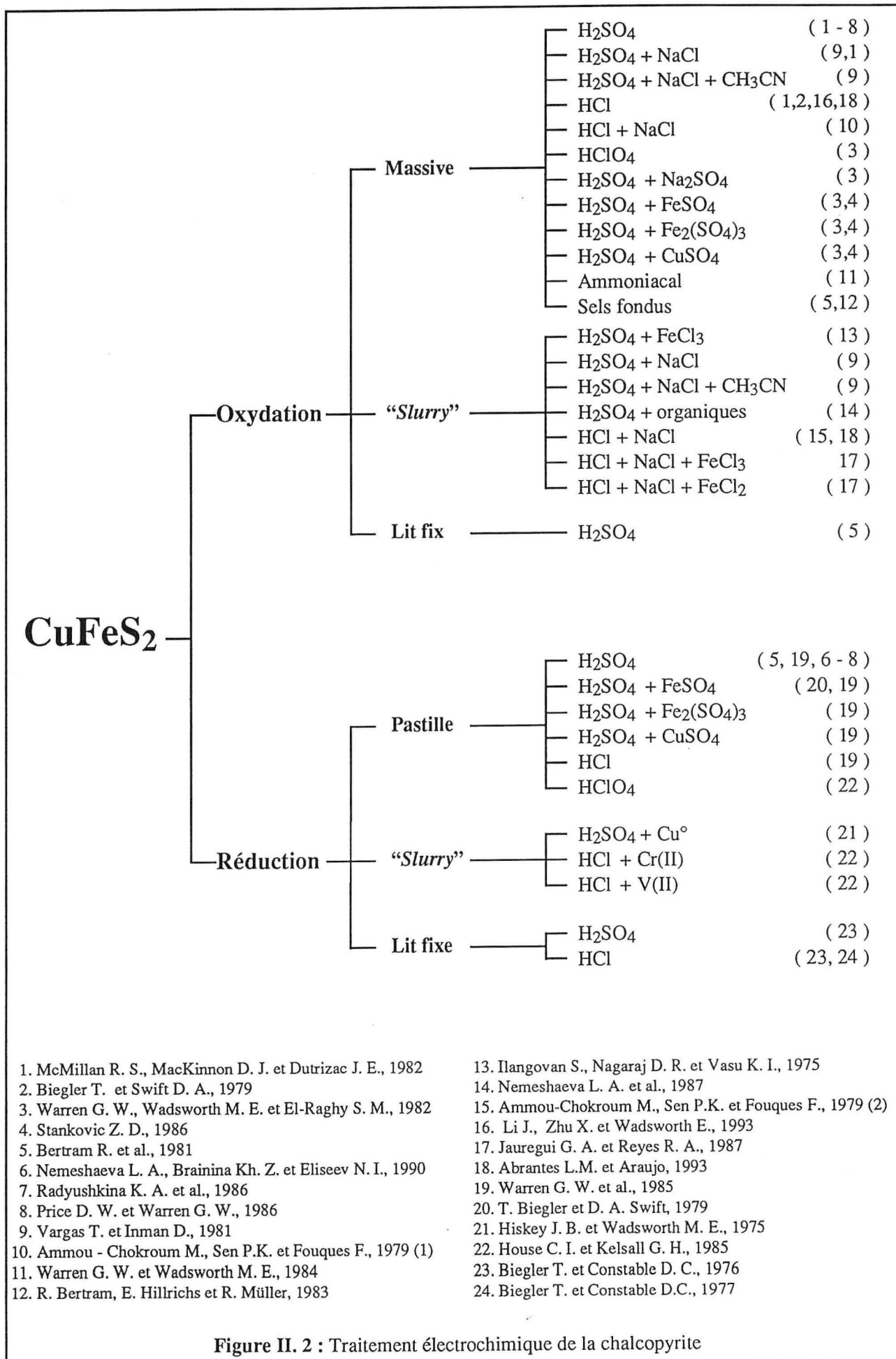
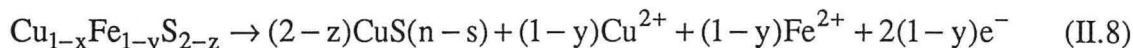


Figure II. 2 : Traitement électrochimique de la chalcopryrite

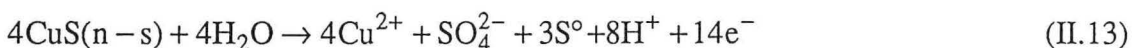
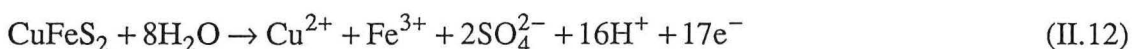
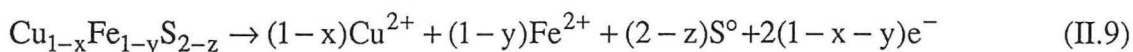
D'après Warren et al. (1982) l'oxydation électrochimique de la chalcopirite à faibles potentiels s'effectue initialement par une solubilisation sélective du fer par rapport au cuivre, laissant sur la surface une phase intermédiaire S_1 ($Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$), qui passive la surface et le soufre élémentaire.

L'oxydation s'effectue par la création de germes dont la vitesse de formation dépend fortement du potentiel appliqué (Biegler et Swift, 1977).

Warren et al. (1982) ont trouvé, dans une plage de potentiels compris entre 0,7 et 0,75 V, la formation d'une deuxième couche passive CuS (n-s). Cette phase est un produit intermédiaire non stoechiométrique formé d'après l'équation suivante :



Oxydations à potentiels élevés ($E > 0,7$ V). Au cours de l'oxydation à potentiels élevés la quantité de $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ est négligeable par rapport à la quantité de la chalcopirite oxydée en Cu^{2+} et Fe^{3+} . Une partie du soufre est obtenue sous forme élémentaire tandis que le reste est oxydé en sulfate. Les équations suivantes décrivent les réactions principales de dissolution de la chalcopirite à potentiels élevés :



Il est important de noter qu'au cours de l'oxydation à potentiels élevés, il n'y a pas de phases intermédiaires.

Le degré d'avancement de la réaction conduisant à la formation de soufre élémentaire ou à la formation de sulfate est fortement dépendant du potentiel appliqué. Biegler et Swift (1979) ont trouvé qu'en milieu d'acide sulfurique et dans une plage de potentiel compris entre 1,0 et 1,2 V, environ 86 % du soufre contenu dans la chalcopirite a été oxydé en soufre élémentaire et 14 % en sulfate. Des valeurs proches ont été trouvées en milieu chlorhydrique et perchlorique par d'autres chercheurs (Jones, 1974; Warren et al., 1982).

Il semble que Ilangovan Nagaraj et Vasu (1975) sont parmi les premiers à avoir étudié l'oxydation d'un concentré de chalcopirite dans une cellule électrochimique dont les compartiments sont séparés par une membrane poreuse. Presque 100 % du cuivre contenu dans le concentré de chalcopirite a été extrait et le soufre a été obtenu sous forme élémentaire. Le cuivre est déposé sur la cathode sous forme de poudre mais le rendement faradique est très faible. Il est important de souligner qu'une concentration jusqu'à 110 g/l de chlorure ferrique a été utilisée.

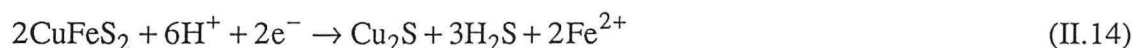
La même démarche a été effectuée plus tard par d'autres dont Ammou-Chokroum, et al. (1979); Jauregui et Reyes (1987) et Bertram et al. (1981). Ils concluent que, comme l'oxydation est directement influencée par le contact des particules avec l'amenée du courant, la vitesse de l'oxydation de la chalcopirite diminue suite à la formation d'une couche de soufre autour des particules de chalcopirite.

Parmi les nouveaux procédés hydrométallurgiques proposés les 25 dernières années, le procédé CYMET (Paynter, 1973) et le procédé DEXTEC (Everett, 1981) ont utilisé l'électrochimie pour oxyder le concentré de chalcopryrite (voir le paragraphe II. 4).

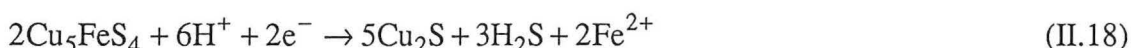
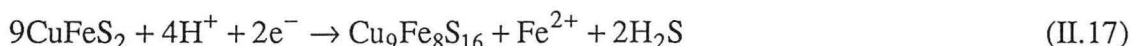
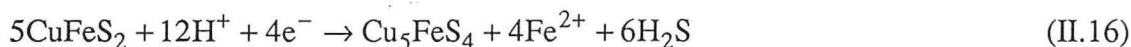
Dans tous les cas d'électrolyse des concentrés de chalcopryrite, la dissolution a été surtout attribuée à l'électrolyse des particules de chalcopryrite en contact avec l'amenée du courant. A notre connaissance, il n'y a aucune étude sur le mécanisme de dissolution électrochimique des concentrés de chalcopryrite.

Réduction : A cause d'une part des propriétés semi-conductrices, et d'autre part de la faible résistivité de la chalcopryrite, une telle transformation peut être effectuée soit par une réduction électrochimique directe, soit par une réduction galvanique en présence d'un métal tel que le Cu (Hiskey et Wadsworth, 1975), le Pb et le Fe (Nicol, 1975 et Baur et al., 1974), ou les ions tels que le Cr(II) ou le V(II) (House et Kelsall, 1985), etc.

Les mécanismes de la réduction électrochimique de la chalcopryrite par électrolyse, proposés par différents chercheurs, sont parfois différents, mais sans exception, les auteurs considèrent que la réduction s'effectue par une succession de phases intermédiaires. Le produit final est le Cu_xS (avec $1,8 < x < 2$) ou le cuivre métallique (si le potentiel appliqué est suffisamment négatif). Les équations II.14 et II.15 décrivent ces transformations, en supposant que le produit final est le Cu_2S .



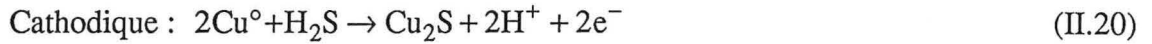
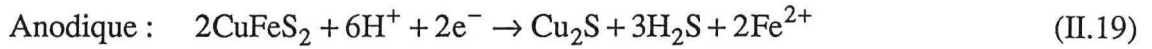
Hiskey et Wadsworth (1975); Biegler et Constable (1976); Sohn et Wadsworth (1980); Biegler et Swift (1979) ont détecté la formation de la bornite (Cu_5FeS_4) et de la talnakhite ($\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$) dans la première étape de la réduction pour donner finalement le Cu_2S . Les équations II.16 - II.18 décrivent la formation de ces composés.



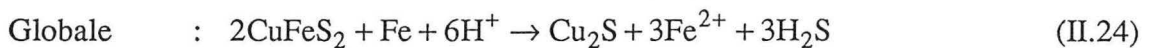
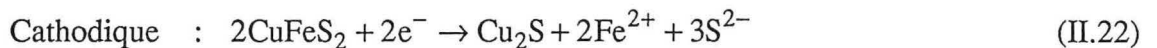
Biegler et Constable (1976), ont réduit électrochimiquement un concentré de chalcopryrite en présence de 5 M HCl. Les produits de réduction sont des sulfures de cuivre dont la composition varie de $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ à Cu_2S . Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant une amenée de courant en plomb, avec une densité de courant de $10\,000 \text{ A/m}^2$ et une température de $80 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$. Le taux de réduction de la chalcopryrite est de 95 % avec un rendement faradique d'environ 50%.

Un schéma, permettant la réduction en continu de la chalcopryrite, a été proposé plus tard par ces même chercheurs (Biegler et Constable, 1977). En utilisant un électrolyte de 4 M HCl, une densité de courant de $8\,300 \text{ A/m}^2$ et une charge totale de 10^5 coulombs, un rendement faradique de 60 % a été obtenu au cours de la réduction de CuFeS_2 . Les auteurs proposent la lixiviation du Cu_2S obtenu, par une solution de 0,7 M CuCl_2 + 3,5 M NaCl + 1 M HCl afin d'extraire sélectivement le cuivre et d'obtenir le soufre sous forme élémentaire. Malgré des résultats très positifs obtenus il semble que le dégagement de H_2S soit un inconvénient majeur de cette méthode.

La conversion galvanique de la chalcopirite par le cuivre métallique a été étudiée par Hiskey et Wadsworth (1975). Ils ont trouvé que la conversion est très rapide dans les systèmes non agités jusqu'à 90 °C. Le produit final obtenu est le Cu₂S. Cette phase est cristallisée et poreuse. A cause de cette porosité, la solution est toujours en contact avec l'électrode et les produits de la réaction ne limitent pas la vitesse de réaction. D'après ces auteurs, les réactions principales ayant lieu au cours d'une telle réduction sont les suivantes :



Les équations II.21 - II. 24 décrivent les réactions mises en jeu lors de la conversion galvanique de la chalcopirite par le fer métallique.



La figure II.3 montre le mécanisme de conversion galvanique de la chalcopirite par le cuivre et par le fer métallique.

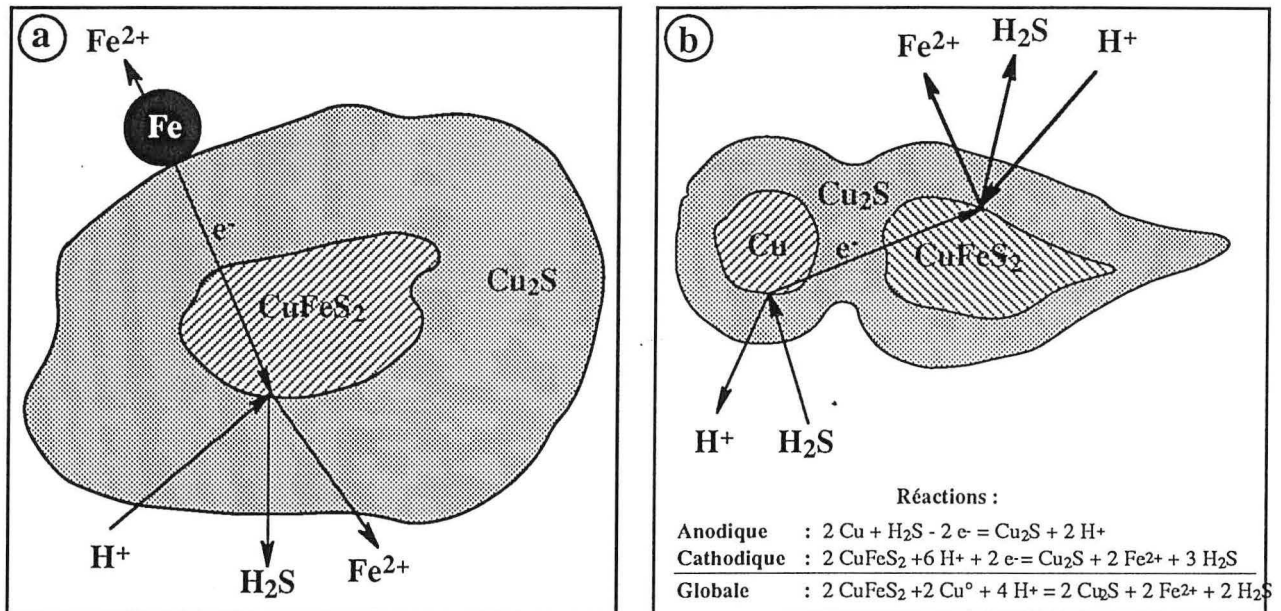
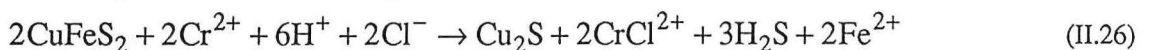
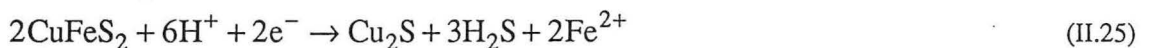


Figure II. 3 : Mécanisme de la conversion galvanique de la chalcopirite par (a) le fer (Baur et al., 1974) et (b) le cuivre (Hiskey et Wadsworth, 1975).

House et Kelsall (1985), ont étudié la réduction d'un concentré de chalcopirite par le Cr²⁺ ou le V²⁺, générés électrochimiquement "in-situ", dans le compartiment cathodique d'une cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions. Les équations II. 25 - II. 28 décrivent les principales réactions qui ont lieu au cours de la réduction par le Cr²⁺.



D'après ces auteurs, la vitesse de réduction est fortement dépendante de la granulométrie et de la température. Le processus de la réduction est contrôlé par la diffusion des ions de chrome à travers la couche de Cu_2S .

II. 2. 2. Chalcosine

La dissolution électrochimique de ce composé a fait l'objet de plusieurs travaux antérieurs dont les types d'électrodes et les milieux utilisés sont schématisés dans la figure II.4.

Parikl et Liddell (1980 et 1988) ont étudié l'oxydation de Cu_2S dans un milieu d'acide chlorhydrique. D'après ces auteurs, au cours de son oxydation à faibles potentiels (0 - 0,3 V vers ECS) le Cu^+ est prédominant. La formation de soufre élémentaire et la présence de Cu^{2+} a été observée à des potentiels plus élevés ($> 0,6$ V). Pour des potentiels intermédiaires le Cu^+ et le Cu^{2+} sont les produits des réactions consécutives. La formation d'une phase intermédiaire a été observée pour tous les potentiels. L'augmentation des ions chlorures dans l'électrolyte fait croître le courant et le rapport $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. Cela a été attribué à la complexation plus facile du Cu^+ par les ions chlorure.

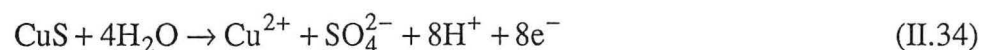
Brennet et al. (1974) ont systématiquement observé la formation de digenite ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) à l'interface Cu_2S - électrolyte au cours de l'oxydation du Cu_2S . Dès qu'une nouvelle phase ($\text{Cu}_{1,1}\text{S}$) apparaît, l'épaisseur de la couche de digenite reste constante, alors que celle de $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ augmente. Dans les cas où de faibles potentiels sont appliqués, le $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ est oxydé pour donner une autre phase intermédiaire, le CuS , tandis que pour des potentiels élevés, une partie du $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$ est oxydée pour donner des ions cuivriques et des ions sulfates. Les équations II. 29 - II. 34 représentent les principales réactions électrochimiques mises en jeu.



Aux faibles potentiels

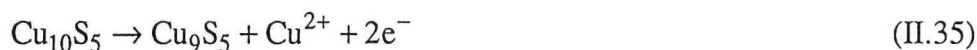


Aux potentiels élevés



Venkatachalam et Mallikarjunan (1971) suggèrent que la dissolution anodique du Cu_2S dans un milieu sulfurique s'effectue en trois étapes : (1) la formation du $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (équation II. 35); la décomposition du $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ en CuS (équation II. 36) et finalement l'oxydation du CuS (équation II. 37). Après augmentation du potentiel, l'oxygène fabriqué électrochimiquement (équation II. 38) oxyde le CuS d'après les équations II. 39 et II. 40. Les résultats obtenus avec des électrolytes chlorurés ou sulfate - chlorure sont meilleurs que ceux en milieu sulfate. Cela a été attribué à la nature très corrosive des ions chlorures.

Au début de l'électrolyse (faible potentiel) :



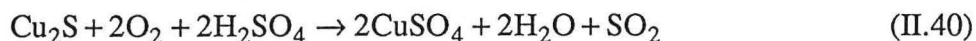
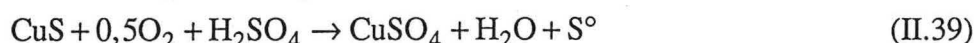
Cu₂S	<ul style="list-style-type: none"> — Massive — Lit fluidisé — Lit fixe — "Slurry" — Electrode à pâte de carbone 	— H ₂ SO ₄ (1 - 9)	
		— H ₂ SO ₄ + NaCl (2, 7, 8)	
		— H ₂ SO ₄ + NaCl + CuSO ₄ (2)	
		— H ₂ SO ₄ + CuSO ₄ (3 - 5, 7, 10 - 12)	
		— H ₂ SO ₄ + HNO ₂ + CuSO ₄ (10)	
		— HCl (5, 6, 13 - 15)	
		— HCl + KCl (13, 14)	
		— HCl + CuCl ₂ (5, 15)	
		— HCl + NaCl + CuCl ₂ (2)	
		— HNO ₃ (9)	
		— HNO ₃ + Cu(NO ₃) ₂ (5)	
		— HClO ₄ (5)	
		— HClO ₄ + Cu(ClO ₄) ₂ (5)	
		— CH ₃ COOH + CH ₃ COONa (5)	
		— CH ₃ COOH + (CH ₃ COO ₂)Cu + CH ₃ COONa (5)	
		— NH ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₄ (16)	
		— CuCl ₂ (8)	
		— CuSO ₄ (8)	
		— (NH ₄) ₂ SO ₄ (16)	
		— K ₂ SO ₄ (12)	
		— Sels fondus (17)	
		— NaCl (8)	
			— H ₂ SO ₄ (18)
			— H ₂ SO ₄ + NaCl (18)
			— H ₂ SO ₄ + KBr (18)
			— HCl (18)
			— H ₂ SO ₄ (19)
			— H ₂ SO ₄ + CuSO ₄ (20)
			— K ₂ SO ₄ (19)
			— K ₂ SO ₄ + NH ₄ OH (19)
			— K ₂ SO ₄ + NH ₃ (19)
			— HCl + NaCl + CuCl ₂ (21)
			— HCl + NaCl + FeCl ₃ (21)
			— H ₂ SO ₄ (22)

1. Bertram R. et al., 1981
2. Venkatachalam S. et Mallikarjunan R., 1971
3. Venkatachalam S. et Mallikarjunan R., 1968
4. Hillrichs E. et Bertram R., 1985
5. Bigler T. et Swift D. A., 1977
6. Mehendale S. G., Venkatachalam S. et Mallikarjunan R., 1982
7. Homenko L. E. et al., 1981
8. Venkatachalam S., et Mallikarjunan R., 1970
9. Rozhdestvenscaja Z. B. et Smirnova V.V., 1984
10. Kuxmann U. et Billaß H., 1969
11. Holo M. et Peters E., 1981

12. Brennet P. et al., 1974
13. Parikh R. S. et Liddell K. C., 1980
14. Parikh R. S. et Liddell K. C., 1988
15. Srinivasan V. et al., 1993
16. Hepel M. et Hepel T., 1977
17. Bertram R., Hillrichs E. et Müller R., 1983
18. MacKinnon D. J., 1976
19. Cimson T. F. et Rozhdestvenscaja Z. B., 1981
20. McKay D. J., 1993
21. Jauregui G. A. et Reyes R. A., 1987
22. Brage M. C., Lamache M. et Bauer D., 1979

Figure II. 4 : Traitement électrochimique de la chalcosine

Après l'augmentation du potentiel :



La majorité des auteurs constatent que l'oxydation électrochimique de Cu_2S s'effectue par une succession d'étapes correspondant à la formation de plusieurs composés non stoechiométriques, mais comme le montre le tableau II. 2 la stoechiométrie des composés proposés par l'un ou l'autre chercheur est différente.

Le Cu_2S s'oxyde rapidement aux faibles potentiels (0,25 - 0,35 V vers ECS) jusqu'au moment où la diffusion des ions de cuivre à travers les produits d'oxydation est limitée soit par la précipitation des sels du cuivre soit par la formation d'une couche de soufre.

Tableau II. 2 : Les phases non-stoechiométriques formées au cours de l'oxydation de Cu_2S .

N°	Phases non - stoechiométriques	Techniques utilisées	Références
1.	Cu_2S , $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,79}\text{S}$ - $\text{Cu}_{1,765}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,90}\text{S}$	mesure de potentiel de piles	Mathieu et Rickert, 1972
2.	$\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ - $\text{Cu}_{1,91}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,86}\text{S}$ - $\text{Cu}_{1,90}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,68}\text{S}$ - $\text{Cu}_{1,65}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,40}\text{S}$ - $\text{Cu}_{1,36}\text{S}$	DRX, et mesure de la variation d'absorbance	Koch et Mc-Intyre, 1976
3.	Cu_2S , $\text{Cu}_{1,77}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,60}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,31}\text{S}$	mesure des surfaces et des intensités des pics.	Brage et al., 1979
4.	Cu_2S , $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$, CuS	DRX, MO	Brennet et al., 1974

II. 2. 3. Pyrite :

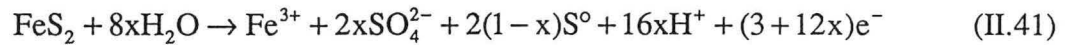
La figure II.5 résume très schématiquement la diversité de types d'électrodes et d'électrolytes utilisés pour étudier la dissolution électrochimique de la pyrite.

Peters et Majima (1972) ont étudié l'influence de l'état de la surface de la pyrite sur le potentiel d'oxydoréduction en milieu perchlorique. D'après ces auteurs, la pyrite ayant été exposée à l'air présente un potentiel de repos d'environ 0,62 V par rapport à ESH (Électrode Standard de Hydrogène) ce qui est plus élevé que pour tout autre sulfure minéral. Quand il y a un barbotage d'hélium dans la solution, les réactions cathodiques libérant le H_2S et laissant une surface de pyrite propre, conduisent à des potentiels de repos compris entre 0,2 et 0,3 V. La valeur 0,62 V met donc en évidence un état appelé "passif". Entre 0,3 et 0,62 V, la pyrite "passive" est cathodique alors que la pyrite "active" est anodique.

En étudiant la dissolution électrochimique de la pyrite en milieu sulfurique, plusieurs chercheurs dont Biegler et Swift (1979); Andriamanana et Lamache (1983), sont arrivés à la conclusion que la réaction anodique globale conduit à la formation en même temps de soufre élémentaire et de sulfate. Comme dans le cas de l'oxydation de la chalcopirite, le rapport de ces espèces dépend fortement du potentiel appliqué. D'après ces auteurs, la formation de soufre élémentaire n'est pas une étape intermédiaire dans la voie de la formation du sulfate et les propriétés semi - conductrices de la pyrite n'affectent pas la cinétique de l'oxydation anodique.

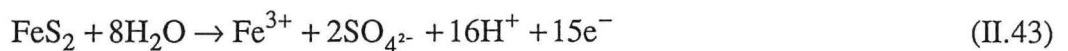
Contrairement à ces résultats, Yin et al. (1988), ont trouvé que la présence d'oxygène et le pH de l'électrolyte n'influencent pas le comportement électrochimique de la pyrite en milieu sulfurique.

Sans exception, les différents chercheurs s'accordent sur le fait que l'oxydation de la pyrite en milieu acide conduit à la formation simultanée de sulfate et de soufre élémentaire selon l'équation II.41.

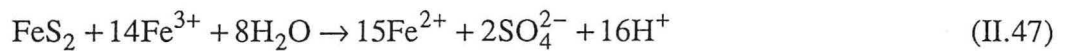
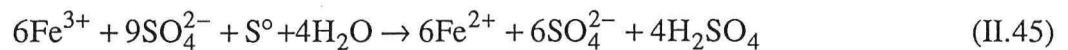
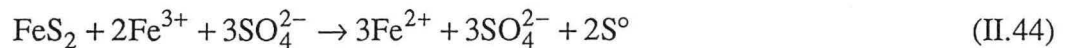


Où x = est la fraction de la pyrite oxydée en sulfate.

Biegler et Swift (1979) ont confirmé que la formation du soufre élémentaire n'est pas une étape intermédiaire dans la voie de la formation du sulfate. Les équations II.42 et II.43 représentent les réactions élémentaires de l'oxydation. Le degré d'avancement d'une réaction par rapport à l'autre est surtout dépendant du potentiel appliqué.



Lalvani et Shami (1986) ont étudié l'oxydation électrochimique de la pyrite sous forme d'une pulpe agitée. Ils concluent que le fer dissous au cours de l'électrolyse joue un rôle très important dans l'oxydation de la pyrite et que l'oxydation s'effectue plutôt par un mécanisme auto catalytique. Les équations II.44 à II.47 décrivent les principales réactions ayant lieu au cours de ce type d'oxydation.



Zhao et al. (1993) ont utilisé une cellule électrochimique dont les compartiments sont séparés par une membrane cationique échangeuse d'ions, pour l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques et pour la production d'hydrogène. Les ions ferriques ainsi produits sont utilisés pour oxyder une poudre de pyrite. Les rendements faradiques pour la fabrication de l'hydrogène et l'oxydation du fer sont d'environ 100 %.

Zhu, Li et Wadsworth (1993) ont étudié l'oxydation électrochimique de la chalcopirite en milieu basique. La formation d'une couche passive, contenant le soufre élémentaire, les polysulfures et/ou quelques sulfures non - stoechiométriques, a été détectée. La vitesse d'oxydation a été trouvée être en bonne corrélation avec une équation paralinéaire dont la forme est la suivante :

$$Q = \frac{k_p}{k_1} \ln \frac{k_p}{k_p - k_1(Q - k_1 t)} \quad (\text{II.48})$$

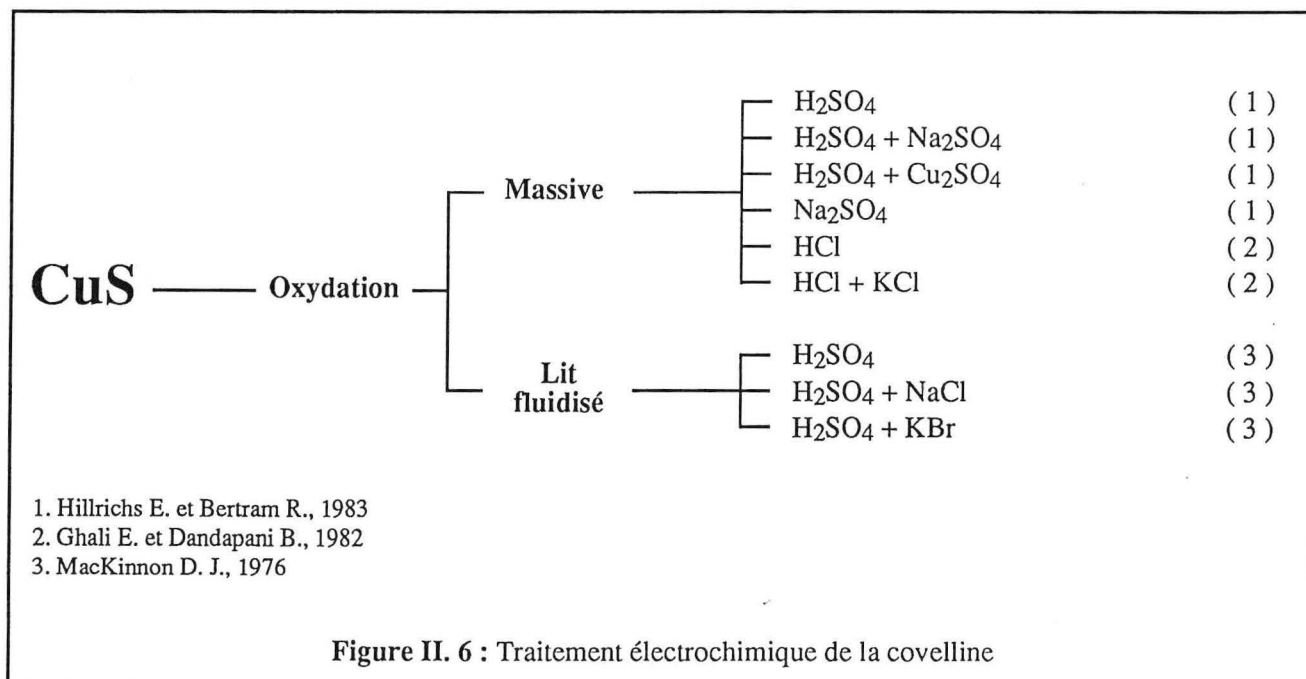
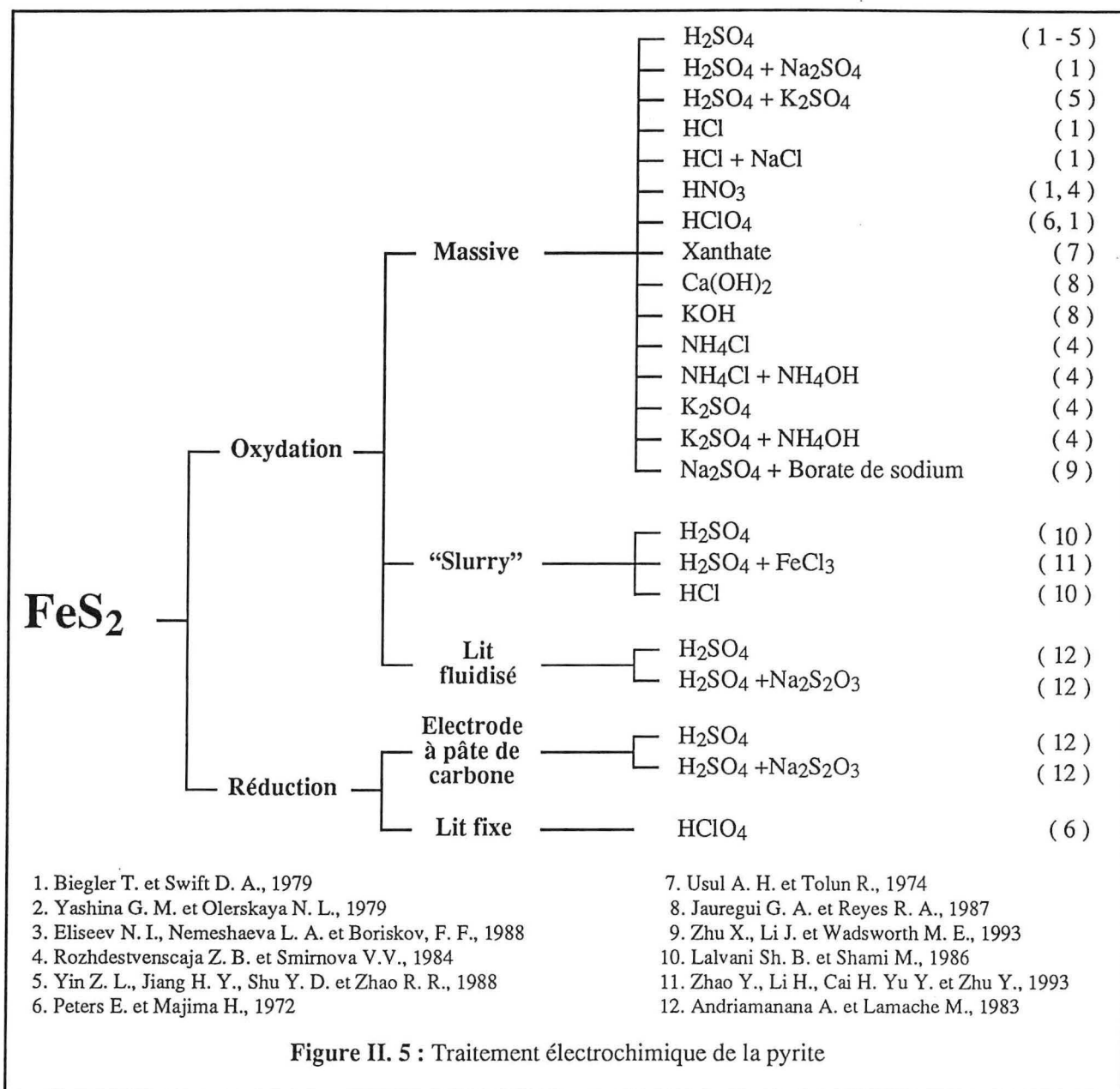
Où Q = charge accumulée k_1 = constante linéaire de la vitesse
 k_p = constante parabolique de la vitesse t = temps d'électrolyse

La réduction de la pyrite en milieu acide s'effectue avec la formation de Fe^{2+} et de H_2S et donne lieu à la réaction :

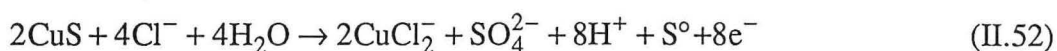
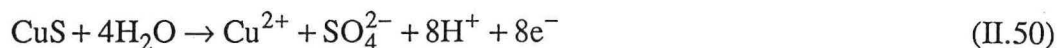


II. 2. 4. Covellite :

La figure II. 6 résume schématiquement quelques travaux sur l'oxydation électrochimique de CuS dans différents électrolytes.



En étudiant l'oxydation électrochimique de CuS dans un milieu chlorhydrique, Ghali, Dandapani et Lewenstam (1982) ont trouvé que sa dissolution est fortement dépendante du pH et de la concentration en ions chlorures. Ces auteurs confirment que la concentration élevée des ions chlorures accélère le processus de dissolution. Ceci est attribué à la formation des ions complexes CuCl_2^- . En utilisant une faible concentration de HCl, la production de sulfate est prédominante. Les équations II.50 à II.52 décrivent respectivement la dissolution de CuS pour des faibles concentrations de HCl, pour des concentrations élevées des ions chlorure et la réaction nette de dissolution.

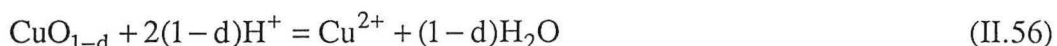
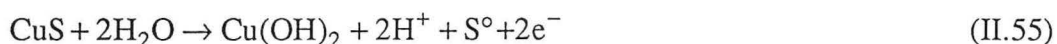
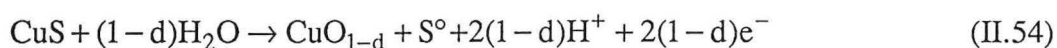


Hillrichs et Bertram (1983) confirment que l'oxydation de CuS en milieu sulfurique et à des potentiels $< 0,8 \text{ V}$ est arrêtée à cause de la formation d'une mince couche d'oxyde de cuivre (CuO_{1-d}). L'augmentation du pH et de la densité de courant favorisent la formation de cette couche. Sa décomposition s'effectue pour des potentiels $E > E_{np}$ (potentiel de germination). Les équations II.53 à II.57 représentent le modèle proposé par ces auteurs :

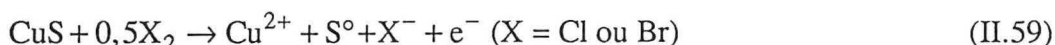
Décomposition indépendante du pH :



Formation d'une phase métastable passivante :



MacKinnon (1976) a étudié l'influence des ions chlorures et bromures sur la dissolution de CuS. Selon cet auteur la dissolution de CuS en milieu sulfaté est accompagnée par un fort dégagement d'oxygène sur l'amenée du courant alors que dans un milieu de sulfate-chlorure ou de sulfate -bromure, la dissolution de CuS s'effectue selon un mécanisme de transfert de charge par le couple $\text{Cl}^- - 1/2 \text{Cl}_2$ ou $\text{Br}^- - 1/2 \text{Br}_2$. Les équations II.58 et II.59 décrivent les réactions électrochimiques ayant lieu lors la dissolution de CuS. La première concerne le milieu sulfate alors que la deuxième concerne le milieu sulfate - chlorure ou sulfate - bromure.



II. 3. Lixiviation chimique de la chalcopirite :

De nombreux travaux ont été consacrés à la mise en solution des sulfures, et plus particulièrement de la chalcopirite par attaque chimique. Comme le montre la figure II. 7, les principaux agents oxydants sont : les ions ferriques, les ions cuivriques et l'ammonium. Les acides sulfurique et chlorhydrique sont utilisés sous pression et en présence d'oxygène. A cause du grand nombre des travaux faits dans ce domaine, seules les caractéristiques les plus importantes de ces types de lixiviation seront décrites.

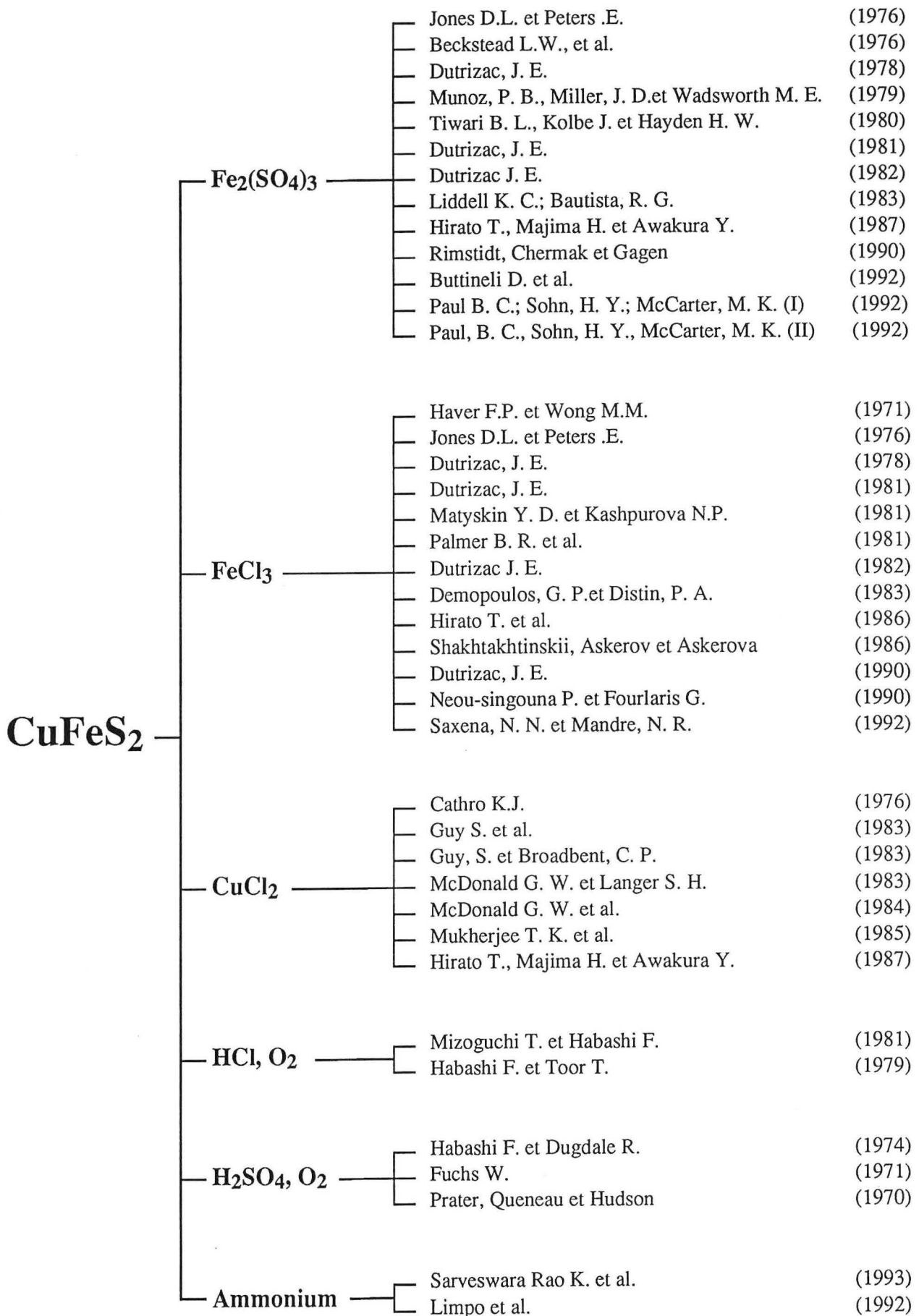


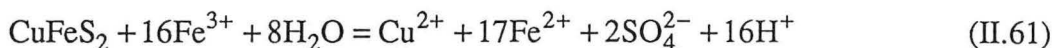
Figure II, 7 : Lixiviation chimique de la chalcopirite

Lixiviation par le sulfate ferrique : L'utilisation du sulfate ferrique présente l'avantage d'être un produit bon marché, facilement régénérable et d'aboutir à des solutions de sulfate de cuivre. A partir de ces solutions, le cuivre peut être obtenu sous forme métallique par une électrolyse conventionnelle.

La majorité des auteurs s'accordent sur le fait que la lixiviation de la chalcoppyrite par le sulfate ferrique s'effectue selon l'équation II. 60 :



Quelques auteurs dont Jones et Peters (1976), Tiwari et al. (1980), Hirato et al. (1987) confirment qu'au cours de la lixiviation de CuFeS_2 par le sulfate ferrique, une partie du soufre est oxydée en sulfate selon la réaction :



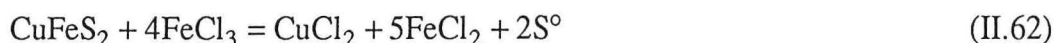
La vitesse de la réaction est fortement dépendante de la température. Une énergie d'activation variant de 63 à 87 kJ/mole a été mesurée par différents auteurs. D'après Buttinelli et al. (1992) une température 120 - 140 °C est nécessaire pour obtenir une dissolution totale de la chalcoppyrite.

Jones et Peters (1976) ; Beckstead et al. (1976) ont trouvé que la vitesse de dissolution est limitée par la diffusion des ions ferriques à travers la couche de soufre. Munoz et al. (1979) suggèrent que la vitesse peut être contrôlée par le processus du transport des électrons à travers la couche de soufre. De plus, ils concluent que la cinétique semble être indépendante de la concentration de Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} et de H_2SO_4 . Une énergie d'activation de 83,7 kJ/mole a été rapportée.

Concernant l'influence de la granulométrie, il y a divergence d'opinion. Par exemple Jones et Peters (1976) ont trouvé que la réduction de la taille des particules au - dessous d'une certaine valeur n'augmente pas le taux de dissolution de la chalcoppyrite. Par contre, Beckstead et al. (1976) ont conclu que la fraction de la chalcoppyrite ayant réagi est inversement proportionnelle au carré de la taille des particules alors que Dutrizac (1981) a trouvé que la vitesse de dissolution est proportionnelle à la surface.

D'après Beckstead et al. (1976) et Hirato et al. (1987 - 1), le changement des concentrations en ions ferriques n'a pas d'effet pour des concentrations plus élevées que 0,01 - 0,1 M à cause des réactions de complexion. Buttinelli et al. (1992) ont montré que la vitesse de dissolution croît avec l'augmentation de la concentration en ions ferriques. Ceci n'est pas très avantageux à cause des problèmes de séparation du cuivre et du fer dans les étapes suivantes.

Lixiviation par le chlorure ferrique : Pour tous les auteurs sans exception, la lixiviation par le chlorure ferrique est beaucoup plus efficace que celle par le sulfate ferrique. D'après Dutrizac (1981), la vitesse de la lixiviation augmente proportionnellement avec la diminution de la taille des particules. La principale réaction est la suivante :



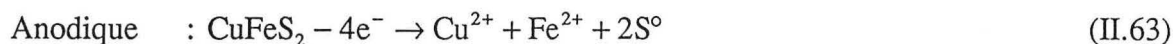
Comme dans le cas de la lixiviation par le sulfate ferrique, une faible partie du soufre est oxydé en sulfate, mais dans tous les cas, la partie du soufre oxydée en sulfate est inférieure à 5 %.

La vitesse de dissolution est dépendante de la concentration des ions ferriques en solution. Dutrizac en 1978 proposait un ordre de réaction par rapport aux ions ferriques de 0,8 alors que plus tard (en 1981 et 1982) il a trouvé qu'il se situait seulement entre 0,3 et 0,35. Hirato et al. (1986) ont trouvé une valeur de 0,5.

Il est admis généralement que la vitesse de la dissolution de la chalcopryrite ne dépend pas des concentrations en ions ferreux et en acide chlorhydrique, mais par contre, la présence des ions cuivriques accélère fortement la dissolution.

D'après Saxena et Mandre (1992) le processus de dissolution est limité, au début, par la réaction chimique, et ensuite par la diffusion à travers la couche de soufre.

Hirato et al. (1986) ont trouvé que dans les solutions de FeCl₃ acidifiées avec HCl, les ions FeCl₂⁺ sont les espèces prédominantes. De plus, leur concentration est proportionnelle à la concentration de FeCl₃. D'après ces auteurs la dissolution s'effectue par un mécanisme électrochimique qui comprend l'oxydation de la chalcopryrite et la réduction de FeCl₂⁺ selon les équations suivantes :



Contrairement à ce que proposent Hirato et al. (1986), Jones et Peters (1976) suggèrent que les ions ferriques servent plutôt à oxyder les ions cuivreux en ions cuivriques, augmentant ainsi le rapport Cu(II)/Cu(I) dans la solution.

La dissolution est dépendante de la température. Les énergies d'activation trouvées par différents chercheurs sont présentées dans le tableau II.3.

Tableau II. 3 : Énergies d'activations proposées par différents chercheurs.

Ea (kJ/mole)	Références
15 - 28	Saxena et Mandre (1992)
42 - 46	Dutrizac (1978)
42	Dutrizac (1981)
66±27	Dutrizac (1982)
43	Neou-S. et Fourlaris (1990)

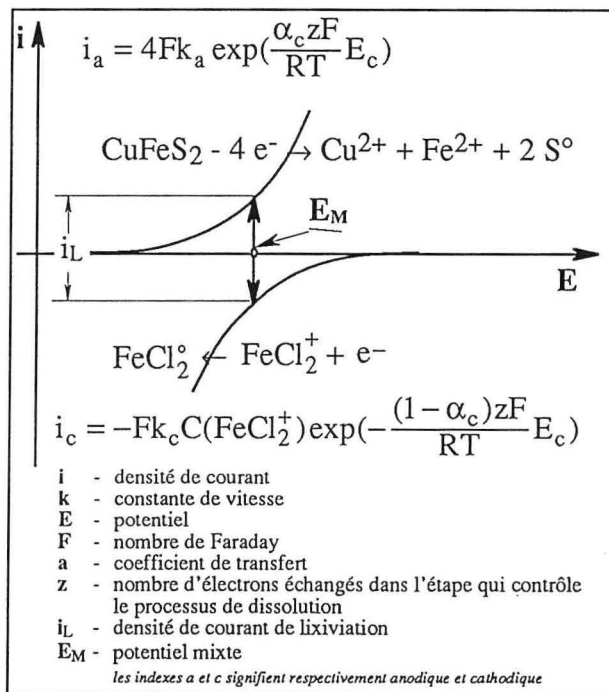
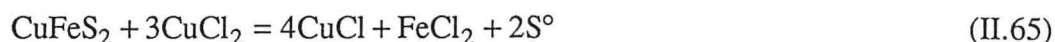


Figure II.8 : Illustration schématique de la lixiviation de CuFeS₂ avec FeCl₃. (d'après Hirato et al. 1986)

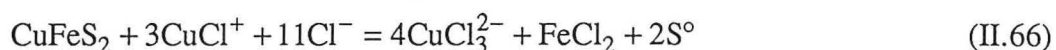
Le chlorure cuivrique, en tant que produit de lixiviation, peut jouer un rôle très important dans les étapes ultérieures comme agent oxydant car il est plus réactif que le chlorure ferrique. Dutrizac (1982) montre que le processus de dissolution est aussi dépendant du type de semi-conductance (n-p), de la conductivité électrique, de la densité des dislocations, de la présence d'autres sulfures, etc.

Lixiviation par le chlorure cuivrique : la lixiviation par le CuCl_2 a été considérée comme très avantageuse par rapport au chlorure ferrique pour la lixiviation des sulfures du cuivre (CuS et Cu_2S). Ceci est dû au fait qu'on élimine l'étape ultérieure de séparation du fer. Quelques chercheurs tels que Cathro (1976), Neou-Singouna et Fournalis (1990) ont utilisé le chlorure cuivrique pour dissoudre la chalcoppyrite préalablement activée par le soufre (sulfatation avec du soufre sublimé à $400\text{ }^\circ\text{C}$ durant 1 h).

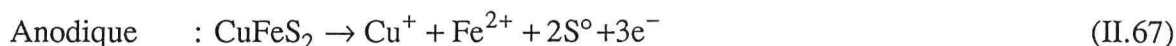
Jones et Peters (1976) ont utilisé le CuCl_2 pour lixivier la chalcoppyrite non activée. Ils ont conclu que le CuCl_2 est plus réactif que le chlorure ferrique. La principale réaction est :



Baker et Gammel (1970) ont remarqué qu'en présence de fortes concentrations en ions chlorures ($> 4\text{ M}$), les ions prédominants sont CuCl_3^{2-} et CuCl^+ . Ils ont aussi montré que la dissolution de la chalcoppyrite s'effectue selon l'équation suivante :



Pour Hirato et al. (1987) le mécanisme de dissolution est entièrement électrochimique comme dans le cas de la lixiviation par le chlorure ferrique. Les réactions qu'ils proposent pour une telle dissolution, sont les suivantes :



La vitesse de la dissolution est proportionnelle à $[\text{CuCl}_2]^{0,5}$ mais inversement proportionnelle à $[\text{CuCl}]^{0,5}$. Ces auteurs ont trouvé que la couche de soufre est poreuse et la vitesse de dissolution n'est pas influencée par la diffusion des ions à travers cette couche, contrairement à la dissolution électrochimique ou chimique par les ions ferriques.

Comme pour la lixiviation par les ions ferriques, la vitesse de dissolution dépend fortement de la température. Guy et al. (1983) ont trouvé une énergie d'activation de l'ordre de 37 kJ/mole . Ils suggèrent que le processus de dissolution est limité par la diffusion des ions à travers la couche de soufre.

Lixiviation par HCl ou H_2SO_4 sous pression d'oxygène : les principaux avantages de ce type de traitement sont la cinétique rapide de la dissolution, la précipitation du fer sous forme de goéthite ou d'hématite et la récupération du soufre sous forme de soufre élémentaire.

Mizoguchi et Habashi (1974) ont étudié la lixiviation des sulfures complexes à $120\text{ }^\circ\text{C}$, sous une pression d'oxygène de 1000 kPa et une concentration de HCl de $1\text{-}2\text{ N}$. Un taux d'extraction de cuivre de l'ordre 95% est possible après seulement 90 minutes d'attaque. De plus, le taux de récupération du soufre élémentaire est de l'ordre de 100% . Pour la même normalité d'acide, l'extraction en milieu chlorhydrique est plus rapide qu'en milieu sulfurique. D'après ces auteurs, le processus de dissolution est limité par la diffusion. Ils ont trouvé une énergie d'activation de l'ordre de 15 kJ/mole . Ils ont démontré que les principales réactions mises en jeu au cours de la lixiviation en milieu chlorhydrique sont les suivantes :

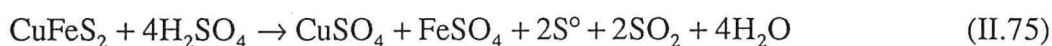




Habashi et Toor (1979) ont étudié l'oxydation d'un concentré de flottation et concluent que sous certaines conditions, le FeCl_2 formé au cours de l'attaque peut être oxydé et hydrolysé jusqu'à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\approx 0,5 \text{ N H}^+$) ou $\beta\text{-FeOOH}$ ($> 0,5 \text{ N H}^+$). Les conditions optimales sont : 110°C , 2010 kPa O_2 , 2 N HCl et 45 minutes d'attaque. D'après ces auteurs, la cinétique d'attaque en milieu chlorhydrique est plus rapide qu'en milieu sulfurique à cause de la formation de chlore (réaction II. 73) qui attaque la chalcoppyrite (réaction II.74).



La lixiviation de la chalcoppyrite par l'acide sulfurique semble être intéressante parce que le cuivre est obtenu sous forme de sulfate. D'après Habashi et Dugdale (1974) une telle lixiviation se déroule selon la réaction suivante :



Une température de l'ordre de 200°C est nécessaire pour obtenir une vitesse raisonnable de lixiviation. Pour des températures plus élevées, le soufre élémentaire réagit avec l'acide selon la réaction II.76 en diminuant le taux de récupération de cet élément.



II. 4. Les nouveaux procédés hydrométallurgiques en milieu chloruré :

Dans les 25 dernières années il y a eu un développement intensif des procédés hydrométallurgiques destinés au traitement de concentrés de chalcoppyrite ou de concentrés complexes. Un tel développement peut être expliqué par le fait que les procédés pyrométallurgiques s'avèrent mal adaptés au traitement des minerais pauvres et polymétalliques et surtout parce qu'ils émettent le soufre sous forme de SO_2 . Ce gaz est dangereux pour l'environnement et d'un intérêt variable. Même si les procédés modernes de fusions (Flash - Smelting, Outokumpu, Mitsubishi, Noranda, etc.) ont diminué l'émission de SO_2 par rapport aux procédés classiques, il y a toujours un volume considérable d'émissions fugitives ou secondaires de ce gaz. En général, le SO_2 est utilisé pour la fabrication sur place d'acide sulfurique, mais les coûts de transport, et le rapport offre/demande rendent souvent sa production non économique.

L'hydrométallurgie en général, et celle en milieu chloruré en particulier, s'est avérée un choix logique pour le traitement de concentrés non conventionnels. En plus, elle a été jugée comme particulièrement souhaitable pour le traitement "in-situ" des faibles quantités de concentré.

Ce développement a donné naissance à plusieurs procédés hydrométallurgiques qui ont dépassé le stade de laboratoire. Par exemple, seulement aux États Unis, environ 100 brevets ont été déposés lors des dernières 25 années. Dans ce chapitre on a choisi pour discussion 12 procédés qui semblent les plus intéressants. Le tableau II.4 fait un récapitulatif des étapes principales utilisées par chaque procédé.

Procédé USBM :

Ce procédé a été développé par U.S. Bureau of Mines. Il est très similaire au procédé CLEAR mais il utilise le chlorure ferrique comme agent oxydant. Les premiers résultats obtenus à l'échelle du laboratoire ont été publiés par Haver et Wong en 1971. Les étapes suivantes ont été proposées (voir le schéma de traitement présenté dans l'annexe II.1) :

- 1.** le concentré de chalcopirite, finement broyé, est lixivié avec une solution de chlorure ferrique (106 °C, 2 h). Environ 97,6 % du cuivre présent dans le concentré initial est lixivié au cours de cette étape,
- 2.** après la séparation solide-liquide et le refroidissement de la solution jusqu'à 70 °C, le cuivre est cémenté par de la poudre de fer,
- 3.** la solution restante de chlorure ferrique est refroidie jusqu'à la température ambiante pour cristalliser le fer en excès (le fer venant du concentré plus le fer ajouté pendant la cémentation) sous forme de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ce dernier est chauffé à 500 °C en présence d'air saturé en vapeur d'eau pour obtenir du Fe_2O_3 et du HCl,
- 4.** le chlorure ferreux est oxydé en chlorure ferrique sous pression par le HCl libéré au cours de l'étape précédente et est alors recyclé dans l'étape de lixiviation.

D'après d'autres publications ultérieures (Haver et al. 1975), le cuivre est électrolysé sous forme de poudre à partir du chlorure cuivreux alors que le fer est précipité par hydrolyse. Des taux totaux d'extraction de 95 - 97 % du cuivre et plus de 65 % de soufre contenu dans le concentré initial, ont été signalés (Dutrizac, 1990).

Procédé CYMET :

Le procédé CYMET, dont le schéma de traitement est présenté dans l'annexe II.1, a été développé par la société CYPRUS METALLURGICAL PROCESSES COORPORATION dans les années 70. Au début de son développement, le concentré de chalcopirite est solubilisé en utilisant les étapes suivantes (Paynter, 1973) :

- 1.** lixiviation en contre-courant par une solution de FeCl_3 dans un domaine de température compris entre 75 et 80 °C, afin d'extraire environ 50 % de cuivre contenu dans le concentré initial,
- 2.** le résidu de la première étape est soumis à une oxydation électrochimique en état de suspension (30 % du cuivre est solubilisé). Une partie de cuivre est récupérée par électrolyse sous forme de poudre et le reste par cémentation,
- 3.** le reste du solide est traité en autoclave pendant 2 h à 135 °C, afin d'agglomérer le soufre élémentaire,
- 4.** le résidu de traitement est flotté et la chalcopirite est recyclée dans la première étape.

Les taux d'extraction finaux du cuivre et du soufre sont supérieurs respectivement à 98 % et 95 %, (Paynter, 1973). L'avantage de ce procédé consiste dans le fait que le cuivre est électrolysé à partir du chlorure cuivreux (l'énergie consommée est la moitié de celle de l'électrolyse à partir du sulfate). Par contre, le cuivre ainsi produit nécessite un raffinage supplémentaire. Des difficultés lors de la manipulation de l'électrolyse en suspension ont été observées dans ce procédé.

Ce procédé a été amélioré par Kruesi (1974) en faisant suivre la dissolution électrolytique par deux étapes de lixiviation par le chlorure ferrique. D'après d'autres publications ultérieures (McNamara et al 1978 & Hazen W.C. 1977) un mélange du chlorure ferrique, du chlorure cuivrique et du chlorure de sodium a été utilisé, afin d'obtenir le cuivre sous forme de chlorure cuivreux,

lequel est alors isolé du mélange réactionnel par cristallisation à basse température. Environ 25 % du soufre contenu dans le concentré est oxydé en sulfate. Le chlorure cuivreux, ainsi précipité, est alors réduit par de l'hydrogène en cuivre métallique dans un réacteur à lit fluidisé.

Ce procédé a été testé à l'échelle pilote (25 tonnes de concentré par jour) en 1973 (Allen et Kruesi, 1972, 1973), mais elle a été fermée en 1982 et depuis, le procédé a été abandonné.

Procédé DUVAL (CLEAR) :

Ce procédé a été développé dans les années 1972 par le DUVAL CORPORATION pour le traitement des concentrés de chalcopirite. Son schéma de traitement est présenté dans l'annexe II. 2. Ce procédé a été appliqué industriellement pendant 6 ans dans une usine en Arizona, de capacité d'environ 100 tonnes par jour (32 000 t/an) de cuivre (Schweitzer et Livingstone, 1982). La construction de cette usine pilote a été considérée comme le pas le plus important dans le développement de la lixiviation des concentrés de cuivre en milieu chloruré.

Ce procédé utilise 4 étapes pour l'extraction du cuivre :

- 1.** le concentré de chalcopirite est lixivié à contre-courant par une solution contenant FeCl_3 , CuCl_2 , NaCl et KCl pour obtenir une solution de chlorure cuivreux. Cette étape appelée "lixiviation réductrice", a pour objet de diminuer au maximum la présence des ions ferriques et cuivriques qui pourraient augmenter la quantité d'électricité nécessaire à la dépôt du cuivre. La mise en contact de la solution provenant de cette étape avec des rebuts de cuivre et/ou de fer est utilisée pour la même raison,
- 2.** dans la deuxième étape, appelée "lixiviation oxydante", la chalcopirite est attaquée en autoclave par le chlorure cuivrique provenant des compartiments anodiques. La présence d'oxygène dans l'autoclave permet la précipitation du fer sous forme de Fe_2O_3 (Dresher, 1975). La récupération du soufre peut se faire facilement, car celui-ci est aggloméré durant la lixiviation. Il faut remarquer que ce procédé était le seul appliqué à l'échelle industrielle à cette époque. Le fer est précipité par son oxydation en autoclave sous forme de jarosite de potassium dans la seconde étape de lixiviation (Hoffman, 1991),
- 3.** la solution riche en ions cuivreux alimente les compartiments cathodiques, où le cuivre métallique est récupéré par électrolyse sous forme de poudre,
- 4.** la solution ainsi appauvrie en ions cuivreux par l'électrolyse est pompée dans les compartiments anodiques où les ions cuivreux sont oxydés en ions cuivriques. Cette solution est recyclée à la première étape de lixiviation.

Le cuivre final obtenu par ce procédé n'est pas très pur. Comme dans le cas du procédé Cymet, tout l'argent contenu dans les solutions d'électrolyse est déposé avec le cuivre, nécessitant un autre raffinage électrolytique (Dutrizac, 1992).

Cette usine a été fermée dans les années 1981 - 82 pour des raisons techniques et économiques (Fletcher, 1986 et Hoffman, 1992).

Procédé MINTEC :

Le schéma de traitement de ce procédé est relativement simple (voir annexe II.2) par rapport aux autres procédés (Paynter, 1973) :

- 1.** Le concentré du cuivre est lixivié pendant 8 h à 95 °C avec une solution de FeCl_3 , solubilisant environ 95 - 97 % de son contenu en cuivre. Contrairement aux autres procédés, la quantité du soufre oxydé en sulfate ne dépasse pas 5 % du soufre total.

- 2.** Comme dans le cas des procédés CANMET, BHAS et MINEMET RECHERCHE, le cuivre est extrait par un solvant organique alors que la réextraction est réalisée par l'acide sulfurique,
- 3.** Plusieurs alternatives ont été proposées pour la précipitation du fer.

Procédé COMINCO :

Il était destiné au traitement des concentrés de chalcopirite. A notre connaissance, ce procédé n'a pas franchi le stade de laboratoire. Ses principales étapes sont (Dutrizac, 1992) :

- 1.** lixiviation en contre courant du concentré de chalcopirite avec une solution du chlorure ferrique en deux étapes pendant 9 - 12 h. Cette durée relativement longue peut être expliquée par la température utilisée (95 °C). Environ 99 % de cuivre est solubilisé,
- 2.** après la séparation solide-liquide, la solution est régénérée sous pression à 135-165 °C et l'excès du fer est précipité sous forme de Fe_2O_3 ,
- 3.** la solution chaude est alors traitée par du cuivre métallique afin de réduire tout le cuivre sous forme du $CuCl$. Des cristaux de $CuCl$ sont obtenus en refroidissant la solution,
- 4.** le cuivre est obtenu sous forme de poudre en réduisant le $CuCl$ par l'hydrogène. Le HCl produit au cours de cette étape est utilisé pour régénérer le fer en autoclave.

Ce procédé est connu pour la qualité du cuivre et l'élimination de l'étape de l'électrolyse.

Procédé CANMET (Canada Centre for Mineral and Energy Technology) :

Ce procédé a été élaboré dans les années 1975 pour le traitement des concentrés complexes (Ritcey et al., 1982). Le chlorure ferrique est utilisé comme oxydant. Les étapes principales de ce procédé, dont le schéma de traitement est présenté dans l'annexe II.3, sont :

- 1.** le concentré est lixivié avec une solution $FeCl_3 - NaCl$,
- 2.** après la séparation solide - liquide, la solution est refroidie rapidement afin de cristalliser le $PbCl_2$. Les ions sulfates sont précipités sous forme du sulfate de calcium en ajoutant du chlorure de calcium,
- 3.** l'argent est cémenté sous forme d'un mélange $Cu - Ag$, en ajoutant de la poudre de fer, mais cette option n'est réalisable que si la concentration du cuivre dans le concentré est relativement faible. Il semble qu'une autre variante a été élaborée pour le traitement de concentrés complexes, riche en cuivre dans laquelle le cuivre est extrait par un solvant organique puis réextraité par de l'acide sulfurique, afin d'utiliser l'électrolyse conventionnelle,
- 4.** le chlorure de zinc est récupéré sélectivement avec du tributyl phosphate, $[CH_3(CH_2)_3O]_3P(O)$, d'où il est réextrait par l'électrolyte usé provenant de l'électrolyse. Dans un nouveau développement, le zinc est déposé sous forme d'un dépôt compact à partir d'une solution de chlorure de zinc. Le chlore est alors dégagé dans le compartiment anodique d'une cellule électrochimique ayant deux compartiments séparés par un diaphragme. Le chlore, ainsi fabriqué, est utilisé pour régénérer le chlorure ferrique,
- 5.** les faibles quantités de chlorure ferrique réextraites dans cette étape sont éliminées par le monoethylhexyl de l'acide phosphorique. Les traces d'impuretés sont éliminées par cémentation en ajoutant de la poudre de zinc.

Environ 99 % du zinc et du plomb, 97 % du cuivre et 96 % de l'argent ont été extraits (Craigien et al. 1990; Dutrizac, 1991). L'estimation économique de ce procédé a montré que les investissements nécessaires sont plus élevés que ceux des procédés traditionnels, pour la même quantité de concentrés traités. Une capacité de plus de 35 000 tonnes Zn par an est nécessaire pour que le procédé soit rentable. Les différentes étapes de ce procédé ont été testées à une échelle pilote.

Procédé "MINEMET Recherche" :

Ce procédé, développé par la société Imetal Corporation dans les années 1975, était destiné au traitement de concentrés sulfurés complexes. Le schéma de traitement de ce procédé est illustré dans l'annexe II.3. Il combine la lixiviation du concentré par le chlorure cuivrique, l'extraction par solvant et l'électrolyse sulfate. Les étapes suivantes ont été proposées (Demarthe et al. 1976) :

- 1.** lixiviation sélective du concentré par une solution du chlorure cuivrique à la pression atmosphérique, afin d'obtenir une solution contenant des chlorures cuivreux et ferreux et du soufre élémentaire. La pyrite n'est pas attaquée au cours de cette étape et reste dans le résidu,
- 2.** une partie du filtrat est soumise à une oxydation par l'oxygène afin de précipiter le fer en excès sous forme de goethite en maintenant un excès du chlorure cuivreux et ferreux dans la solution. Un tel processus peut être réalisé même sous pression atmosphérique,
- 3.** le cuivre est extrait sous forme de chlorure cuivrique par un solvant organique (LIX 65N) à partir de la deuxième partie de la solution. L'acide libéré au cours de l'extraction de Cu(II) et l'oxygène injecté dans la solution sont utilisés pour l'oxydation des ions cuivreux,
- 4.** après l'élimination des ions chlorures, la phase organique est mise en contact avec de l'acide sulfurique, afin de produire la solution conventionnelle $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$,

Le taux d'extraction du cuivre est de l'ordre de 98 %. La majorité du soufre est récupérée sous forme élémentaire. La qualité du cuivre obtenu est comparable à celle obtenue par l'électrolyse conventionnelle. Ce procédé a été testé à l'échelle semi-pilote pendant 300 heures. Malgré les nouveautés qu'il a apportées, il n'y a pas eu d'autres développements depuis les années 80 (Hoffman J. E., 1991, Dutrizac J. E., 1992).

Procédé ELKEM (Norway's Elkem A/S) :

Ce procédé, comme plusieurs autres, a été conçu pour le traitement des concentrés sulfurés complexes. Il comprend 5 étapes (Hoffmann, 1991) :

- 1.** les concentrés complexes contenant du cuivre, du zinc et du plomb sont lixiviés en contre-courant dans une solution de $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$ afin de générer CuCl , ZnCl_2 et PbCl_2 ,
- 2.** initialement le cuivre a été récupéré sous forme de poudre par électrolyse à partir du chlorure cuivreux. Plus tard, le procédé génère une solution riche en chlorure cuivrique d'où le cuivre est extrait par un solvant organique avant d'être électrolysé (Hoffman J. E., 1991). Dans la dernière version, l'argent est séparé du raffinat en permettant la production de cuivre de haute pureté,
- 3.** le zinc est récupéré à partir de la solution chlorurée par le tributyl phosphate,
- 4.** les ions de fer sont éliminés par leur oxydation avec l'air sous forme des oxydes hydratés,
- 5.** le plomb est récupéré par cristallisation de chlorure de plomb.

La chimie de ce procédé est très complexe par suite de l'extraction de plusieurs métaux (Cu, Zn et Pb). De plus, l'utilisation de deux circuits d'extraction par solvant, en présence des ions ferreux et ferriques, peut créer de sérieuses difficultés. En 1980, en collaboration avec Falconbridge, Elkem a construit une usine pilote capable de traiter 2 tonnes de concentré par jour. A présent ce procédé n'est plus utilisé.

Procédé GCM (Great Central Mines) :

Le schéma de traitement est présenté dans l'annexe II.4. Ce procédé produit du cuivre sous forme de poudre, mais il n'utilise pas d'extraction par solvant. Comme beaucoup d'autres procédés il utilise des concentrés finement broyés. Les principales différences avec le procédé Duval résident dans l'utilisation de chlorure ferrique comme oxydant, d'une étape distincte de lixiviation pour régénérer l'oxydant (chlorure ferrique) et d'une saignée de 20 % après l'électrolyse pour éliminer le fer excédentaire. Les étapes suivantes ont été proposées (Dutrizac, 1992) :

- 1.** lixiviation avec une solution de chlorure ferrique et de chlorure de sodium. Environ 99 % du cuivre, 93 % de l'argent et 0 - 12 % de la pyrite sont solubilisés. Comme la lixiviation est faite à contre courant et en deux étapes, le filtrat contient essentiellement du CuCl et du FeCl_2 ,
- 2.** environ 85 % du cuivre est déposé électrochimiquement sous forme de poudre à partir du chlorure cuivreux dans une cellule électrochimique dont les compartiments sont séparés par un diaphragme. Dans le compartiment anodique, le chlorure ferreux est oxydé en chlorure ferrique lequel est alors recyclé à l'étape de lixiviation,
- 3.** une saignée de 20 % venant de l'électrolyse est utilisée pour éliminer le fer excédentaire. Cette dernière opération a l'avantage de séparer le fer sous forme de Fe_2O_3 du résidu (soufre, silice, pyrite). L'auteur estime que cette étape est potentiellement coûteuse,
- 4.** la solution venant des compartiments anodiques est soumise à une oxydation par l'air.

Ce procédé a été évalué à l'échelle du laboratoire. Il semble qu'il est encore en cours de développement.

Le procédé DEXTEC :

Le procédé DEXTEC a été développé par la société Dextec Metallurgical Pty. Ltd., Sydney, New South Wales, Australie en 1974. Le schéma de traitement est présenté dans l'annexe II.4. Comme le procédé CYMET, il utilise l'électrolyse en suspension pour solubiliser le cuivre à partir des concentrés de chalcopirite.

Les étapes suivantes ont été proposées pour le traitement des concentrés de chalcopirite (Everett, 1981) :

- 1.** le concentré de chalcopirite est d'abord prétraité avec l'électrolyte utilisé en absence d'air (pH =2,5, T=90 °C). Le but de cette étape est d'une part, de préparer le concentré pour l'oxydation électrochimique et d'autre part, d'obtenir une solution sans cuivre,
- 2.** le concentré de chalcopirite, ainsi prétraité, est introduit dans le compartiment anodique d'une cellule électrochimique dont les compartiments sont séparés par un diaphragme. Au cours de l'électrolyse l'anolyte est aéré. Le fer est précipité sous forme d'oxydes (essentiellement sous forme de goethite),
- 3.** le chlorure cuivreux, ainsi solubilisé, passe à travers le diaphragme et se dépose sous forme de poudre sur la cathode.

La principale différence de ce procédé avec les procédés CLEAR et GCM se situe au niveau de la lixiviation qui est effectuée dans le compartiment anodique des cellules d'électrolyses. Un tel arrangement peut permettre de diminuer les investissements mais risque de rendre le procédé plus difficile à contrôler.

Le procédé CUPREX :

Ce procédé a été développé par un consortium constitué de Imperial Chemical Industries, Technicas Reunidas et Nerco Minerals Company. Il se distingue des autres procédés discutés dans ce chapitre par la chimie de l'extraction par solvant et de l'électrolyse. Le schéma de traitement de ce procédé est donné dans l'annexe II.5. Les étapes suivantes ont été proposées pour le traitement des concentrés du cuivre (Dalton et al. 1991).

- 1.** le concentré de chalcopirite est lixivié par le chlorure ferrique sous pression atmosphérique à 95 °C,
- 2.** après la filtration de la pulpe, le filtrat est refroidi, et les ions sulfates sont éliminés en ajoutant du chlorure de calcium. Le cuivre est extrait par un solvant très sélectif (Acorga™ CLX50). La réextraction est réalisée par l'anolyte épuisée provenant des cellules d'électrolyse. Une solution très riche en chlorure cuivrique (jusqu'à 110 g/l) peut être obtenue au cours de la réextraction,
- 3.** après avoir ajouté du chlorure de sodium, pour augmenter la conductivité de l'électrolyte et empêcher la précipitation du chlorure cuivreux, cette solution est recyclée dans les compartiments cathodiques où le chlorure cuivrique est réduit électrochimiquement en cuivre métallique sous forme de poudre,
- 4.** le catholyte, ainsi épuisé, contient essentiellement du chlorure cuivreux, du chlorure cuivrique et du chlorure de sodium. Il est soumis à une oxydation par le chlore, produit dans les compartiments anodiques d'électrolyse, afin d'oxyder le chlorure cuivreux en chlorure cuivrique,
- 5.** la solution provenant de l'étape précédente est soumise à l'extraction par solvant, afin d'extraire le chlorure cuivrique. La solution ne contenant que du chlorure de sodium est envoyée vers les compartiments anodiques des baigns de l'électrolyse,
- 6.** l'excès du fer est précipité sous forme de goethite par oxydation sous pression. Une partie de l'oxydant est aussi régénérée à cette étape.

Ce procédé a introduit quelques éléments nouveaux par rapport aux autres procédés, comme le couplage du broyage avec la lixiviation et l'utilisation d'un solvant organique très sélectif et capable de donner des solutions très concentrées de chlorure cuivrique. La forte concentration en ions chlorures permet d'une part, la solubilisation du chlorure cuivreux et l'électrolyse du cuivre sous forme monovalent et d'autre part, la diminution de la tendance du soufre à s'oxyder en sulfate. Une qualité très élevée de cuivre a été obtenue avec un rendement faradique de l'ordre de 94 % (Dutrizac, 1992).

Le procédé BHAS (Broken Hill Associated Smelters) :

Ce procédé est similaire aux procédés MINEMET, CANMET et COMINCO, en ce qui concerne l'électrolyse de cuivre à partir d'une solution de sulfate. Il était destiné au traitement des mattes contenant 35 % Cu, 38 % Pb et 12 % S. D'après Meadows et Valenti (1989), ce procédé, dont le schéma de traitement est présenté dans l'annexe II.6, a été appliqué en 1984 à l'échelle industrielle (4000 t/an). Ses principales étapes sont :

1. la matte broyée ($< 74 \mu\text{m}$) est lixiviée en deux étapes à 85°C et à la pression atmosphérique dans une solution d'acide sulfurique. L'oxygène est utilisé comme oxydant. Dans la seconde étape une concentration de 20 - 25 g/l NaCl est maintenue. Environ 98 % du cuivre est solubilisé alors que le plomb est précipité sous forme de sulfate,
2. après la séparation solide - liquide et la clarification, la solution contenant environ 38 g/l Cu et 25 g/l H_2SO_4 est dirigée vers les circuits d'extraction par solvant (Acorga P5100). Afin de réduire les ions chlorures entraînés physiquement au cours de l'extraction, le solvant chargé en ions cuivre est lavé avec de l'eau déminéralisée et acidifiée (15 - 25 g/l H_2SO_4). Finalement le cuivre est réextrait par l'électrolyte épuisé, contenant 32 - 34 g/l de Cu et 180 g/l de H_2SO_4 . Après la réextraction, la solution contient 48 - 50 g/l de cuivre,
3. cette solution est dirigée vers les bains d'électrolyse conventionnelle où le cuivre est obtenu sous forme métallique.

II. 5. Discussion :

La dissolution électrochimique de la chalcopirite a été considérée comme très avantageuse par rapport aux méthodes pyrométallurgiques pour les raisons suivantes :

1. elle élimine les problèmes liés à l'émission de SO_2 , puisque le soufre contenu dans la chalcopirite est obtenu sous forme élémentaire,
2. elle offre la possibilité d'une dissolution sélective en contrôlant le potentiel de travail.

Dans la plupart des cas, la dissolution électrochimique de la chalcopirite a été étudiée en utilisant des électrodes massives de chalcopirite dont la superficie est de l'ordre de quelques mm^2 . Pratiquement, la dissolution électrochimique pose certains problèmes :

1. il a été impossible jusqu'à présent d' agglomérer les minerais ou les concentrés de chalcopirite, afin d'obtenir des électrodes conventionnelles,
2. la densité du courant obtenue au cours de l'oxydation ménagée est très faible. Ceci ce traduit par des investissements élevés. Le tableau II. 5 montre les courants limites qui représentent la vitesse de l'oxydation électrochimique en régime stationnaire au cours de l'oxydation ménagée. On peut remarquer que la valeur de ce courant varie entre 0,01 et 50 A/m^2 .

Tableau II. 5 : Les courants limites au cours de l'oxydation ménagée de CuFeS_2 .

N°	Composition de l'électrolyte	T (°C)	Courant (A/m^2)	Référencés
1.	0,3 M H_2SO_4 + 0,2 M NaCl	25	< 50	McMillan, et al. (1982)
2.	1 M H_2SO_4	50	$< 0,1$	Biegler et Swift, (1979)
3.	1 M HCl	50	$< 0,1$	Biegler et Swift, (1979)
4	1 M H_2SO_4	25	$< 0,01$	Warren, et al. (1982)
5.	1 M H_2SO_4	25	< 5	Price et Warren (1986)
6.	2 M Acetonitrile, pH = 0	25	< 1	Vargas et Inman (1981)
7.	1 M HCl, + 2 M NaCl	50	$< 0,4$	Ammou-Chokroum, et al.(1979)

Suite à ces problèmes, plusieurs chercheurs ont étudié d'autres alternatives comme celles mentionnées au - dessus de ce chapitre. Les alternatives comprenant une ou plusieurs étapes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes principaux :

- 1.** celles qui électrolysent directement les concentrés de chalcopirite dans une cellule électrochimique avec dépôt simultané du cuivre sous forme métallique. La solubilisation du cuivre et du fer à partir de la chalcopirite a été attribuée à l'électrolyse des particules en contact avec l'amenée du courant. La stoechiométrie de la réaction d'oxydation de la chalcopirite est identique à celle de l'oxydation des électrodes massives,
- 2.** celles qui utilisent la lixiviation des concentrés de chalcopirite par le chlorure ferrique et/ou le chlorure cuivrique. Dans ces cas, l'électrochimie est utilisée pour déposer le cuivre métallique ou bien pour régénérer l'oxydant.

Il est important de souligner que certains de ces procédés ont pu franchir l'échelle du laboratoire et d'autres, comme par exemple le procédé DUVAL, ont fonctionné à grande échelle. Cependant, aucun de ces procédés n'a pu être commercialisé. La baisse du prix du cuivre dans les années 80 et les problèmes techniques rencontrés ont été évoqués comme responsables de cet état de fait.

CHAPITRE III

Techniques expérimentales et analytiques

III. 1. Introduction :

Deux échantillons différents dont un minerai brut et un concentré de flottation ont été principalement utilisés au cours de ce travail (les principales propriétés physico-chimiques sont décrites dans le chapitre IV). Pour mieux comprendre les processus chimiques et/ou électrochimiques rencontrés au cours du traitement de ces échantillons, des composés purs tels que la chalcoppyrite et la pyrite ont été également utilisés.

Étant donné la diversité des échantillons utilisés et des traitements effectués, il a fallu mettre en œuvre de nombreux montages expérimentaux. De plus, une partie de ces dispositifs ont été modifiés en fonction des résultats obtenus au fur et à mesure de l'avancement de l'étude. Les types des montages expérimentaux et l'utilisation de chacun sont résumés dans le tableau III. 1.

Tableau III. 1. : Dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette étude.

N°	Montage expérimental	Utilisation
1.	Électrode stationnaire ou tournante	Étude sur le comportement électrochimique de la chalcoppyrite et de la pyrite pures en 1 M HCl
2.	Cellule électrochimique spéciale	Mesures ' <i>in - situ</i> ' par l'utilisation simultanée de la voltamétrie cyclique, la spectroscopie Raman et la microscopie optique
3.	Dispositif comprenant le réacteur E3P	Dissolution électrochimique du minerai de chalcoppyrite
4.	Cellule à diaphragme poreux	Dissolution électrochimique du concentré de chalcoppyrite
5.	Cellule à membrane échangeuse d'ions	Idem

III. 2. Préparation des échantillons :

Le minerai de chalcoppyrite brut a été concassé dans un premier temps (concasseur à mâchoires) puis broyé dans un deuxième temps (broyeur à cylindres). A l'issue de ces opérations, le minerai est tamisé pour ne retenir que la fraction 2 - 4 mm utilisable par le réacteur 'E3P' (Électrode Poreuse Pulsée et Percolée).

Quant au concentré de chalcoppyrite, il a été homogénéisé, quarté, séché à 105 °C, afin d'éliminer l'eau libre et mis à l'abri de l'air. Une partie de ce concentré a été broyée à l'aide d'un broyeur vibrant annulaire jusqu'à une granulométrie prédéfinie.

III. 3. Appareillage de traitement électrochimique :

III. 3. 1. Préparation de la pastille :

L'étude sur le comportement électrochimique des cristaux purs de chalcoppyrite et de pyrite dans un électrolyte de 1 M HCl et 1 M NaCl a été réalisée sur une pastille dont le schéma est présenté par la figure III. 1. La procédure préparatoire de cette pastille est la suivante :

1. un échantillon de forme cylindrique de diamètre 11 mm est obtenu à l'aide d'un carottier. Celui-ci est sectionné en plusieurs pastilles d'épaisseur 3 - 5 mm. La surface géométrique est de 0,95 cm²,
2. Le contact électrique entre l'échantillon et un cylindre en cuivre est assuré à l'aide d'une pâte conductrice d'argent (A500H + A500R) fournie par la société Johnson Matthey,
3. L'ensemble est alors enrobé dans une résine époxy (EPOFIX), fournie par la société Struers, résistant jusqu'à une température de 80 °C,
4. La face de la pastille exposée à l'électrolyte est soigneusement polie au papier de carbure de silicium et ensuite à la pâte de diamant de 15, 7, 3, et 1 micron. Avant chaque essai la surface exposée est renouvelée.

Afin d'étudier le comportement électrochimique du concentré de chalcoppyrite, un nouveau type de pastille a été élaborée. Le mode préparatoire est le suivant :

1. le concentré est d'abord tamisé par voie humide pour ne retenir que la fraction comprise entre 100 et 120 µm puis traité dans une cuve à ultrasons, afin d'éliminer les particules fines éventuellement collées sur les particules,
2. un lit de particules de 11 mm de diamètre et d'environ 2 mm de hauteur est enrobé dans la même résine époxy citée ci - dessus,
3. après avoir soigneusement poli la face supérieure du lit, afin d'exposer une partie des particules, cette face est collée sur une plaque de verre et ensuite ramenée à 60 µm environ par polissage,
4. le contact électrique entre l'échantillon et le cylindre en cuivre est assuré par deux pâtes conductrices différentes. La première est une couche très mince de pâte de carbone, la seconde est une pâte conductrice d'argent. La couche mince de la pâte de carbone élimine le risque d'un contact éventuel de l'électrolyte avec la pâte d'argent,
5. la suite des opérations préparatoires est la même que celle des échantillons massifs.

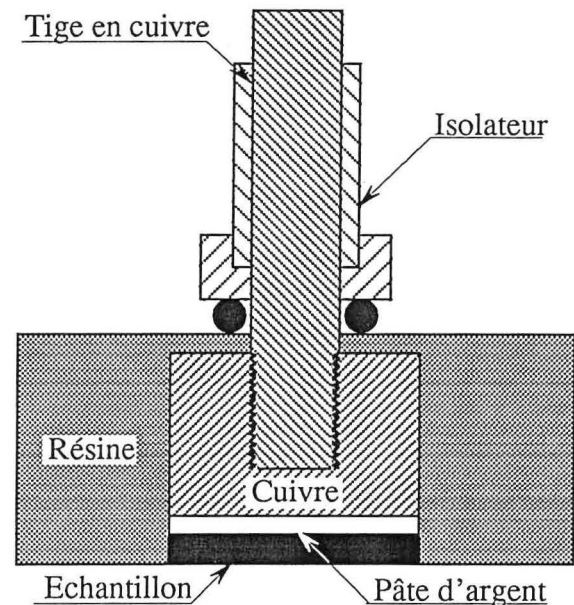


Figure III. 1 : Représentation schématique de la pastille utilisée.

Bien que les mesures électrochimiques obtenues avec cette pastille soient reproductibles d'une pastille à l'autre, la surface géométrique exposée n'est pas exactement connue.

Ces pastilles peuvent être utilisées comme une électrode stationnaire. Dans ce cas une tige en cuivre est vissée sur la pastille. Une bague en plastique assure alors l'isolation entre la liaison cylindre - tige et l'électrolyte; finalement les changements de la surface de l'échantillon peuvent être examinés facilement, en dévissant la pastille, par microscope électronique à balayage, microscope optique, spectroscopie Raman, etc.

La figure III. 2 décrit le dispositif expérimental employé au cours des essais utilisant la pastille. Celui - ci comprend un réacteur à double paroi ayant une capacité de 500 ml. Il est muni d'un couvercle hermétique permettant d'insérer l'électrode de travail (stationnaire ou tournante), l'électrode auxiliaire (en platine), l'électrode de référence (ECS), l'entrée de l'azote et de monter un dispositif de condensation si nécessaire. La température de l'électrolyte est maintenue constante avec une précision de $\pm 0,5$ °C, à l'aide d'un thermostat (Bioblock Scientifique Polystat Modèle 68602). Lorsqu'on utilise une électrode stationnaire, l'agitation est assurée par un agitateur tournant. Dans le cas d'une électrode tournante, la rotation de la pastille est assurée par un moteur Tacussel. Une légère surpression d'azote est maintenue pendant tous les essais.

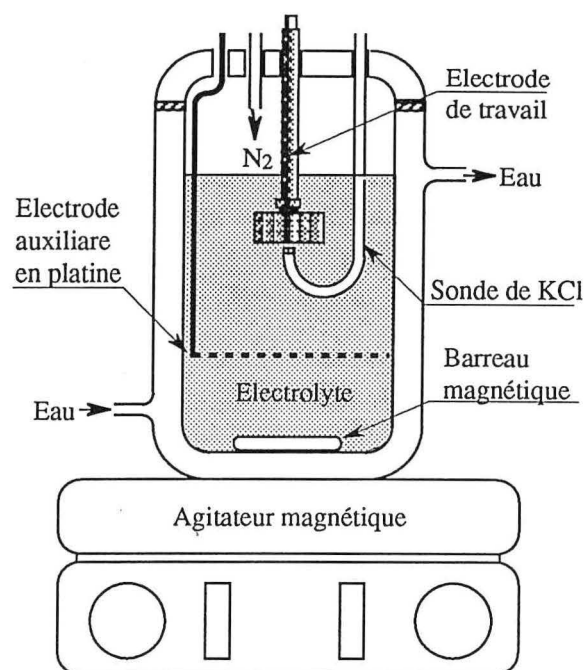


Figure III. 2 : Dispositif expérimental.

III. 3. 2. Dispositif des mesures 'in-situ' :

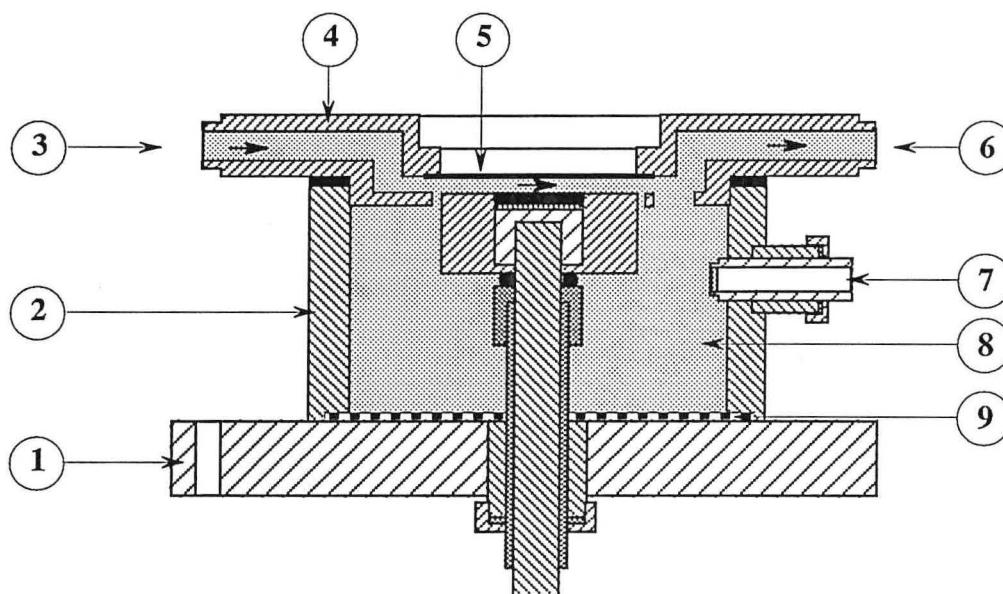
Les mesures 'in - situ' ont été réalisées à l'aide de la cellule spéciale schématisée dans la figure III. 3. Elle comprend :

1. le support, dont le rôle est de fixer la cellule sur le plateau du microscope,
2. une électrode de travail composée de la pastille et d'une tige en cuivre suivant le principe décrit ci-dessus. L'herméticité est assurée par un dispositif spécial. L'électrode de travail peut être facilement démontée,
3. une grille en platine qui joue le rôle de l'électrode auxiliaire,
4. une électrode de calomel saturée, dont le bout est placé à proximité de la surface de pastille,
5. un couvercle démontable muni : d'une fenêtre optique en verre d'épaisseur 0,2 mm, d'une entrée et d'une sortie d'électrolyte. Afin de d'optimiser le rayonnement provenant de la diffusion Raman et en raison des distances frontales limités des objectifs à gros grossissement, la face de la pastille exposée à l'électrolyte est placée au plus près de la fenêtre optique.

L'électrolyte circule en permanence, grâce à une pompe centrifuge, sur la surface de la pastille dans un circuit comprenant un réservoir fermé de 2 litres de l'électrolyte. Le réservoir de l'électrolyte est maintenu sous une légère surpression de l'azote.

III. 3. 3. Réacteur 'E3P' :

Un nouveau type de réacteur électrochimique appelé Électrode Poreuse, Percolante et Pulsée "E3P" a été utilisé au cours de cette étude pour la dissolution électrochimique du minerai de chalcopirite. Ce réacteur a été breveté et développé par le Laboratoire de Génie Électrochimique et Énergétique des Réacteurs, E.N.S.G.I.C., Toulouse. Il peut apparaître comme un compromis entre l'électrode fixe (bonne conductivité) et l'électrode fluidisée (travail en continu sans risque de colmatage). Les domaines d'application de ce réacteur sont très vastes car cette technique permet la récupération de certains métaux lourds électrolysables rencontrés en galvanoplastie (Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Pd) et des métaux précieux (Au, Ag).



1. Support 2. Corps de la cellule 3. Entrée de l'électrolyte 4. Couvercle 5. Fenêtre optique
6. Sortie de l'électrolyte 7. ECS 8. Electrolyte 9. Electrode

Figure III. 3 : Cellule spéciale destinée aux mesures 'in - situ'.

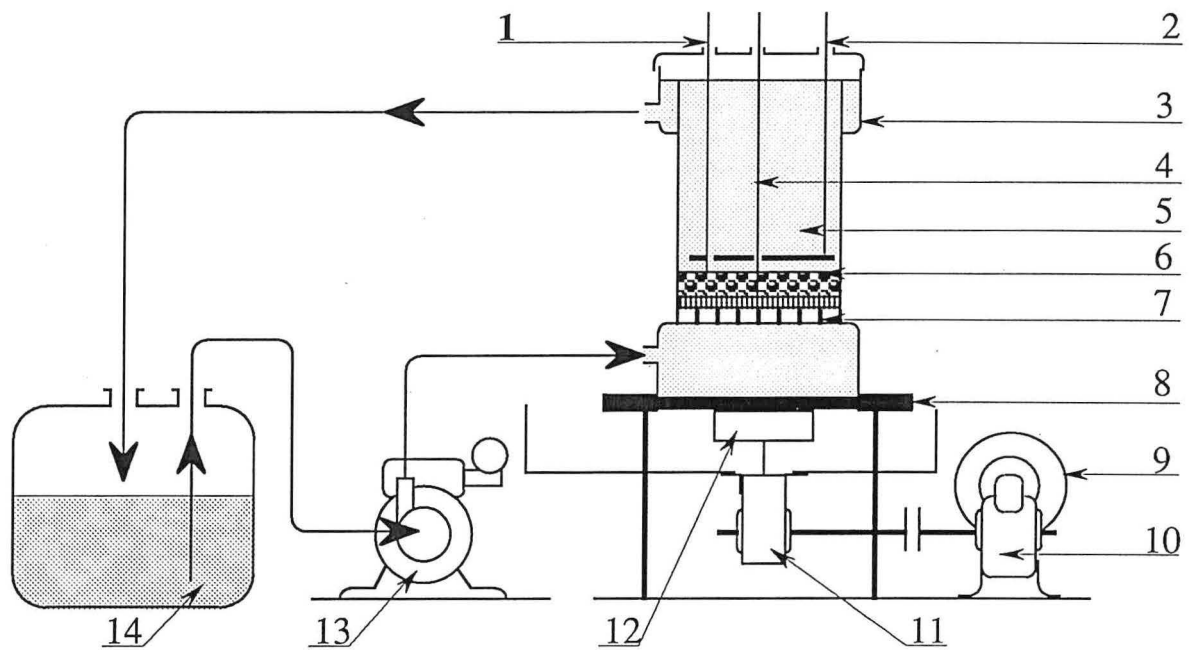
Le réacteur 'E3P' est jugé comme particulièrement performant pour le traitement des minerais de chalcopryrite. Ses principaux avantages résident dans la possibilité d'obtenir de grandes surfaces par unité de volume, liées à des vitesses de transfert de matière élevées par rapport à celles des réacteurs électrochimiques classiques à plaques. De plus, son régime hydrodynamique est tel qu'il peut détacher la couche de soufre élémentaire qui passive la surface de la chalcopryrite au cours de son oxydation.

Afin d'adapter le réacteur '3PE' pour la dissolution électrochimique du minerai de chalcopryrite, les modifications suivantes ont été effectuées :

- 1.** les grains en charbon sont remplacés par des particules de minerai de chalcopryrite,
- 2.** l'amenée du courant (en acier inoxydable) et la contre électrode (en titane recouvert par une couche de ruthénium) sont remplacées par des disques perforés en utilisant du graphite de haute qualité (CGW fournie par la société UGAR CARBONE FRANCE),
- 3.** les mesures électriques sont effectuées par un ensemble électrochimique dit "à trois électrodes", capable de fournir un courant jusqu'à 10 A.

Le dispositif expérimental comprenant ce réacteur est schématisé par la figure III. 4. Il comprend le réacteur E3P, le système de pulsation et le système de percolation.

Le réacteur : il est constitué d'un cylindre en altuglass® de 200 mm de diamètre interne qui comprend successivement un élément d'homogénéisation, dont le rôle est d'assurer une distribution uniforme de l'électrolyte sur toute la section du réacteur; le lit poreux des particules de minerai qui constitue l'électrode de travail et enfin l'électrode auxiliaire en graphite perforé, située au-dessus du lit. Le lit poreux est constitué de 500 g de particules de minerais. Le diamètre des particules est de 2 à 4 mm. L'amenée du courant est posée sur l'élément d'homogénéisation à la base du lit. Une sonde de diamètre externe négligeable est reliée à une électrode de référence au calomel saturé (ECS.) qui permet de mesurer la tension de pilotage. Le régime hydrodynamique du réacteur est illustré dans la figure III. 5.



- | | | | | |
|----------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------|
| 1. ECS | 2. Électrode auxiliaire | 3. Réacteur E3P | 4. Amenée de courant | 5. Électrolyte |
| 6. Lit de particules | 7. Section calmante | 8. Diaphragme | 9. Moteur | 10. Réducteur |
| 11. Bielle-manivelle | 12. Piston | 13. Pompe centrifuge | 14. Réservoir | |

Figure III. 4 : Dispositif expérimental comprenant le réacteur 'E3P'.

Le système de percolation : il permet à l'électrolyte de percoler le lit des particules de minerai dans le sens ascendant. Il est constitué d'une pompe centrifuge dont le débit est réglable et d'un réservoir d'électrolyte de 20 l d'électrolyte. La contribution de la percolation sur la vitesse instantanée de l'électrolyte est présentée sur la figure III. 5 par la vitesse V_0 .

Le système de pulsation : il est constitué d'un piston actionné par un moteur électrique couplé à un réducteur mécanique. La transformation du mouvement de rotation en mouvement de translation est assurée par un système bielle-manivelle. La fréquence et la durée de pulsation sont réglables. Il a été démontré que la présence du mouvement sinusoïdal favorise le transfert de matière. La pulsation impose un mouvement sinusoïdal d'équation :

$$y = a \cos \omega t \quad (\omega = 2\pi f) \quad \text{(III. 1)}$$

où f - la fréquence,
 a - l'amplitude du mouvement. Il faut souligner que le terme 'a' intègre à la fois le déplacement du piston et le rapport des sections piston/colonne.

La vitesse instantanée du liquide liée à cette pulsation est donnée par l'équation :

$$V = a \omega \sin \omega t \quad \text{(III. 2)}$$

alors que la vitesse instantanée en présence de l'écoulement permanent (V_0) est donnée par l'équation III. 3 :

$$V = V_0 + a \omega \sin \omega t \quad \text{(III. 3)}$$

Comme le montre la figure III. 5, pendant une période t_1 , la vitesse instantanée de l'électrolyte reste inférieure à la vitesse minimum de fluidisation V_{mf} . Le lit des particules du minerai demeure immobile, en maintenant ainsi un bon contact électrique entre les particules et par conséquent, une bonne conductivité de la matrice solide. La vitesse du liquide est même inversée pendant un court instant (situation c). Pendant la période t_2 , la fréquence du mouvement sinusoïdal est telle que la vitesse instantanée du liquide est supérieure à la vitesse minimale de fluidisation des

granules (situation a). Durant cette période les particules de la surface du lit sont alors recyclées vers la partie basse du lit et remplacées par des granules vierges. De plus, il est possible qu'au cours de cette période, le frottement entre les particules décape la couche de soufre élémentaire responsable de la passivation de la surface.

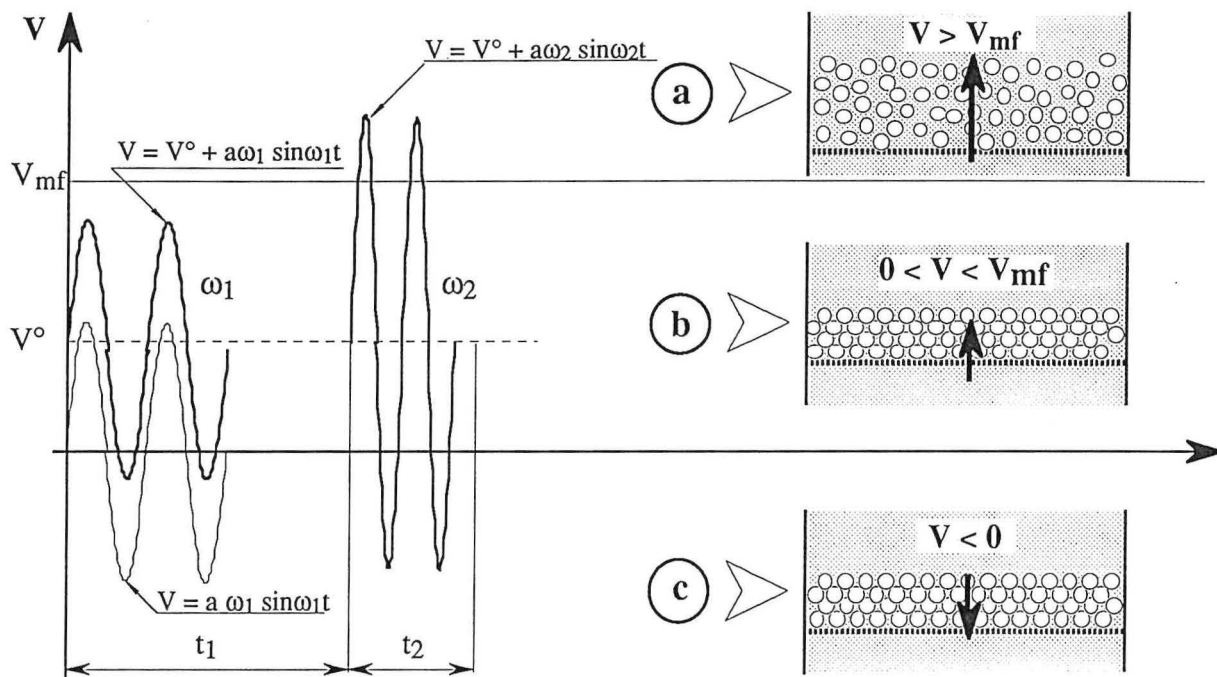


Figure III. 5 : Le régime hydrodynamique du réacteur 'E3P'.

III. 3. 4. Cellule électrochimique à diaphragme poreux :

Les essais préliminaires sur le traitement électrochimique du concentré de chalcopirite ont été réalisés en employant un réacteur schématisé par la figure III. 6. Celui-ci comprend :

- 1.** un réacteur à double enveloppe, qui permet de maintenir une température constante de l'électrolyte ($\pm 0,5$ °C) à l'aide d'un thermostat,
- 2.** un diaphragme poreux sous forme cylindrique fourni par la société SCHUMACHER, qui empêche les particules solides d'entrer en contact avec l'électrode auxiliaire,
- 3.** une amenée de courant en graphite, placée horizontalement au bout du réacteur,
- 4.** une électrode auxiliaire cylindrique, aussi en graphite, qui entoure le diaphragme,
- 5.** une sonde remplie de KCl saturé dont le bout est positionné à proximité de l'amenée du courant afin de mesurer le potentiel,
- 6.** un agitateur en titane actionné par un moteur électrique à vitesse réglable,
- 7.** un condenseur pour éviter l'évaporation de l'électrolyte à températures élevées.

III. 3. 5 . Cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions :

Afin d'empêcher le passage des cations entre les compartiments anodique et cathodique et d'obtenir une distribution uniforme du potentiel de l'amenée de courant, on a utilisé une nouvelle cellule comprenant une membrane anionique échangeuse d'ions. Comme le montre la figure III. 7, elle comprend :

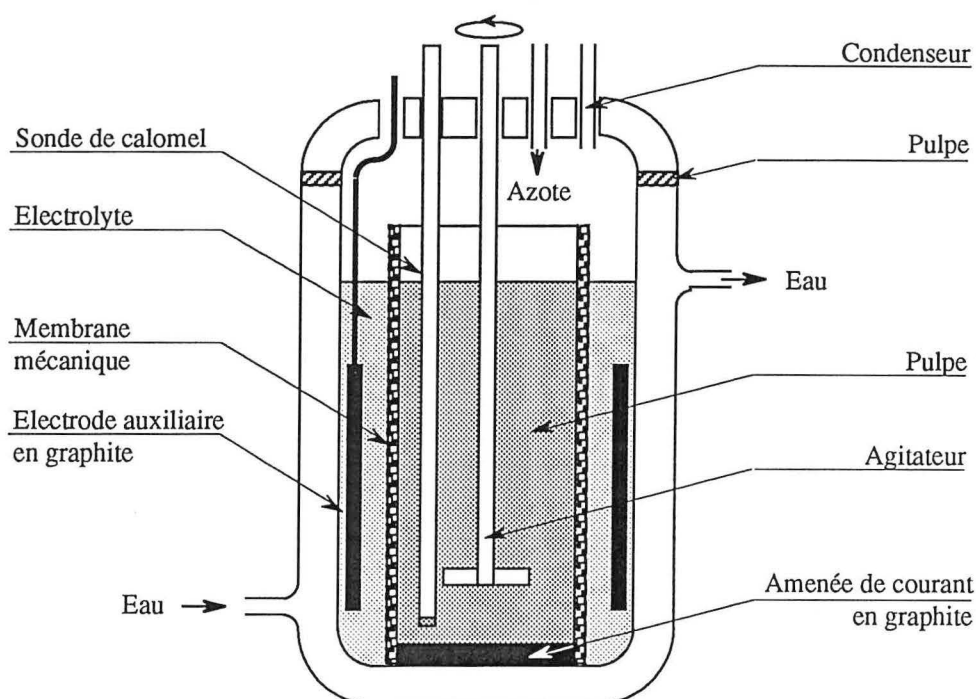


Figure III. 6 : Cellule électrochimique à diaphragme poreux.

- 1.** une cellule immergée dans une cuve d'eau, thermostatée à une température prédéfinie. La précision est de l'ordre de ± 2 °C. L'eau circule en permanence entre la cuve et un thermostat,
- 2.** le corps de la cellule qui est composé de deux parties symétriques détachables,
- 3.** une membrane anionique échangeuse d'ions fournie par la société IONAC. Elle a été traitée pendant quelques heures dans une solution de 1 M HCl à 60 °C et puis elle est serrée très fort entre les deux parties de la cellule afin d'éliminer les fuites d'électrolyte. Cette membrane ne permet que le passage des ions chlorures du compartiment cathodique vers le compartiment anodique,
- 4.** une amenée de courant et une contre électrode, les deux en carbone vitreux, fournies par la société CARBONE LORRAINE. Leurs dimensions sont de 2 x 8 x 8 cm alors que la surface exposée à l'électrolyte est de 64 cm². Afin d'avoir une distribution uniforme du potentiel, elles sont disposées parallèlement à l'extrémité de chaque compartiment. Un tel positionnement conduit à une chute considérable de la tension de la cellule mais, dans ce travail, nous sommes intéressés au potentiel de l'amenée du courant plutôt qu'à la tension entre les électrodes,
- 5.** une sonde remplie d'une solution saturée de KCl dont le bout est placé à proximité de l'amenée du courant. Le potentiel de l'amenée du courant est mesuré par rapport à une électrode de calomel saturé plongée dans cette sonde,
- 6.** un agitateur actionné par un moteur électrique dont la vitesse de rotation est réglable,
- 7.** une entrée d'azote pour empêcher l'oxydation des espèces solubilisées par l'air,
- 8.** un condenseur pour éviter l'évaporation de l'électrolyte à températures élevées.

Dans la cellule préalablement nettoyée, on introduit 500 ml d'électrolyte dans chaque compartiment. L'électrolyte est désoxygéné par le passage de l'azote avant l'immersion du concentré.

Afin d'éliminer les interactions entre l'oxygène et les sulfures en cours d'essais, on maintient une légère surpression d'azote dans la cellule à l'aide d'un tube en Pyrex. Un dispositif

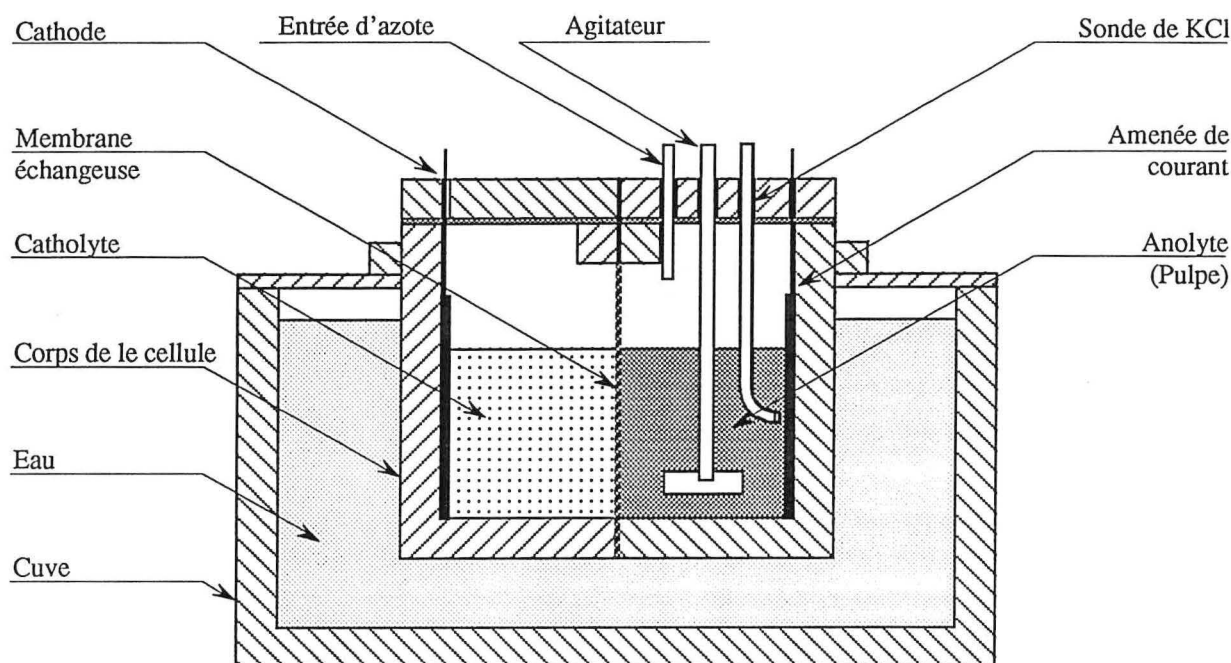


Figure III. 7 : Cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions.

spécial permet de prélever un volume de 5 ml sans mettre le contenu de la cellule au contact de l'air ambiant. Après chaque prélèvement, le même volume de solution pure est réintroduit dans le réacteur pour reconstituer le volume initial. Comme la sélectivité de la membrane échangeuse d'ions n'est pas parfaite, à la fin de chaque essai on analyse le catholyte pour diminuer l'erreur due au passage des ions de cuivre et de fer. D'autre part le résidu obtenu après la filtration est lavé par de l'eau chaude acidifiée, séché, pesé et soumis aux différentes analyses physico-chimiques.

III. 4. L'appareillage de mesures électriques :

Tous les réacteurs électrochimiques mentionnés ci-dessus sont pilotés par un ensemble électrochimique dit "à trois électrodes", fourni par la société TACUSSEL ELECTRONIQUE, France, comme schématisé dans la figure III. 8. Cet ensemble est constitué :

1. d'un potentiostat de forte puissance type PRT 20 - 10 X qui permet le passage d'un courant jusqu'à 10 A et d'appliquer une tension jusqu'à 24 V. Il est constitué de deux boîtiers : l'un des boîtiers contient l'alimentation stabilisée type PRT 20-10X, et l'autre le potentiostat proprement dit,
2. d'une interface, entre le potentiostat et le micro-ordinateur, de type IMT1. Elle est programmable et à mémoire intégrée. L'interface est commandée par un micro-ordinateur associé et exécute toutes les commandes envoyées par ce dernier,
3. un micro-ordinateur type PC équipé de deux logiciels électrochimiques nommés respectivement IMT1IFV et IMT1CHRONO permet la mise en oeuvre, en mode potentiostatique ou galvanostatique, de la plupart des techniques électrochimiques,
4. un shunt type SHT 115T est utilisé uniquement lorsque le courant traversant la cellule électrochimique est supérieur à 1 A.

III. 5. Examen des échantillons :

III. 5. 1. Microscope Électronique à Balayage :

Les analyses morphologiques, qualitatives ou semi - quantitatives des échantillons ont été réalisées à l'aide de l'un ou de l'autre des microscopes électroniques à balayage suivants :

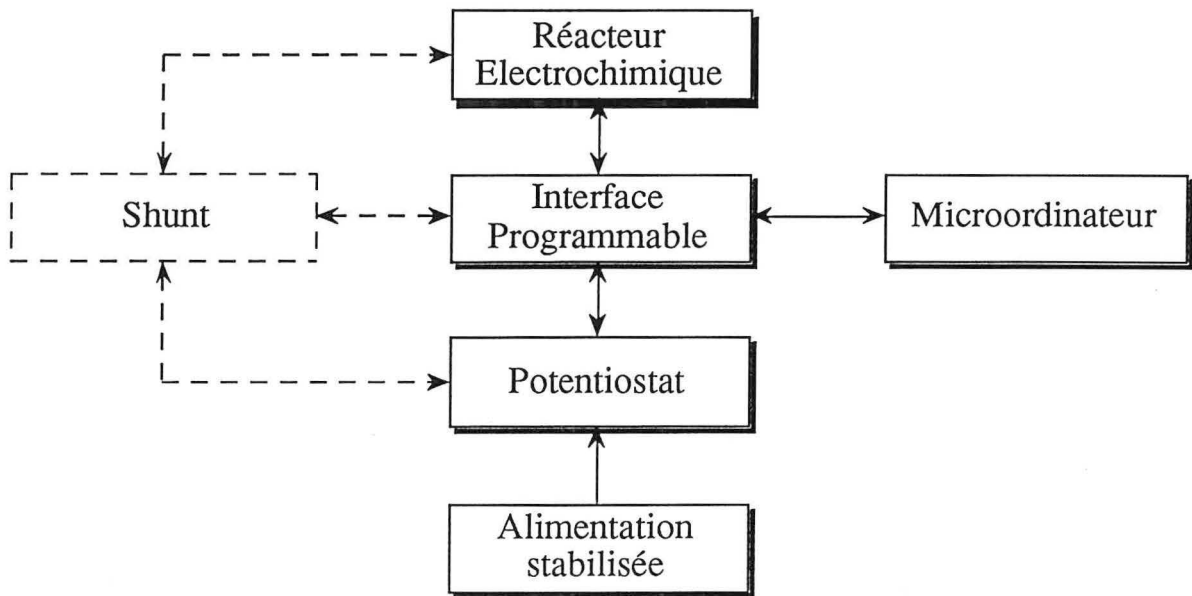


Figure III. 8 : Appareillage de mesures électriques.

1. Appareil de type CAMBRIDGE - STEREOSCAN 250 équipé d'un système d'analyse X par dispersion d'énergie, capable d'analyser des éléments de numéro atomique supérieur ou égal à 11 (Faculté des Sciences, Université de Nancy I),
2. Microscope Électronique à Balayage de modèle GEOL permettant l'analyse des éléments de numéro atomique supérieur ou égal à 6 (Faculté des Sciences, Université de METZ)

III. 5. 2. Analyses radiocristallographiques :

La diffraction de RX a été effectuée avec un Diffractomètre CGR, type Jobin et Yvon, équipé d'une anticathode interchangeable de cuivre ou de cobalt (CNRS, CRPG, Vandœuvre). Les résultats d'une telle analyse sont obtenus sous forme d'un diffractogramme qui représente l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction. La comparaison de valeurs d_{hkl} du diffractogramme avec celles trouvées dans les fiches JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) permet d'identifier les phases cristallines des échantillons.

III. 5. 3. Analyses chimiques :

Les analyses chimiques ont été réalisées par absorption atomique. Le spectromètre utilisé est du type Perkin Elmer 403. D'autres méthodes analytiques telles que ICP (Inducted Coupled Plasma) ou la turbimétrie ont été également utilisées. (CNRS, CRPG, Vandœuvre; Laboratoire Central d'Analyse du CNRS, Lyon).

III. 5. 4. Surface spécifique :

Les mesures ont été faites à l'aide d'un analyseur de surface spécifique de type Beta Scientific Corp. Il utilise la méthode du flux continu qui consiste à mesurer à l'aide de catharomètres la quantité d'azote adsorbée en monocouche à la surface de l'échantillon à basse température.

III. 5. 5. Analyse granulométrique :

L'appareil utilisé est du type Malvern sizer SB.OB. Les mesures granulométriques sont basées sur le principe de diffraction de lumière laser. Cet appareil se situe dans la catégorie des systèmes optiques non - imagés car le classement par taille est effectué sans former une image de la particule sur le détecteur.

Cet appareil utilise deux formes de configuration optique pour fournir une spécification unique. La première est la méthode optique la plus connue, appelée "Optique Conventiennelle de Fourier". La seconde est une nouvelle configuration optique appelée "Optique de Fourier Inverse", utilisée pour permettre d'étendre la gamme de mesure jusqu'à 0,1 μm .

CHAPITRE IV

Caractérisation physico - chimique des échantillons

Deux échantillons différents, provenant d'Albanie, étaient disponibles pour cette étude. Le premier est un minerai naturel de chalcopryrite, tandis que le deuxième est un concentré de flottation de cuivre. Leurs caractéristiques physico - chimiques ont été déterminées par les méthodes décrites au chapitre III.

IV. 1. Microscope Électronique à Balayage (MEB) :

Le système de microanalyse a permis d'identifier les éléments contenus dans les échantillons (Tableau IV.1) alors que l'examen morphologique a permis de caractériser leur texture. La figure IV. 1 montre quelques images obtenues par les électrons rétrodiffusés et les spectres correspondants aux différentes phases détectées sur la surface des pastilles polies de minerai. L'analyse semi - quantitative suggère la présence de composés dont les compositions chimiques sont proches de FeS_2 , CuFeS_2 , SiO_2 , CaCO_3 , ZnS , et d'une phase non identifiée contenant Fe, O, Cl, Ca et Al. Il faut remarquer que dans la plupart des particules, la chalcopryrite est encastrée dans une matrice de pyrite.

La figure IV. 2 montre les images en électrons rétrodiffusés et les spectres obtenus sur quelques grains polis du concentré de flottation enrobés préalablement dans une résine époxy. Il semble que les phases majeures sont la chalcopryrite et la pyrite, mais aussi la silice et une phase contenant Fe, Si, Al, Mg et O. La composition chimique de cette dernière est proche de celle du clinocllore dont la formule est $(\text{Mg}, \text{Fe})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Comme dans le cas du minerai, on peut observer que les particules de chalcopryrite sont souvent incluses partiellement ou complètement dans une matrice de pyrite, silice ou de l'autre phase oxydée.

Tableau IV. 1 : Analyse élémentaire qualitative des échantillons.

N°	Echantillon	Éléments (par ordre décroissant des pics)
1.	Minerais de cuivre	S, Fe, Cu, Si, Ca, O, C, Cl, Zn, Al
2.	Concentré de cuivre	S, Fe, Cu, Si, Mg, O, Al

IV. 2. Microscope optique (MO) :

La figure IV.3 montre l'analyse morphologique de la surface polie de quelques grains de minerai, obtenue par le microscope optique en lumière réfléchiée (photos 1 - 5) et polarisée (photo 6). Plusieurs phases telles que la pyrite, la chalcopryrite, la silice et une phase oxydée ont été détectées. Les photos 4 et 5 montrent que, comme déjà observé au MEB, la chalcopryrite englobée dans une matrice de pyrite. Il faut signaler qu'au cours du traitement électro- ou hydro-métallurgique, cette partie de chalcopryrite reste inattaquable.

IV. 3. Diffraction des rayons X (DRX) :

La figure IV. 4 donne les diffractogrammes des deux échantillons. Les échantillons sont bien cristallisés. On peut observer que, conformément aux résultats obtenus par le MEB et le MO,

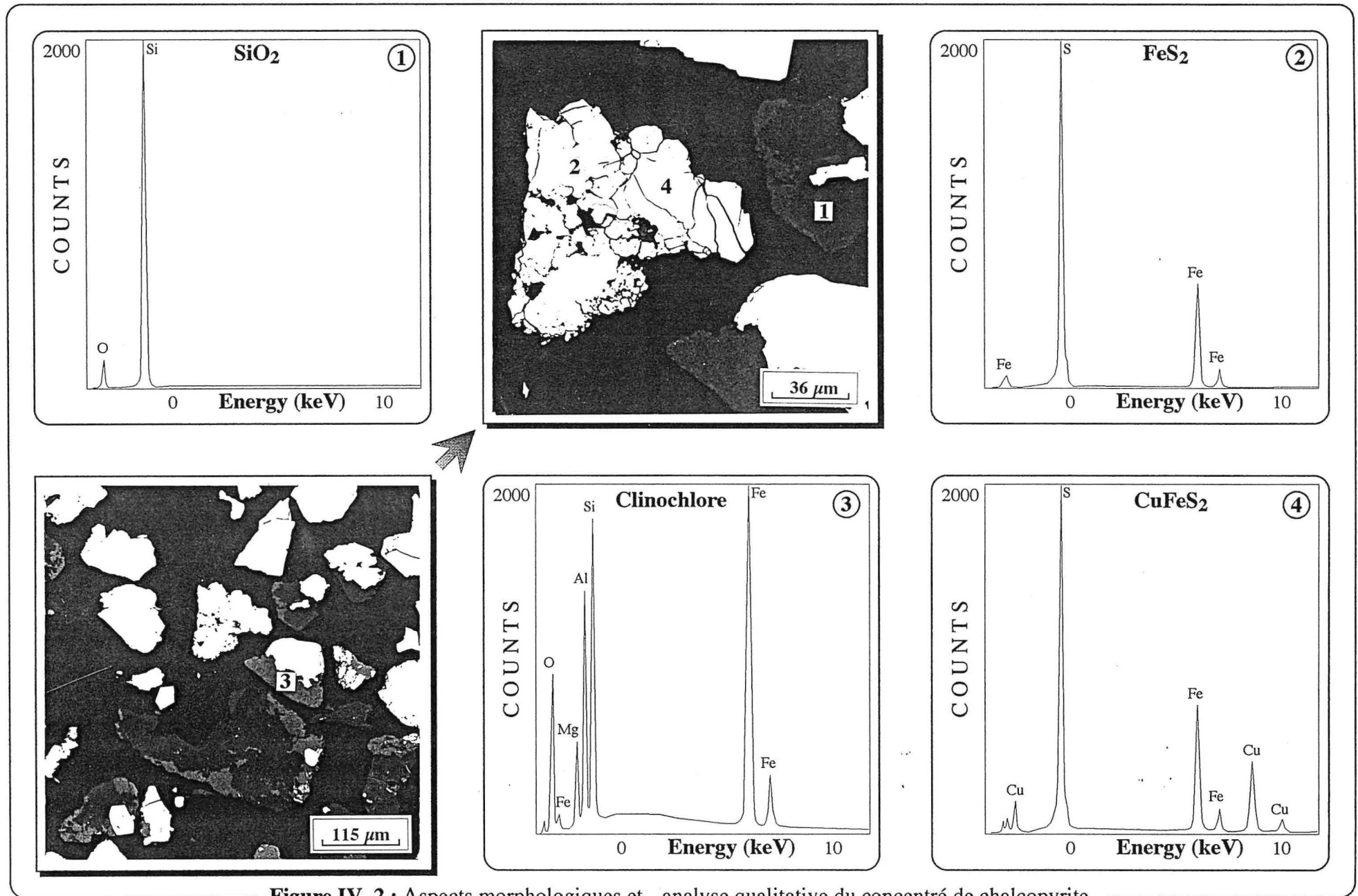


Figure IV. 2 : Aspects morphologiques et analyse qualitative du concentré de chalcopyrite.

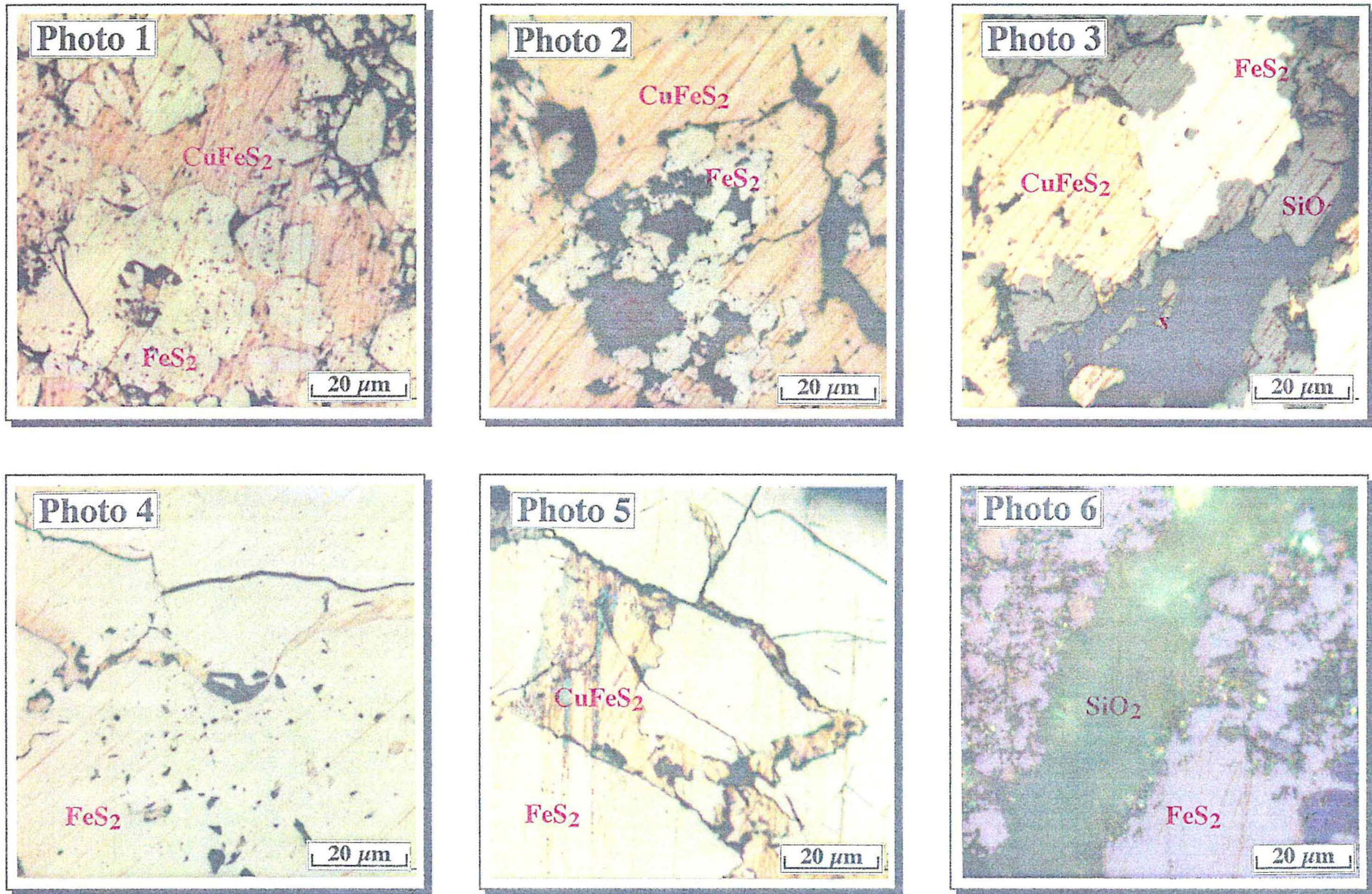


Figure IV. 3 : Aspects morphologiques du minerais de chalcopyrite obtenus par le microscope optique

la chalcopryrite, la pyrite et la silice sont bien les phases majeures du minerai de chalcopryrite. En effet, certains composés peuvent ne pas être identifiés par DRX à cause de leurs faibles teneurs, à cause de leur état de cristallisation ou encore, à cause de la superposition des pics (par exemple, les pics de ZnS sur ceux de FeS₂). Le diffractogramme de la partie magnétique du minerai, obtenus après le broyage et la séparation magnétique du minerai, révèle la présence de Fe₃O₄. Il faut noter que ni le CaCO₃ libre ni la phase oxydée contenant Fe, O, Si, Ca et Cl n'ont pas été identifiés par DRX.

Le diffractogramme du concentré de flottation montre la présence de CuFeS₂, FeS₂, SiO₂, (Mg, Fe)₆(Si, Al)₄O₁₀(OH)₈ et de Fe₃O₄. Comme dans le cas du minerai, la sphalérite n'a pas été détectée à cause de sa faible teneur.

IV. 4. Composition chimique et minéralogique :

Les analyses chimiques des échantillons bruts ont été réalisées au laboratoire du Service Central d'Analyses du CNRS à Lyon. Le tableau IV. 2 en donne les résultats ainsi que la composition minéralogique calculée à partir des composés détectés par MEB, MO et DRX. Il faut noter que la surface spécifique du concentré brut est de l'ordre de 0,63 m²/g.

Le tableau IV. 3 donne la répartition du cuivre et du fer dans les différentes phases contenues dans le minerai et le concentré de chalcopryrite. Ce tableau montre que pour les deux échantillons, on peut considérer que le cuivre est sous forme de chalcopryrite alors que le fer est réparti entre la chalcopryrite, la pyrite et les autres phases. En outre, environ 10 % du fer appartient à des phases autres que la chalcopryrite et la pyrite.

Tableau IV. 2 : Composition chimique et minéralogique des échantillons.

Echantillon	Composition chimique		Composition minéralogique	
	Élément	%	Phases	%
Minerai	Cu	4,80	CuFeS ₂	13,9
	Fe	37,1	FeS ₂	62,5
	S	38,6	ZnS	1,1
	Zn	0,8	SiO ₂	2,4
	Ca	4,7	CaCO ₃	11,6
	Autres	14,0	Autres	8,5
	Concentré	Cu	17,0	CuFeS ₂
Fe		33,1	FeS ₂	32,6
S		34,9	ZnS	1,0
Zn		0,7	SiO ₂	7,5
Si		3,5	CaCO ₃	0,1
Ca		0,3	Autres	9,1
Autres		10,5		

Tableau IV. 3 : Répartition de Cu et de Fe dans les phases du minerai et du concentré.

Phases	Minerais		Concentré	
	Cu (%)	Fe (%)	Cu (%)	Fe (%)
Chalcopryrite	100,0	11,4	100,0	45,2
Pyrite	0,0	78,3	0,0	45,8
Autres	0,0	10,3	0,0	9,0
Totale	100,0	100,0	100,0	100,0

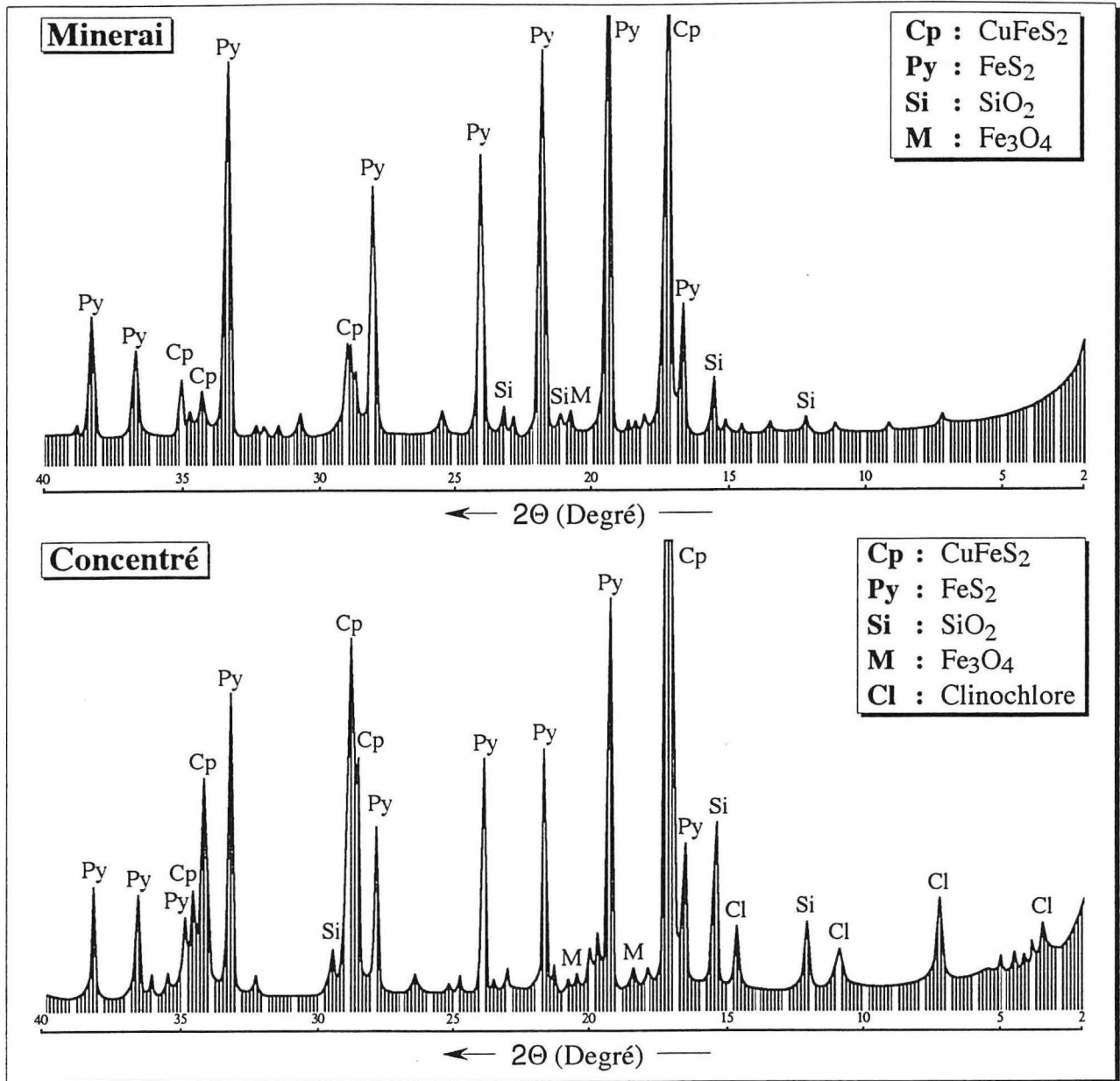


Figure IV. 4 : Diffractogrammes X des échantillons.

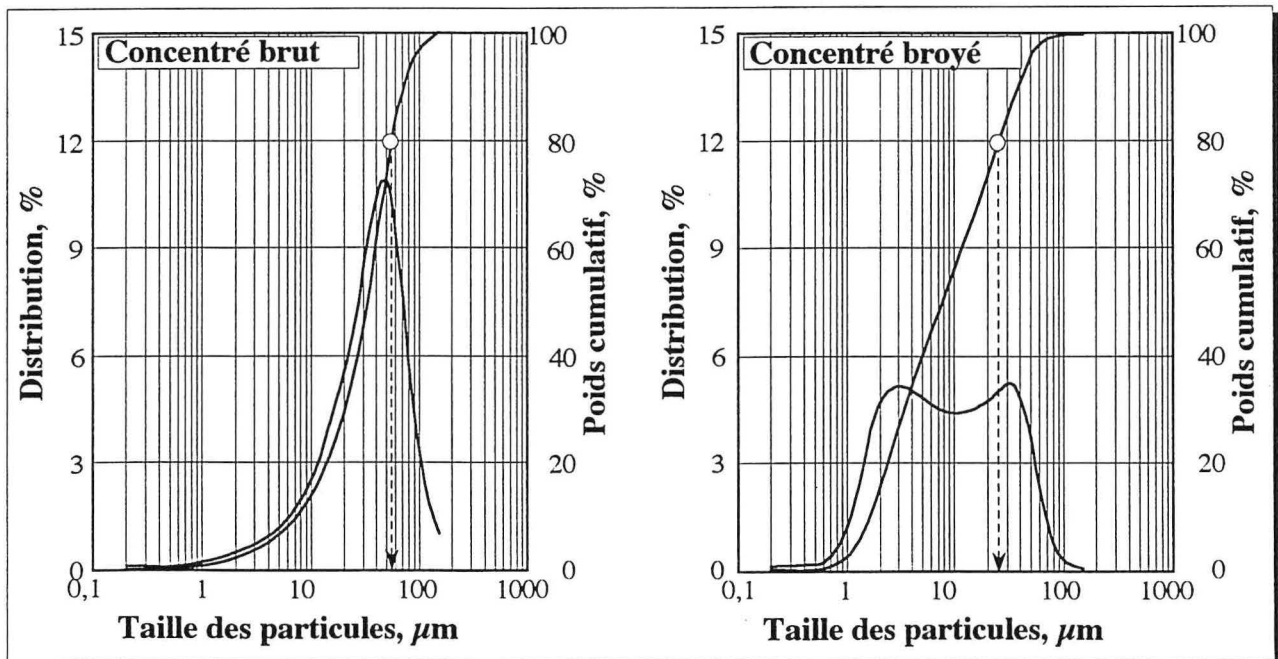


Figure IV. 5 : Distribution granulométrique du concentré de chalcoppyrite

IV. 5. Analyse granulométrique :

L'analyse granulométrique du concentré brut de chalcopryrite, et celle du concentré obtenu après le broyage sont représentées par la figure IV. 5. On peut remarquer que le concentré brut a un d_{80} d'environ 50 μm alors que le concentré broyé a un d_{80} d'environ 12 μm .

IV. 6. Conclusions :

Minerai de chalcopryrite

Tout le cuivre est présent sous forme de chalcopryrite qui représente environ 13,9 % de l'échantillon. L'association minérale de ce minerai est formée par une gangue importante constituée de pyrite (62,5 %), de carbonates (11,6 %) et de silice (2,4 %). L'examen de l'échantillon au MEB et au MO montre qu'une partie de la chalcopryrite est encadrée dans une matrice de pyrite. Environ 10 % du fer total contenu appartient aux phases autres que la chalcopryrite et la pyrite.

Concentré de flottation:

Il s'agit de concentré de chalcopryrite provenant de la flottation. Il est moyennement riche en cuivre (17 %) et riche en fer (33,1 %). Comme dans le cas du minerai l'association minérale est formée par une gangue importante constituée surtout de pyrite (32,6 %), de silice (7,5 %) et de clinocllore. Le concentré brut a un d_{80} d'environ 50 μm alors que le concentré broyé plus finement a un d_{80} d'environ 12 μm . La surface spécifique du concentré brut est de l'ordre de 0,63 m^2/g .

CHAPITRE V

Dissolution électrochimique de la chalcopirite et de la pyrite sous forme de pastilles

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les processus électrochimiques ayant lieu au cours de la dissolution électrochimique des pastilles de chalcopirite et de pyrite dans un milieu chlorhydrique. Les échantillons ont une pureté > 99 % et proviennent de la même source que le minerai et le concentré de chalcopirite. Les changements de la surface sont étudiés en fonction du potentiel appliqué, par la Microspectroscopie Raman et la Microscopie Optique couplées avec la Voltamétrie Cyclique. Des vitesses extrêmement lentes de balayage de potentiel (0,05 - 0,14 mV/s) ont été utilisées, afin d'obtenir une quantité suffisante de matière à analyser. D'autres techniques telles que la DRX et la MEB ont été aussi utilisées pour identifier les phases à la fin de chaque essai.

Les essais ont été réalisés en utilisant la pastille présentée par la figures III.1 et les dispositifs décrits dans les figures III.2 et III. 3. L'électrolyte est composé de 1 M HCl et 1 M NaCl. Toutes les mesures ont été effectuées à 20 °C. Afin d'empêcher l'oxydation des espèces chimiques en solution par l'air et d'éliminer le H₂S fabriqué au cours de la réduction, les essais ont été réalisés sous une légère surpression d'azote. Les mesures électriques sont exprimées en densité de courant et le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de calomel saturé.

V. 1. Chalcopirite :

V. 1. 1. Voltamétrie cyclique :

Lorsque la pastille est immergée dans l'électrolyte, on observe que le potentiel de repos évolue en fonction du temps pour atteindre une valeur fixe d'environ 215 mV vers ECS. La figure V. 1 montre les voltamogrammes cycliques obtenus avec une pastille de chalcopirite en utilisant une vitesse de balayage de 5 mV/s. Excepté le type de la polarisation initiale, toutes les autres conditions expérimentales utilisées pour tracer les voltamogrammes présentés dans les figures V.1a et V.1b sont les mêmes. Les courbes de polarisation sont établies en faisant croître (courbe 1, figure V. 1a) ou décroître (courbe 2, figure V. 1b) le potentiel de l'électrode linéairement à partir du potentiel de repos et en enregistrant les variations du courant. Plusieurs cycles voltampérométriques ont été tracés, en balayant le potentiel entre -0,6 et 1,0 V vers ECS. A partir du troisième cycle, les allures des voltamogrammes cycliques sont identiques à celles du deuxième cycle. Pour cette raison, seuls les deux premiers cycles sont tracés sur la figure.

L'analyse des allures des voltamogrammes cycliques conduit à faire les remarques suivantes :

- 1.** Quel que soit le type de la polarisation initiale, à partir du deuxième cycle l'allure des voltamogrammes cycliques est identique. On peut observer six pics anodiques (A₁ - A₆) et trois pics cathodiques (C₁ - C₃).
- 2.** Les pics anodiques A₁ - A₄ semblent n'apparaître que suite au balayage du potentiel vers le côté cathodique.
- 3.** L'existence des pics cathodiques C₁ et C₂ est apparemment reliée à la présence des pics anodiques A₃ et A₄.
- 4.** Les pics anodiques A₅ et A₆ et le pic cathodique C₃ apparaissent dans tous les cas.

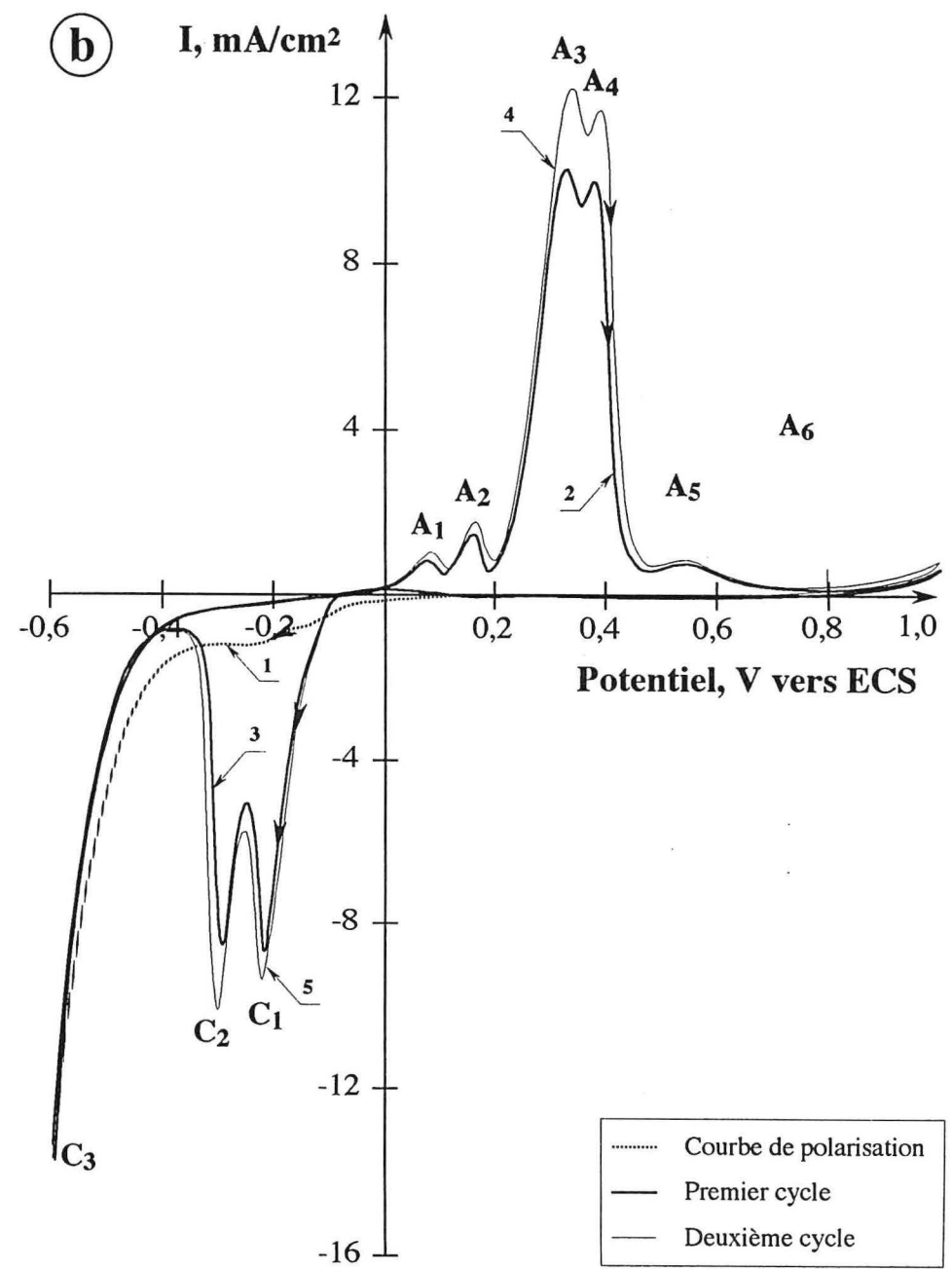
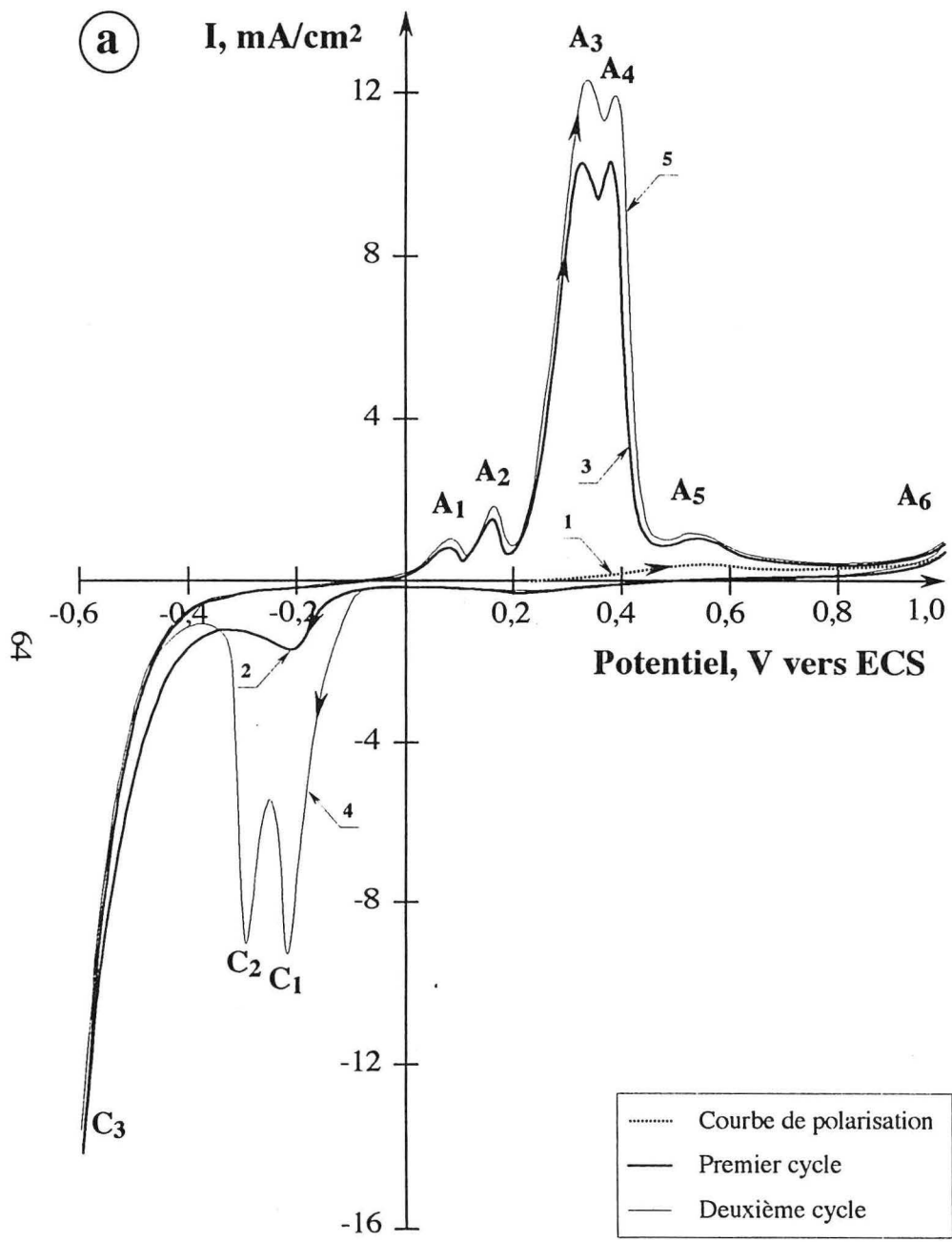


Figure V. 1. : Voltammogrammes cycliques obtenus avec une pastille de chalcopryrite. Polarisation initiale (a) anodique et (b) cathodique

Les études faites par d'autres chercheurs ont montré que la dissolution électrochimique de la chalcopirite s'effectue par une succession des phases intermédiaires (Mathieu et Rickert, 1972; Koch et Mc-Intyre, 1976; Brage et al., 1979; Brennet et al., 1974). Cependant, il subsiste des désaccords sur les interprétations des transformations électrochimiques parmi ces auteurs. L'étude des processus électrochimiques correspondant aux pics $A_1 - A_4$, C_1 et C_2 est le principal but de ce chapitre.

Il est possible que les pics A_1 , A_2 , A_3 et A_4 correspondent soit à l'oxydation de plusieurs phases créées au cours de la réduction de la chalcopirite soit à l'oxydation d'une seule phase par une succession de phases intermédiaires. Il semble que les pics A_1 et A_4 et les pics C_1 et C_2 apparaissent lorsque la vitesse de transformations électrochimiques est plus rapide que celle de balayage.

Les pics A_5 , A_6 ont déjà été observés et interprétés par plusieurs chercheurs, dont Ammou - Chokroum et al. (1979); Biegler et Swift (1979); Warren (1985) et Radyushkina et al. (1986), et ne feront pas l'objet d'une étude détaillée dans ce travail. D'après ces auteurs, le pic A_5 correspond à l'oxydation électrochimique d'une phase superficielle, dont la composition chimique est proche de CuS , formée par l'attaque acide de la chalcopirite selon la réaction II. 4. Le pic A_6 a été attribué à l'oxydation électrochimique de la chalcopirite d'après les réactions II. 7, II. 8, II. 11 et II. 13 (décrivant la formation des phases intermédiaires, du soufre élémentaire et du sulfate).

L'observation *'in - situ'* par la microscopie optique en utilisant une vitesse lente de balayage (0,14 mV/s) montre qu'au cours de la polarisation anodique, l'oxydation s'effectue par la création de germes, seulement sur des zones très limitées de la surface. Le nombre de ces centres croît rapidement en augmentant le potentiel. La figure V.2 illustre la cinétique de leur formation lorsque le potentiel est maintenu constant (0,9 V vers ECS).

Contrairement à ce qui se passe au cours de l'oxydation, la réduction électrochimique semble s'effectuer sur toute la surface exposée de l'échantillon. La figure V. 3 montre des aspects morphologiques de la surface de la chalcopirite, observés *"in-situ"* avec un microscope optique. Les photos 1 - 5 illustrent les changements en fonction du potentiel, au cours de la polarisation cathodique, la vitesse de balayage étant 0,14 mV/s. Comme le montre cette figure, des profonds changements de la surface ont été observés à - 0,4 V vers ECS (photo 2). Lorsque le potentiel est de l'ordre de -0,45 mV vers ECS (photo 3) on peut observer la présence de deux phases différentes. Il a été impossible de les identifier. Cependant, en se référant à leurs couleurs, on suppose qu'il s'agit de la bornite et d'un sulfure de cuivre. Le balayage du potentiel vers le côté cathodique conduit à la réduction partielle de ces phases pour donner finalement le Cu_2S (photo 4 et 5). A -0,6 V vers ECS environ 95 % de la surface totale de l'échantillon est recouverte par le Cu_2S .

Comme le montre les photos de la figure V. 4, il semble que la vitesse de balayage de potentiel, la manière dont on impose le potentiel et la durée de la réduction, influencent les transformations électrochimiques au cours de la réduction. La photo 1 montre la surface de la chalcopirite après le balayage du potentiel à partir du potentiel de repos jusqu'à -0,6 V en utilisant une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Elle témoigne en faveur de la présence de plusieurs phases. La photo 2 montre la morphologie de la surface après la réduction électrochimique à potentiel constant (-0,6 V vers ECS) pendant 60 s. On peut constater que dans ce cas, la réduction s'effectue uniformément sur toute la surface de l'échantillon. Si l'on prolonge la réduction à -0,6 V (photo 3), on remarque la formation d'une couche bleue qui donne elle - même naissance à une nouvelle phase qui correspond peut - être au Cu_2S . Cependant, quelle que soit la vitesse du balayage et la manière dont on impose le potentiel, la réduction électrochimique de la chalcopirite semble s'effectuer par une succession des phases intermédiaires.

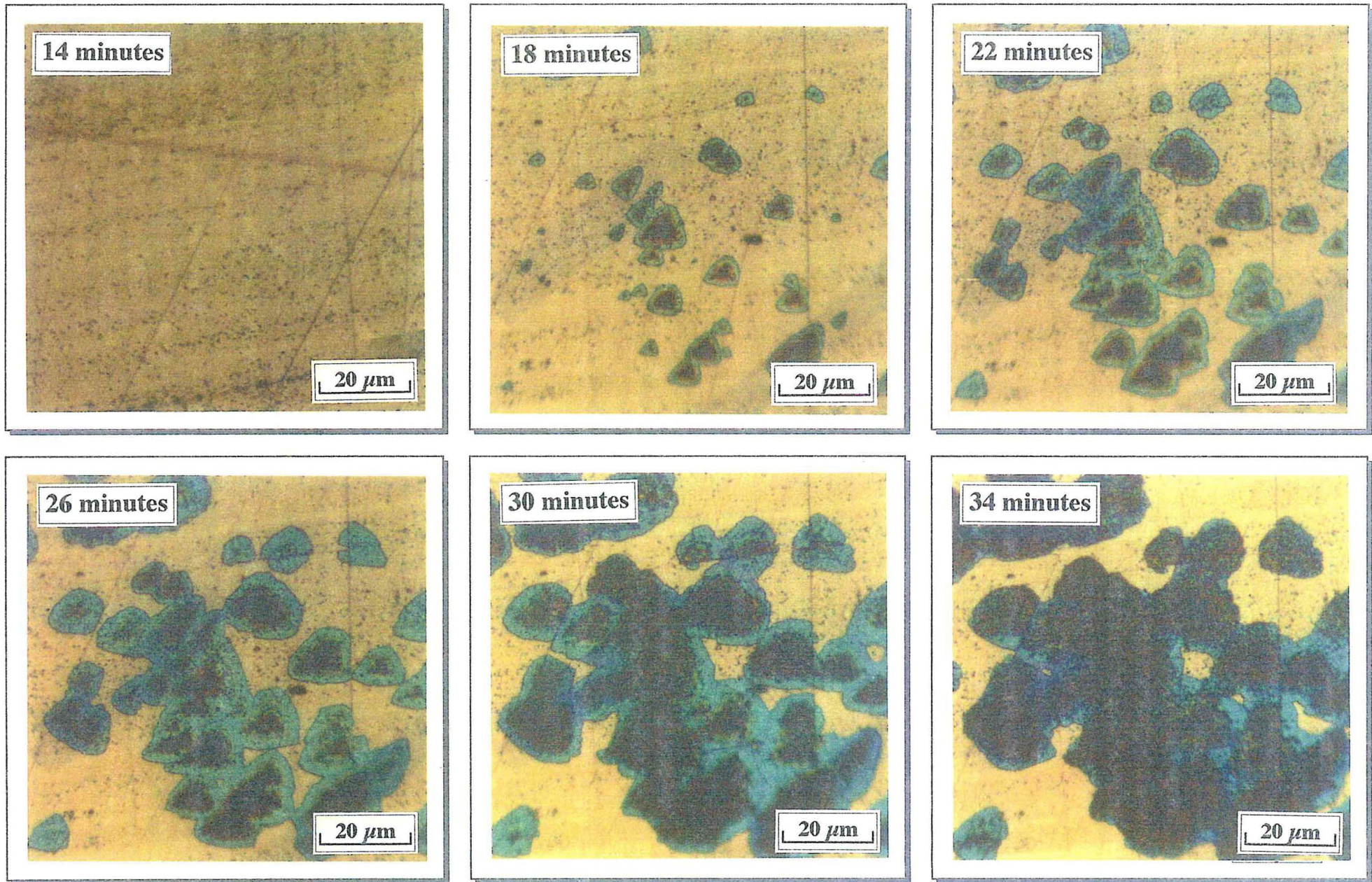
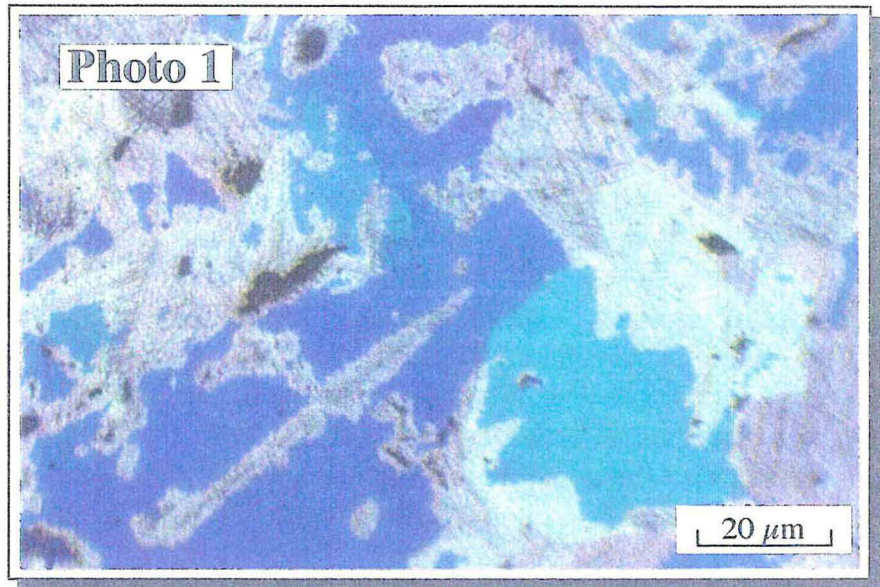
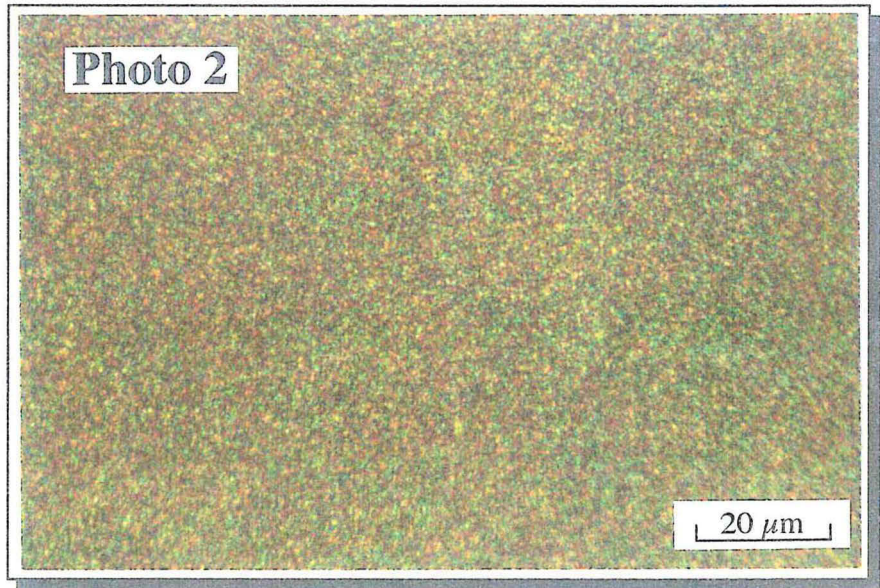


Figure V. 2 : Cinétique de formation des germes au cours de l'oxydation de CuFeS_2 à 0,9 V vers ECS

Surface de la chalcopirite observée au microscope optique après la polarisation cathodique à partir du potentiel de repos jusqu'à - 0,6 V en utilisant une vitesse de balayage de 0,5 mV/s.



Surface de la chalcopirite observée au microscope optique après la réduction électrochimique à potentiel constant (- 0,6 V) pendant 60 secondes.



Surface de la chalcopirite observée au microscope optique après la réduction électrochimique à potentiel constant (- 0,6 V) pendant 5 minutes.

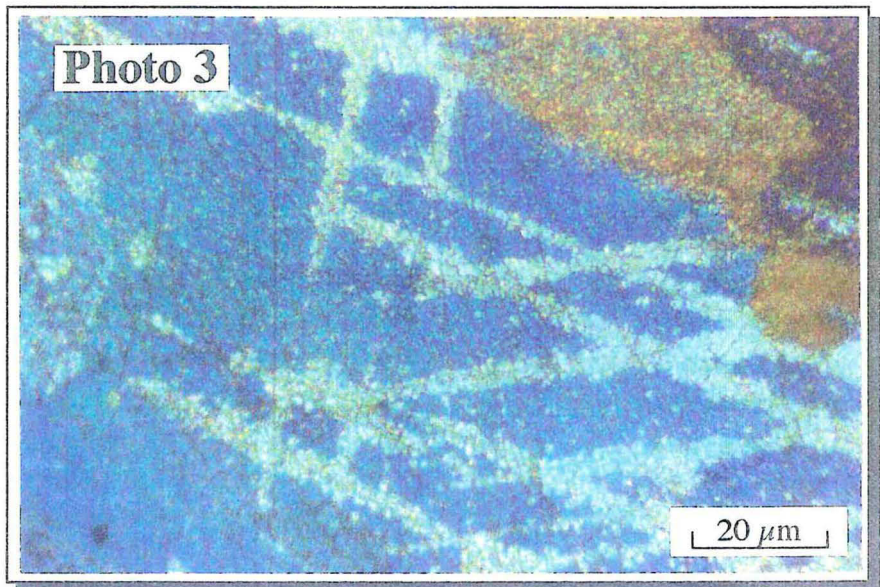


Figure V. 4 : Effet du type de réduction électrochimique sur la morphologie de la surface de CuFeS_2 .

A partir des voltamogrammes cycliques obtenus expérimentalement, on a calculé leurs composantes élémentaires en supposant que le profil de ces composantes est une distribution Gaussienne. Dans la figure V. 5 on a tracé le nombre minimum nécessaire de ces composantes pour la partie (a) anodique et (b) cathodique des voltamogrammes, pour obtenir une bonne corrélation entre la courbe expérimentale et la somme de ces composantes. Il ressort de cette figure que les pics A₃, A₄, C₁ et C₂ semblent représenter plusieurs transformations électrochimiques. Une gamme très large de vitesses de balayage (1667 à 8,3 mV/s) a été utilisée, pour pouvoir maximiser le nombre de composants de ces pics comme le montre la figure V. 6. Pour des vitesses de balayage supérieures à 42 mV/s, les pics anodiques A₃ et A₄ et les pics cathodiques C₁ et C₂ ne sont pas bien définies. La meilleure démultiplication des voltamogrammes a été obtenue avec des vitesses lentes. De toute façon, même en utilisant des vitesses extrêmement lentes (0,05 mV/s), il n'a pas été possible de résoudre totalement les pics A₃, A₄, C₁ et C₂. Apparemment, les potentiels de ces transformations électrochimiques sont très proches les uns des autres, ce qui rend difficile la démultiplication des pics correspondants.

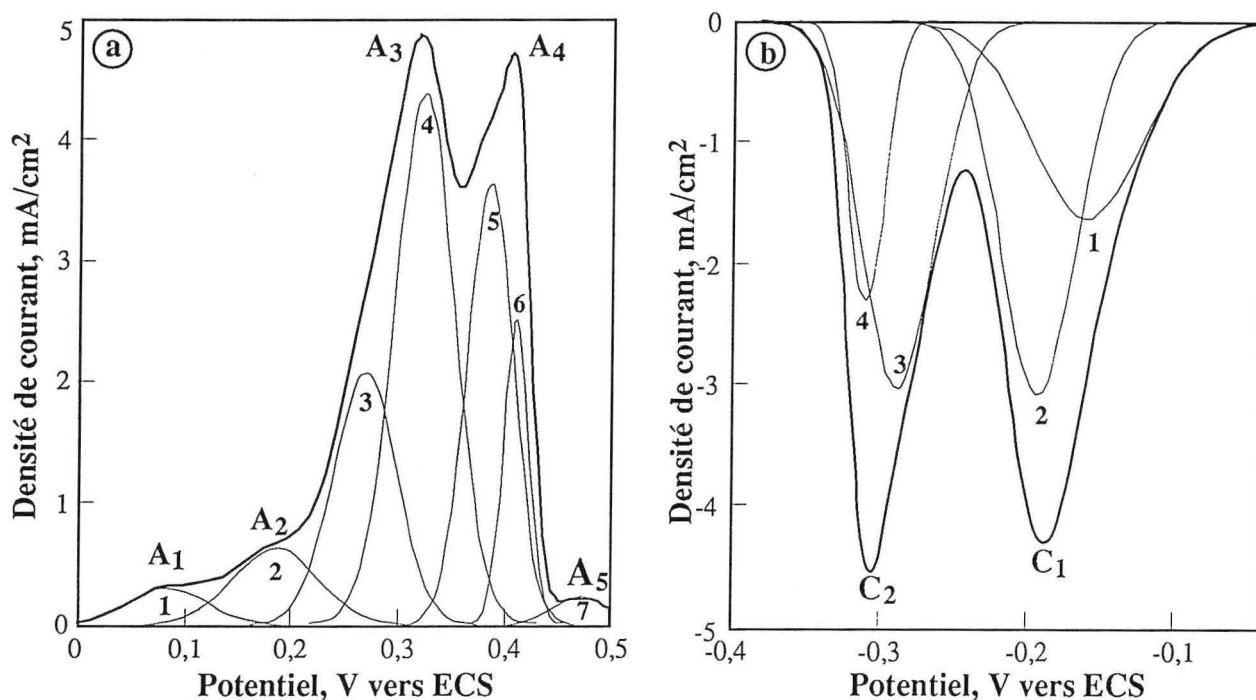
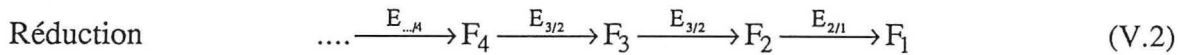
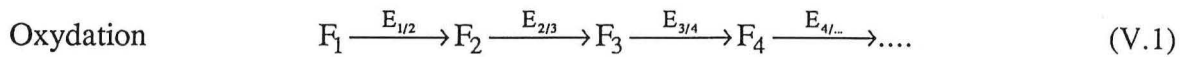


Figure V. 5 : Décomposition des voltamogrammes en courbes élémentaires.

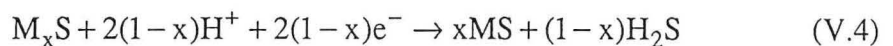
Une autre série d'expériences a été réalisée afin d'avoir plus d'informations sur la nature de ces transformations. Le potentiel de l'électrode est balayé avec une vitesse de 5 mV/s à partir du potentiel de repos jusqu'à -0,6 V (polarisation cathodique), puis inversé jusqu'à un potentiel prédéfini nommé E_f , ensuite, inversé de nouveau jusqu'à - 0,6 V. La figure V. 7 montre les changements de l'allure des voltamogrammes obtenus en fonction de ce potentiel. On peut remarquer que les changements apparaissent quand le potentiel E_f est supérieur - 100 mV. Quand E_f est égal à 95 mV (entre A₁ et A₂), deux pics cathodiques peuvent être distingués : à $\approx -0,23$ V et à $\approx -0,14$ V. Pour une valeur de $E_f = 270$ mV (entre A₂ et A₃), on obtient toujours ces deux pics, mais il semble qu'un troisième pic commence à apparaître. L'allure des voltamogrammes obtenus pour une valeur de $E_f = 360$ mV (entre A₃ et A₄) témoigne de la présence de ce pic. Pour des valeurs de $E_f > 360$ mV, seulement deux pics cathodiques sont observés. Il semble que les autres pics sont masqués par les pics C₁ et C₂ qui sont plus importants. Un tel comportement permet d'émettre l'hypothèse que les transformations électrochimiques se déroulent par une succession d'étapes comme suit :



Où $F_1, F_2, F_3, F_4 \dots$ sont les phases successives

$E_{1/2}, E_{2/3}, E_{3/4} \dots$ sont les potentiels de leurs transformations ($E_{1/2} < E_{2/3} < E_{3/4} < \dots$).

Il est important de souligner que les transformations électrochimiques présentées par l'équation V. 1 ne sont pas réversibles. Ceci est dû au fait qu'au cours de l'oxydation les ions de cuivre et/ou de fer sont éloignés de la zone de réaction. De cette manière leur faible concentration ne permet pas d'obtenir une réaction réversible. Il s'agit plutôt des réactions de type :



V. 1. 2. Microscopie optique :

Afin d'observer 'in - situ' les changements de la surface par la microscopie optique, on a utilisé la cellule spéciale décrite dans la figure III. 3. Le potentiel a été balayé avec une vitesse de 0,14 mV/s. La figure V. 8 montre le voltamogramme cyclique et les changements morphologiques de la surface de l'échantillon au cours du balayage de potentiel de -0,6 à + 1 V vers ECS, après la polarisation cathodique à partir du potentiel de repos à -0,6 V. On peut observer que les changements de la morphologie de la surface sont visibles à partir du pic A₂. Au fur et à mesure que le potentiel augmente, la couleur de la surface change comme le montrent les photos. La couleur bleu foncé peut être attribuée à la présence de CuS et d'une phase nommée *bleu remaining covellite* dont la composition chimique est proche de Cu_{1,1}S. Il semble intéressant de souligner que les frontières des grains se dessinent clairement à partir de la photo 5, ce qui correspond au potentiel entre les pics A₂ et A₃. Les photos 6 à 8 indiquent la formation d'un solide dans la zone intergranulaire. Il semble que ce solide est du soufre élémentaire, comme il sera démontré dans le paragraphe V. 1. 3.

La figure V. 9 illustre les changements morphologiques de la surface, lorsque le potentiel a été balayé dans le sens inverse c'est - à - dire de 1 à -0,6 V. Apparemment, la morphologie de la surface de l'échantillon commence à changer dans une plage de potentiels qui correspond à l'intervalle entre les points 3 et 4. Ces changements s'accompagnent de dégagement de H₂S. Il semble que le soufre élémentaire et d'autres phases formées au cours de l'oxydation sont réduites électrochimiquement. La partie supérieure gauche de la photo 5 semble témoigner du détachement partiel de la couche formée au cours de l'oxydation. Ceci peut être expliqué par la formation de H₂S qui crée une pression à l'interface entre la couche auparavant oxydée et la chalcopirite. Ce phénomène indiquerait une faible adhérence de cette couche sur la chalcopirite.

V. 1. 3. Spectroscopie Raman :

L'effet Raman est obtenu lorsqu'un milieu matériel est éclairé par une lumière monochromatique, c'est - à - dire une radiation électromagnétique caractérisée une fréquence donnée. Cette radiation, appelée radiation excitatrice, provient généralement d'une source laser. Parmi le peu de photons diffusés, seulement une faible partie, change de fréquence en fonction de la molécule considérée. Ce phénomène a été utilisé par Harvey et Butler (1976) pour étudier le soufre orthorhombique, Janz et al. (1976-1 et 1976-2), Ushiodz (1972), Vogt et al. (1993)

pour identifier les spectres Raman de la pyrite et dernièrement, par Li et al. (1993), Mycroft et al. (1990) et Turcotte et al. (1993), pour détecter la présence du soufre élémentaire au cours de l'oxydation électrochimique des sulfures. Le principal avantage de cette technique par rapport aux techniques traditionnelles (DRX, ESCA, MEB, etc.), consiste dans le fait qu'elle permet d'étudier '*in - situ*' en cours d'expérience les changements de la surface de l'échantillon.

Le dispositif expérimental utilisé au cours de ce travail a deux avantages par rapport à ceux utilisés par les derniers chercheurs cités au-dessus :

1. il permet d'obtenir les spectres Raman pour des surfaces d'échantillon de l'ordre de $2 \mu\text{m}^2$. Ceci a été possible grâce à l'utilisation d'un objectif microscopique. De plus, un tel dispositif permet de détecter de très faibles quantités des phases formées,
2. l'analyse par spectroscopie Raman a été couplée avec la Voltamétrie cyclique, la vitesse de balayage étant $0,14 \text{ mV/s}$. Grâce à l'utilisation d'une telle vitesse de balayage, il est possible de suivre l'évolution des phases en fonction du potentiel appliqué.

Avant de procéder aux mesures '*in-situ*', on a acquis les spectres Raman de S^0 , CuS , CuFeS_2 et Cu_2S . Les spectres obtenus sont présentés dans la figure V. 10. Tous les autres pics obtenus (à part celui à 288 cm^{-1} obtenu avec l'échantillon de chalcopyrite) sont en accord avec la littérature. Li et al. (1993); Mycroft et al. (1990) et Turcotte et al. (1993) ont attribué les pics à 150 et à 216 cm^{-1} obtenus avec le soufre aux vibrations des liaisons S - S - S, et celui à 470 cm^{-1} aux vibrations des liaisons S - S. La présence du pic à 470 cm^{-1} dans le spectre Raman du CuS est attribuée aux vibrations des liaisons S - S. Vaughan et Craig (1978) considèrent que la covellite peut être composée de Cu_2S et CuS_2 ayant les deux, S_2^{2-} et S^{2-} . En effet le pic du spectre Raman obtenu à 470 cm^{-1} est attribué à la présence de S^{2-} .

Une partie des résultats obtenus est présentée dans la figure V. 11. Elle montre qu'à partir de pic A_1 on obtient le pic à 470 cm^{-1} dans le spectre Raman. Il est possible que ce pic traduise la formation des sulfures intermédiaires ayant une liaison S - S. Cependant, Janz et al. (1976) ont démontré la présence d'une série de polysulfures (S_3^{2-} , S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-}) dans un intervalle de fréquences de 350 à 505 cm^{-1} . Il faut souligner que la formation de soufre élémentaire est impossible à ce potentiel. Ce dernier n'est détecté qu'à partir du pic A_5 . De plus il reste présent même à 1 V vers ECS ce qui correspond au pic A_6 . Le spectre B, obtenu dans la zone inter granulaire à $0,86 \text{ V}$ vers ECS, confirme la présence de soufre élémentaire. Le pic non déterminé à 288 cm^{-1} correspond au pic obtenu avec l'échantillon de chalcopyrite pure. Il semble que le soufre élémentaire détecté sur cette zone résulte de l'oxydation de la surface exposée de chalcopyrite.

Lorsque le potentiel est inversé vers le côté cathodique le spectre Raman montre la présence d'une bande à 470 cm^{-1} jusqu'à une valeur du potentiel correspondant au pic C_1 , mais aussi la disparition du soufre élémentaire.

Une autre série de mesures '*in - situ*' a été effectuée en mode potentiostatique. La chalcopyrite est d'abord polarisée cathodiquement en utilisant une vitesse de balayage de $0,14 \text{ mV/s}$. L'oxydation est alors effectuée en potentiel constant correspondant au sommet du pic A_1 jusqu'à ce que le courant devienne négligeable. Cette procédure a été répétée pour tous les potentiels

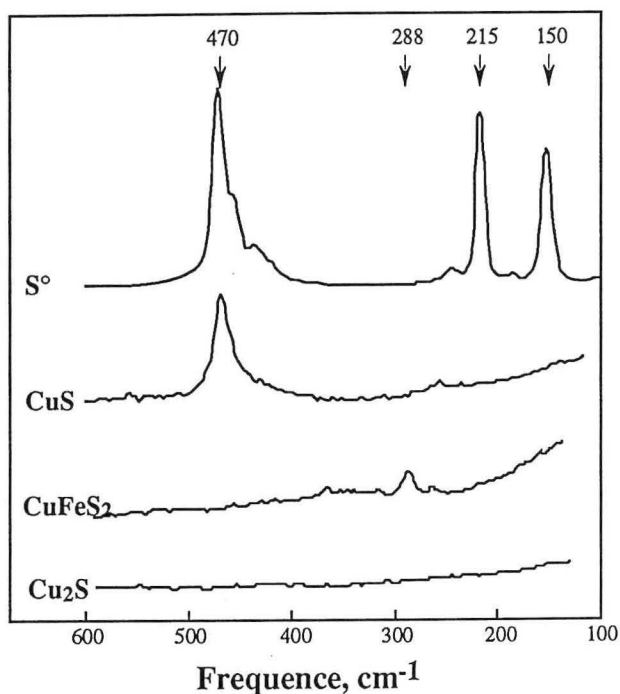


Figure V. 10 : Les spectres Raman des composés purs.

potentiels correspondant aux autres pics anodiques. Les spectres Raman obtenus au cours de ce type de traitement en fonction du potentiel appliqué sont présentés à la figure V. 12. On peut observer que les spectres Raman correspondant aux pics A₁ à A₆ sont identiques à ceux de la figure V. 11. La charge qui passe pour chaque potentiel est donnée au tableau V. 1.

Tableau V. 1 : La charge passée en mode potentiostatique.

N°	Pic	Charge, mCb	Charge, %
1	A ₁	121	3,01
2	A ₂	211	5,24
3	A ₃	874	21,71
4	A ₄	2121	52,70
5	A ₅	448	11,13
6	A ₆	250	6,21
7	Totale	4025	100,00

Il ressort de ce tableau qu'au cours de l'oxydation, les transformations électrochimiques les plus importantes concernent les pics A₃ à A₄, ce qui est conforme à l'aide des voltamogrammes cycliques présentés ci - dessus.

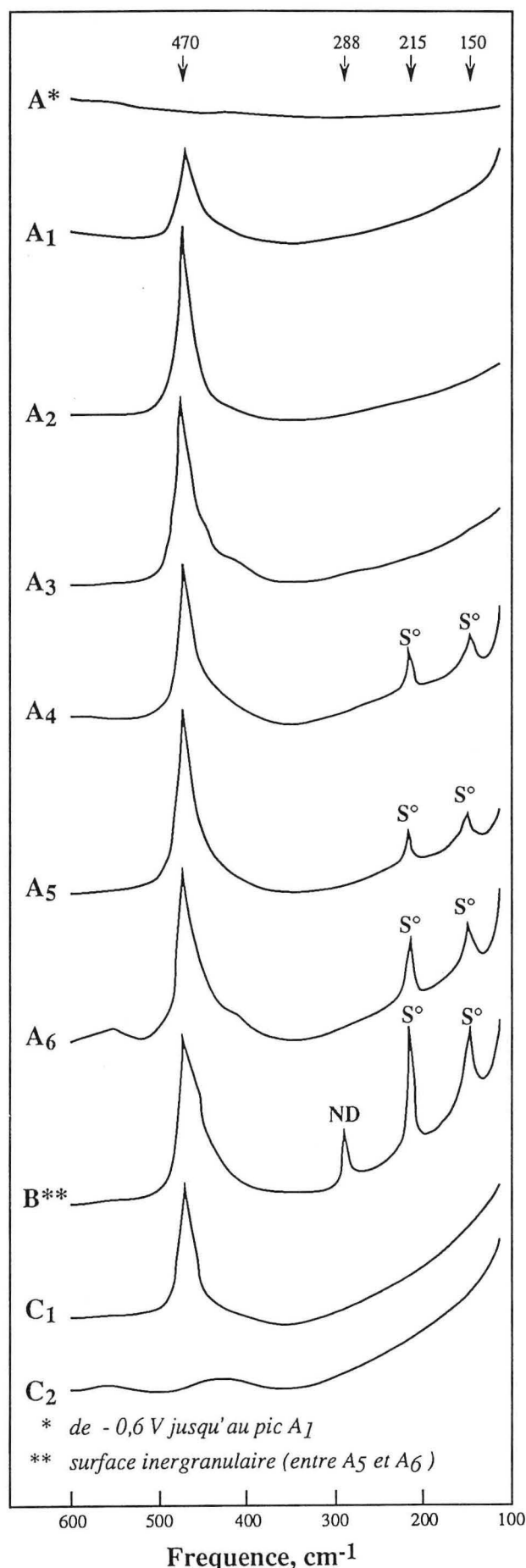


Figure V. 11 : Les spectres Raman 'in-situ' .

V. 1. 4. Microscopie Électronique à Balayage :

Afin d'analyser l'évolution du rapport molaire Cu/S en fonction du potentiel, la pastille a été d'abord polarisée cathodiquement. Le potentiel est ensuite inversé jusqu'à une valeur prédéfinie. Une vitesse de balayage de 0,05 mV/s a été utilisée. La surface de l'échantillon ainsi traitée, a été analysée par le MEB. Le tableau V. 2 donne les pourcentages molaires et les rapports Cu/S obtenus pour différents potentiels. A l'erreur expérimentale près, ces résultats confirment la présence de Cu₂S à des potentiels de l'ordre de -0,6 V (pics C₃ et C₂). Une valeur du rapport Cu/S de 0,82 (pic A₄) signifie un excès du soufre par rapport au cuivre. Il est possible que ceci soit dû à la présence du soufre élémentaire, comme confirmé par la Spectroscopie Raman. Il faut souligner que ces mesures ne donnent qu'une estimation globale du rapport Cu/S sur la surface de l'échantillon.

Tableau V. 2 : Pourcentage molaire et le rapport Cu/S pour différents potentiels.

Pics	Pourcentage molaire		Cu/S
	S	Cu	
C ₃	32,72	67,28	2,06
A ₃	42,64	57,36	1,35
A ₄	54,81	45,19	0,82
C ₁	43,91	56,09	1,28
C ₂	33,60	66,40	1,98

V. 1. 5. DRX :

Afin d'analyser les changements électrochimiques de la surface de chalcopirite en fonction du potentiel par DRX, le potentiel de l'électrode a été balayé avec une vitesse extrêmement lente (0,05 mV/s). Une telle vitesse est nécessaire pour pouvoir obtenir une quantité suffisante de la matière à analyser. Comme dans les cas précédents, la surface de l'échantillon a été d'abord polarisée cathodiquement à partir du potentiel de repos jusqu'à -0,6 V. Le potentiel est ensuite inversé jusqu'à une valeur prédéfinie. Après l'arrêt de l'essai, les produits de la réaction sont soigneusement enlevés de la surface de

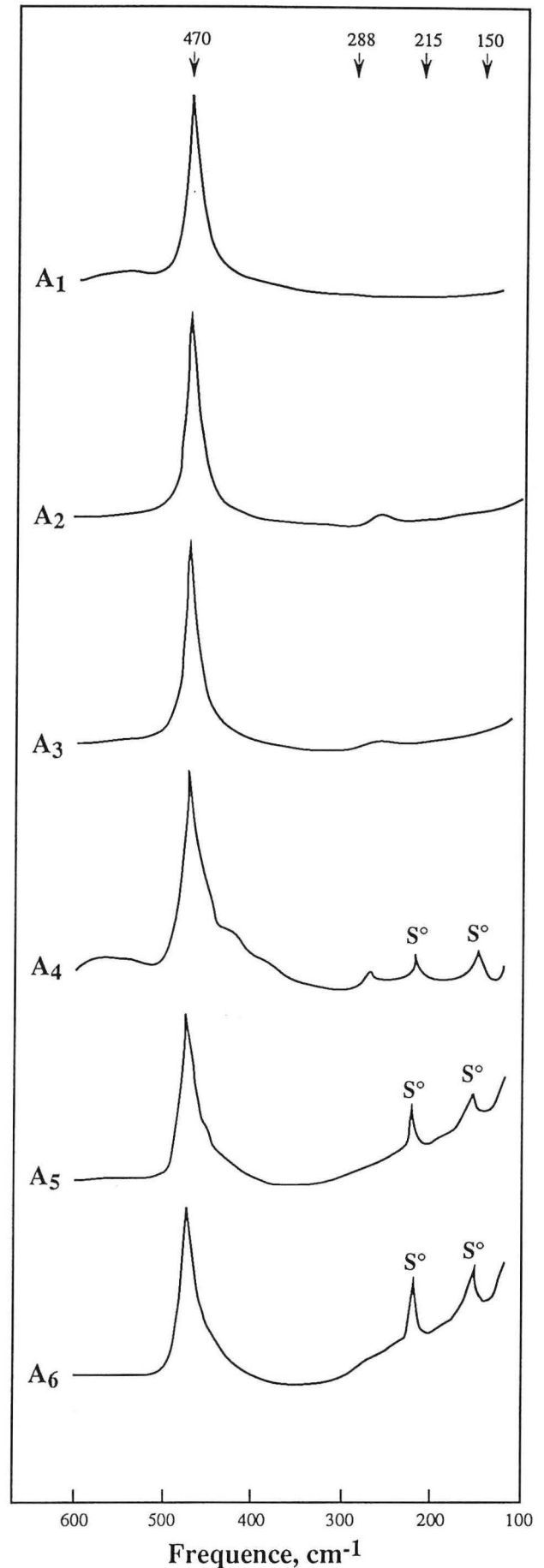


Figure V. 12 : Spectres Raman 'in - situ' obtenus en mode potentiostatique.

l'échantillon puis analysés par DRX. La figure V. 13 montre les différentes phases détectées en fonction du potentiel appliqué. La présence des phases telles que Cu_2S , $\text{Cu}_{1,93}\text{S}$, Cu_xS , $\text{Cu}_{1,39}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$, et CuS a été confirmée. Cependant, il faut souligner qu'il n'a été pas possible d'identifier toutes les phases présentes à des potentiels correspondant aux pics A_3 , A_4 , C_1 et C_2 à cause de leur faible état de cristallisation. Dans le tableau V. 3, on a présenté quelques données sur la cristallographie des phases détectées. On peut observer que la sortie progressive des ions du cuivre du réseau cristallin de Cu_2S , au cours de l'augmentation du potentiel conduit aux changements importants du système cristallin (de monoclinique en orthorhombique puis en hexagonal). Il semble que l'oxydation est arrêtée à cause de la formation d'une couche de soufre qui a été mise en évidence par la Spectroscopie Raman. Ces résultats indiquent que les pics anodiques de A_1 à A_4 correspondent à l'oxydation de Cu_2S par une succession de phases intermédiaires comme le montre l'équation V. 5. De plus, les pics cathodiques C_1 et C_2 correspondent essentiellement à la réduction du CuS par une succession de plusieurs phases intermédiaires pour donner finalement de nouveau le Cu_2S . L'équation V.6 décrit ces transformations.

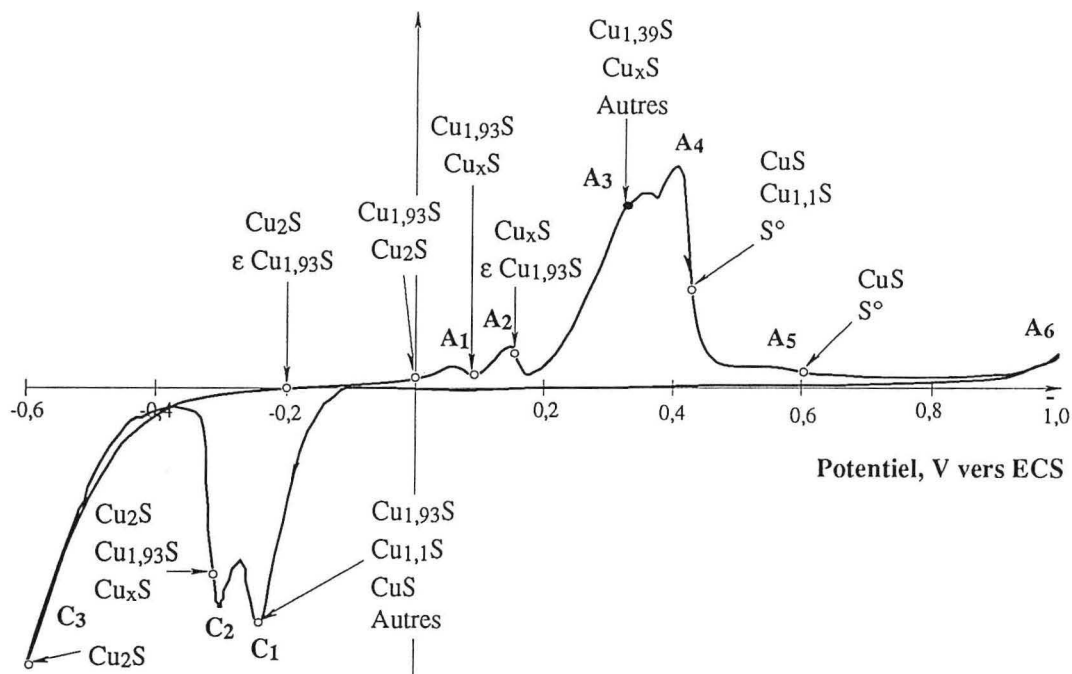
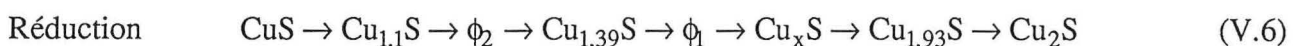
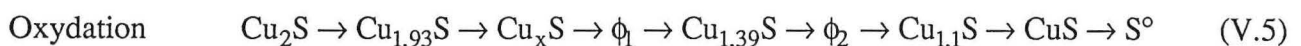


Figure V. 13 : L'évolution des phases en fonction du potentiel appliqué, détectées par DRX.

Tableau V. 3 : Données cristallographiques sur les phases détectées par DRX.

N°	Composé	Formule	Système cristallin	Paramètres, Å	JCPDS	Class.e
1.	Chalcosine	Cu_2S	Monoclinique	$a = 15,235, b = 11,885$ $c = 13,496; \beta = 116,26^\circ$	33 - 490	I
2.	Djurleite	$\text{Cu}_{1,93}\text{S}$	Orthorhombique	$a = 31,42, b = 13,56$ $c = 26,84$	23 - 959	
3.		Cu_xS ($1,86 < x < 1,96$)	Hexagonal	$a = 15,475, b = 13,356$	23 - 958	O
4.	Spionkopite	$\text{Cu}_{1,39}\text{S}$	Hexagonal	$a = 22,963, b = 41,429$	36 - 380	I
5.	Yarrowite	$\text{Cu}_{1,125}\text{S}$	Hexagonal	$a = 3,800, b = 67,269$	36 - 379	
6.	Covellite	CuS	Hexagonal	$a = 3,792, b = 16,344$	6 - 0464	☆

V. 1. 6. Mécanisme de l'oxydation de Cu_2S :

Les résultats obtenus par les différentes techniques permettent de proposer un mécanisme d'oxydation électrochimique de Cu_2S et d'expliquer pourquoi la surface est passivée au cours de l'oxydation à partir du pic A_5 . L'oxydation semble s'effectuer en deux étapes différentes, comme le montre la figure V. 14. Ces mécanismes correspondent respectivement aux transformations suivantes :



L'équation V. 7 représente une des transformations successives ayant lieu entre Cu_2S et CuS . D'après la première étape, l'oxydation de Cu_aS peut s'effectuer à l'interface des deux phases (Cu_aS - électrolyte, point 1) par le passage direct du cuivre dans l'électrolyte, mais aussi à l'interface des deux phases (Cu_aS - Cu_bS , point 2). Cela est possible à cause de la diffusion facile du Cu^+ à l'état solide (MacKay, 1993) et aussi du fait que la nouvelle phase formée est probablement semi-conductrice. De cette manière le Cu^+ diffuse à travers la phase Cu_bS et s'oxyde à l'interface Cu_bS - électrolyte (point 3).

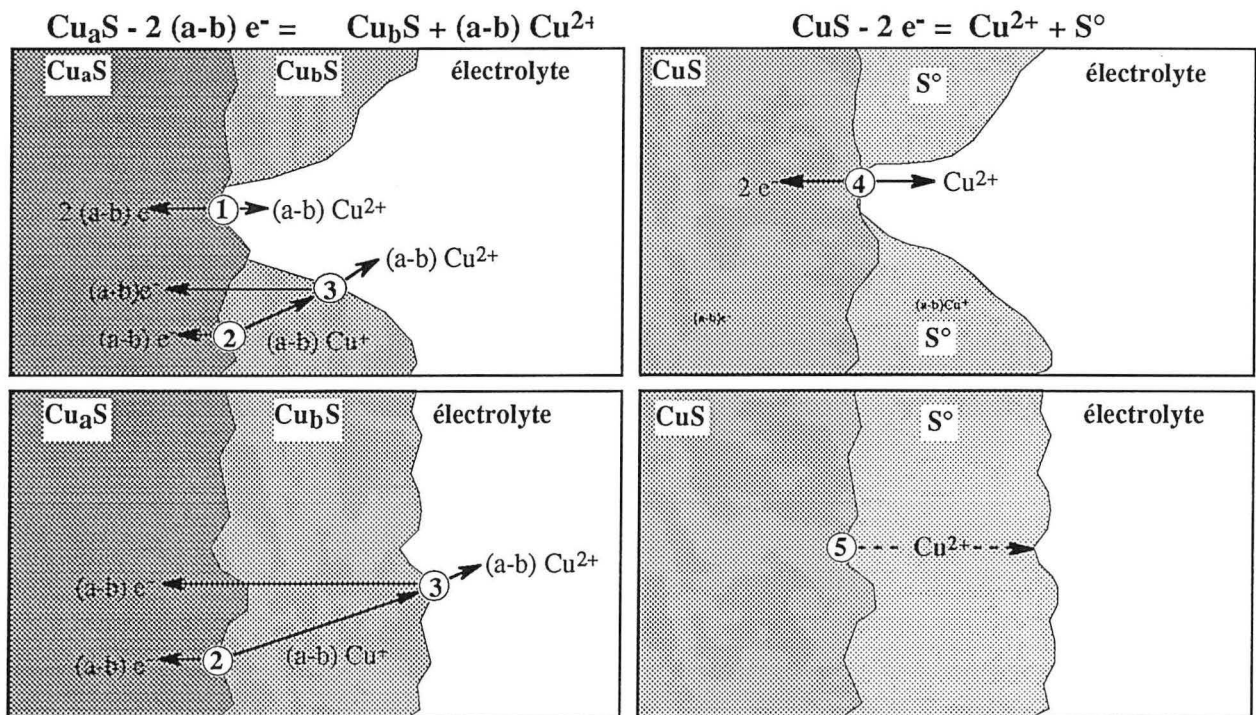


Figure V. 14 : Mécanisme de l'oxydation de Cu_2S .

La deuxième étape intervient dès l'apparition de CuS . Au début de la réaction, l'interaction de l'électrolyte avec le CuS est directe (point 4). Cependant, lorsqu'une couche de soufre couvre la surface de CuS , l'oxydation est fortement diminuée et limitée par l'éventuelle diffusion des ions cuivre à travers cette couche ou la solution par l'intermédiaire des défauts et/ou des fractures (point 5). Ceci est confirmé par la figure V. 13. En effet, à des potentiels supérieurs à 0,6 V, la densité du courant est très faible.

V. 2. Pyrite :

Le minerai et le concentré de chalcopirite utilisés au cours de ce travail contiennent une quantité importante de pyrite (respectivement 62,5 et 32,6 %). La dissolution électrochimique de la pyrite a été étudiée par plusieurs chercheurs (voir chapitre II, paragraphe II. 3. 2.). Cependant, on a

jugé nécessaire d'effectuer quelques essais pour pouvoir comparer son comportement électrochimique avec celui de la chalcopirite dans les mêmes conditions expérimentales.

V. 2. 1. Voltamétrie cyclique :

Les voltamogrammes cycliques, obtenus avec une pastille de pyrite et une vitesse de balayage de 5 mV/s sont présentés à la figure V. 15. Après l'immersion de la pastille dans l'électrolyte et la stabilisation du potentiel du repos, dont la valeur est d'environ 400 mV vers ECS, les courbes de polarisation sont d'abord établies en faisant croître (figure V. 15a) ou décroître (courbe 2, figure V. 15b) linéairement le potentiel de l'électrode et en enregistrant les variations d'intensité correspondantes. Plusieurs cycles voltampérométriques ont été alors tracés, en balayant le potentiel entre - 0,6 et +0,8 V vers ECS. Seulement les deux premiers cycles sont présentés.

Plusieurs remarques sont suggérées par la figure V. 15 :

1. contrairement à ce qu'on observe avec une pastille de chalcopirite, l'allure des voltamogrammes est presque indépendante du type de polarisation initiale (anodique ou cathodique),
2. lorsque le potentiel est balayé à partir du potentiel de repos vers le côté anodique, le courant reste assez faible ($< 0,06 \text{ mA/cm}^2$) jusqu'à une valeur de potentiel d'environ 0,6 V puis croît brusquement ($\approx 2 \text{ mA/cm}^2$ à 0,8 V). Une telle augmentation de courant peut être attribuée à l'oxydation électrochimique de la pyrite selon les deux réactions suivantes :



3. la partie cathodique des voltamogrammes montre que le courant cathodique croît lorsque le potentiel est balayé vers le côté cathodique, alors que le mur de réduction est observé à partir de -0,4 V vers ECS. Il est possible que cette augmentation de courant est à l'origine de la réduction de pyrite selon l'équation :



V. 2. 2. Spectroscopie Raman :

Le dispositif expérimental et le mode opératoire sont identiques à ceux utilisés avec la pastille de chalcopirite. La figure V. 16 montre les spectres Raman obtenus *'in - situ'* en utilisant une pastille de pyrite. Le spectre **a** est acquis avant le début de l'essai. On peut observer la présence de deux pics : à 340 et à 380 cm^{-1} . Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées par d'autres chercheurs dont Mycroft et al., (1990) ; Li et al. (1993); Turcotte et al. (1993).

Au cours du balayage du potentiel avec une vitesse de 0,14 mV/s, dont le voltamogramme est présenté par la figure V. 17, il a été impossible de détecter la présence de soufre, que ce soit par la spectroscopie Raman ou par la microscopie optique. C'est pour cela que la pyrite est oxydée pendant 15 h au potentiel constant de 0,9 V avant de balayer le potentiel à partir de 0,9 V vers le côté cathodique comme le montre la figure V. 18. L'observation de la surface de la pyrite par le microscope optique relève des changements morphologiques. Le soufre élémentaire est concentré sur des zones isolées de la surface. Les spectres Raman **b** et **c** de la figure V. 16, acquis respectivement à partir de la surface et de zones isolées recouvertes par le soufre, confirment cette observation. Lorsque le potentiel de l'électrode devient cathodique, on observe la dissolution des couches de soufre élémentaire dont l'épaisseur est faible. Si l'épaisseur de la couche est importante, la présence du soufre est détectée même à -0,6 V. Les spectres **d**, **e** et **f**, obtenus sur une telle couche à 0,2, -0,4 et -0,6 V, confirment ce fait.

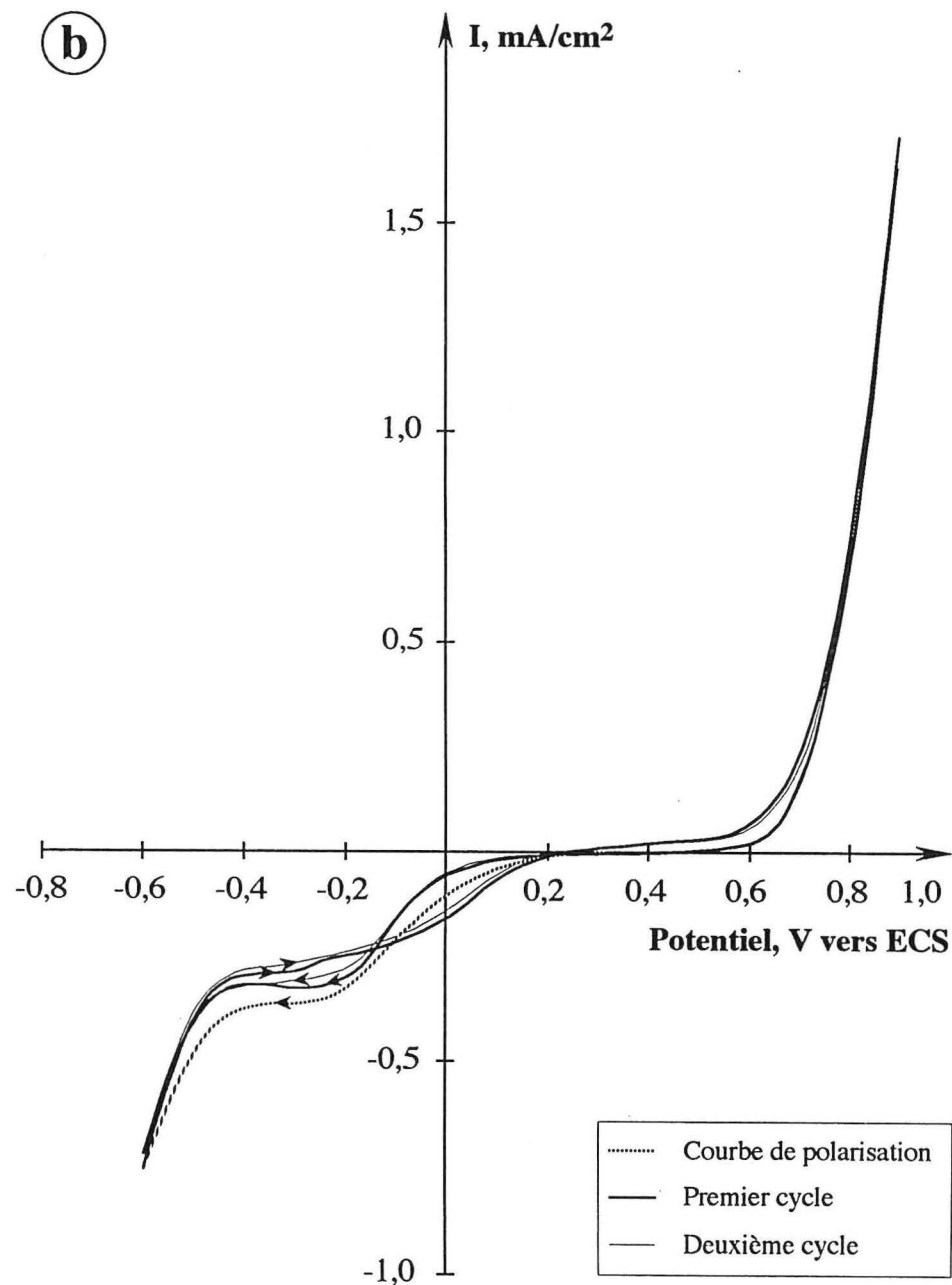
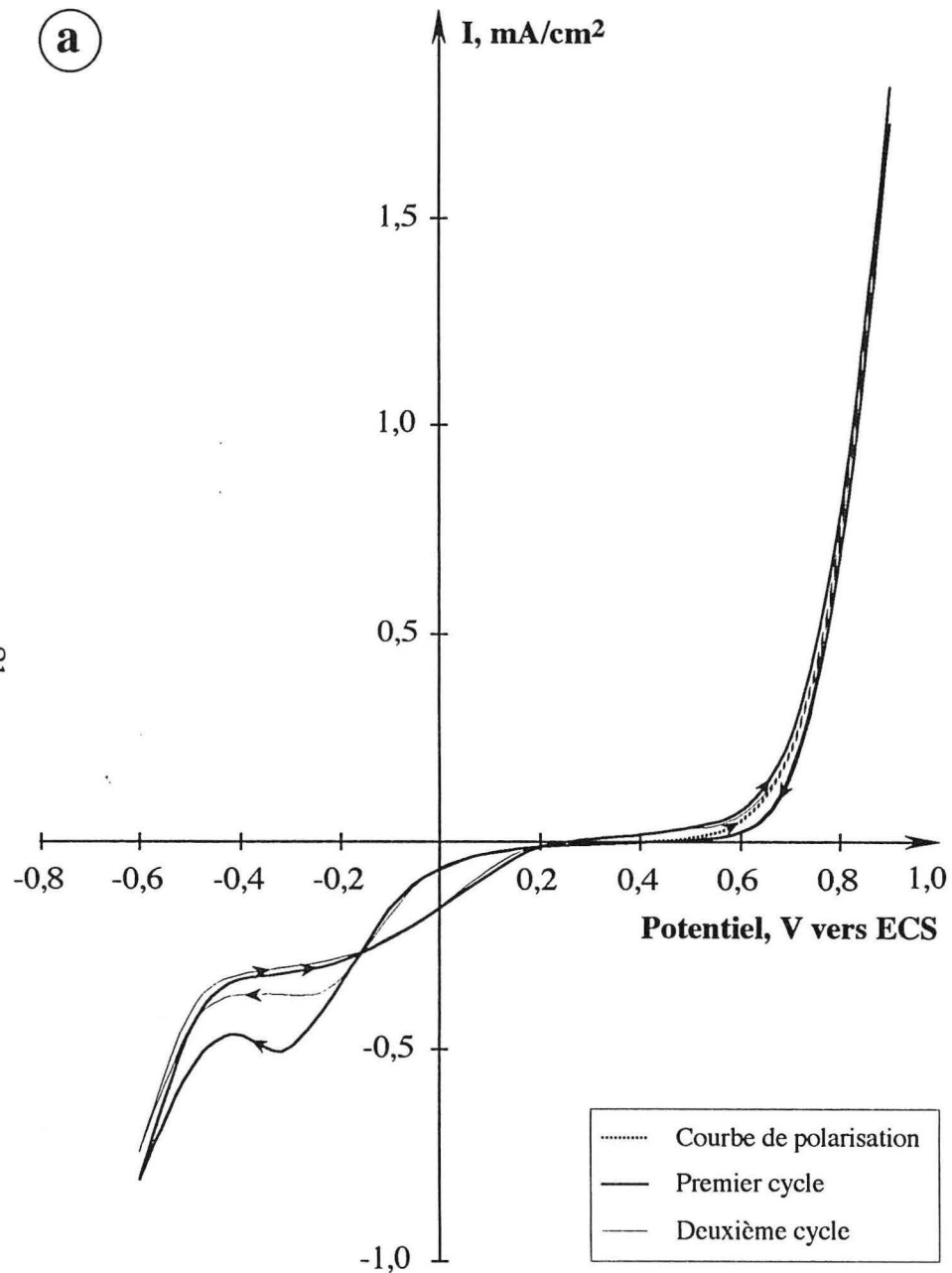


Figure V. 15. : Voltampérogrammes cycliques obtenus avec une pastille de pyrite. Polarisation initiale (a) anodique et (b) cathodique

Un tel comportement peut être expliqué par la présence de deux types de soufre : le soufre élémentaire (S^0) électroactif et le soufre octaédrique (S_8) non électroactif (Andriamanana et Lamache, 1983).

Sur tous les spectres Raman (à l'exception du spectre initial), on peut observer la présence de deux pics non identifiés à ≈ 450 et $\approx 270 \text{ cm}^{-1}$. L'existence de ces pics peut être expliquée par :

1. la présence des micro - impuretés inconnues dans l'échantillon de pyrite,
2. les éventuels changements qui peuvent avoir lieu à cause de la puissance du faisceau laser utilisé (300 mW).

Au stade actuel de cette recherche, les explications ci-dessus mentionnées restent encore des hypothèses. Aussi, il serait nécessaire, d'approfondir la recherche pour les confirmer.

V. 3. Discussion :

La comparaison entre la figure V. 1 et la figure V. 15 met en évidence le fait que, pour des potentiels anodiques élevés ($> 0,6 \text{ V}$), la vitesse de l'oxydation de la pyrite est très élevée par rapport à celle de la chalcoppyrite (ex. 2 contre $0,3 \text{ mA/cm}^2$ à $0,8 \text{ V}$). Un phénomène tout à fait inverse est observé au cours de leur réduction. Pour un potentiel de $-0,6 \text{ V}$, la densité de courant cathodique obtenue avec une électrode de pyrite est d'environ seulement $0,7 \text{ mA/cm}^2$, contre environ 14 mA/cm^2 pour l'électrode de chalcoppyrite. Un tel comportement est très positif, pour la dissolution sélective d'un mélange de ces composés par voie électrochimique. On peut prévoir que l'oxydation électrochimique d'un mélange de ces deux composés (comme dans le cas du minerai et du concentré utilisés au cours de ce travail) favorisera la dissolution sélective de la pyrite par rapport à la chalcoppyrite. Par contre, la réduction électrochimique devrait entraîner la dissolution sélective de la chalcoppyrite.

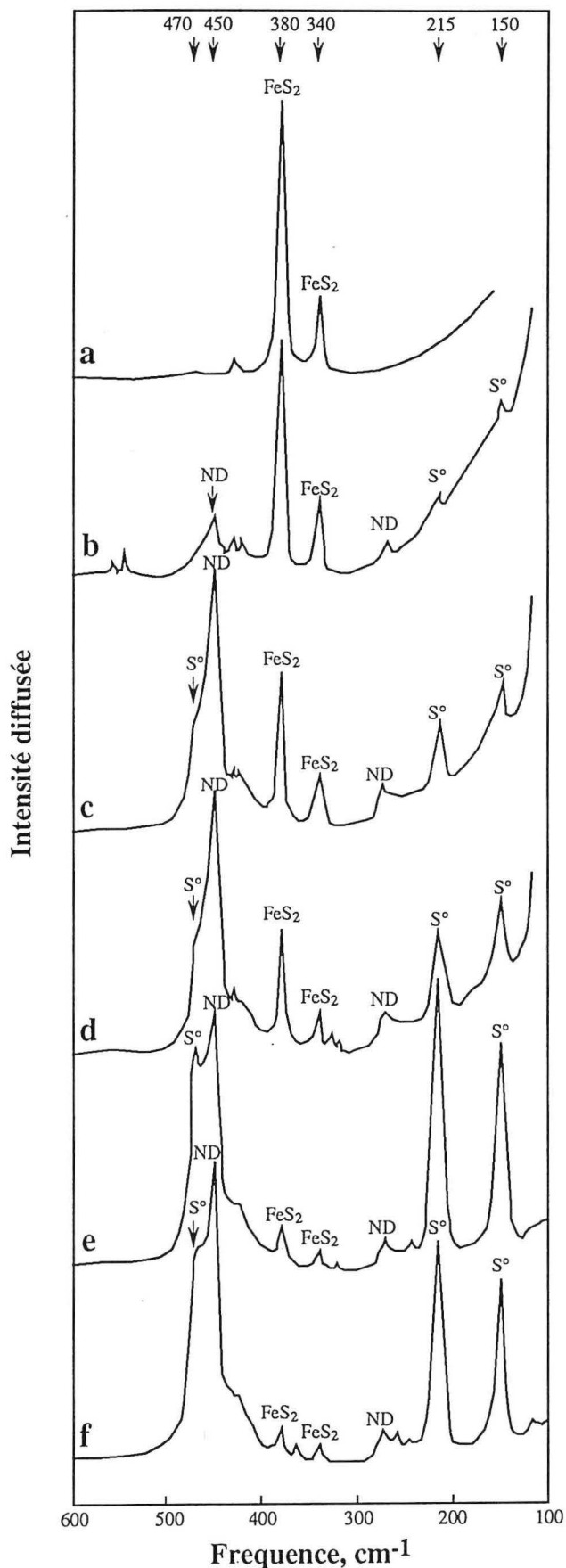


Figure V. 16. : Les spectres Raman obtenus 'in-situ' en fonction du potentiel avec une pastille de pyrite.

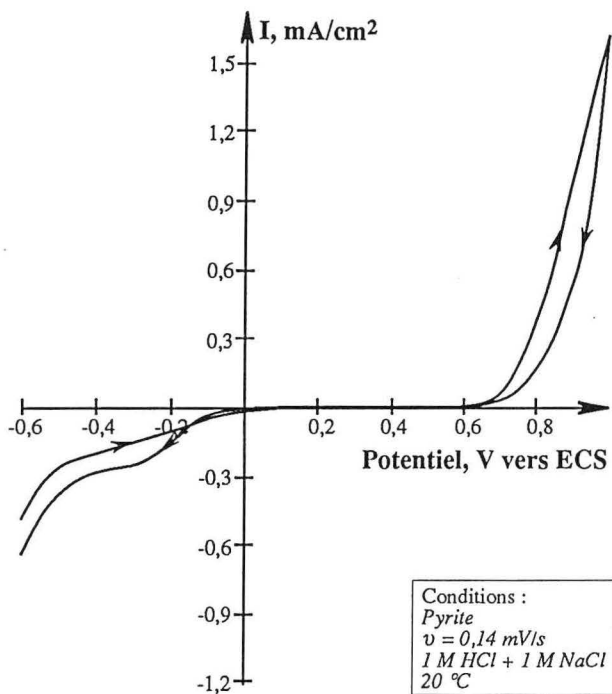


Figure V. 17. : Voltamogramme cyclique obtenu avec une pastille de pyrite.

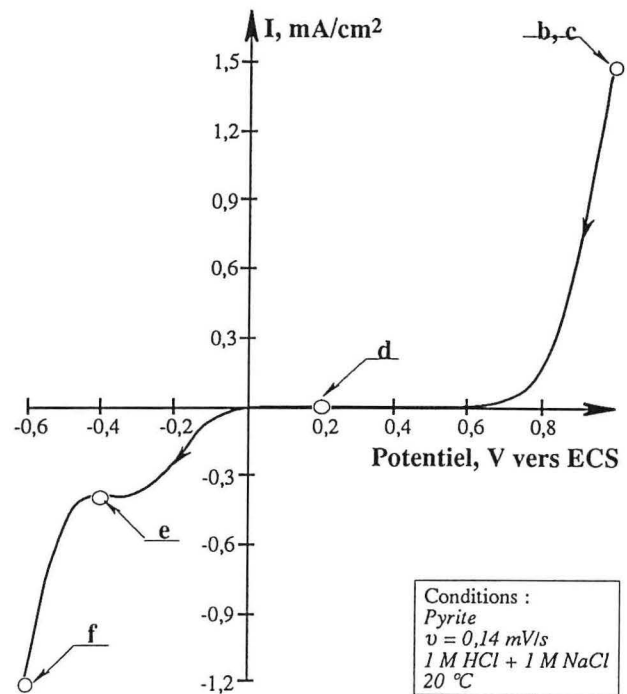


Figure V. 18. : Courbe I - E obtenue après 15 h d'oxydation à 0,9 V vers ECS.

V. 4. Conclusions :

L'étude de la dissolution électrochimique de la chalcopyrite en 1 M HCl + 1 M NaCl au moyen de plusieurs techniques permet les conclusions suivantes :

- 1.** Au cours de la polarisation anodique, l'oxydation s'effectue par la création des germes, seulement sur des zones très limitées de la surface. Ces germes croissent en fonction du temps,
- 2.** Le produit final obtenu au cours de la polarisation cathodique de CuFeS_2 à partir du potentiel de repos à -0,6 V est le Cu_2S . Plusieurs autres phases intermédiaires ont été détectées au cours de la réduction de la chalcopyrite,
- 3.** L'oxydation de Cu_2S s'effectue par une succession d'étapes correspondant à la formation de plusieurs phases non stoechiométriques telles que $\text{Cu}_{1,93}\text{S}$, Cu_xS , $\text{Cu}_{1,39}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,1}\text{S}$, CuS et finalement le soufre élémentaire, mais il semble que d'autres phases sont formées à des potentiels correspondant aux pics A_3 et A_4 ,
- 4.** La formation d'une couche de soufre semble être responsable de la passivation quasi-complète de la surface,
- 5.** Comme dans le cas de l'oxydation, la réduction du CuS en Cu_2S s'effectue par la succession des phases intermédiaires mais dans l'ordre inverse,
- 6.** L'oxydation et la réduction de Cu_2S semblent s'effectuer par deux mécanismes semblables, qui correspondent respectivement aux transformations V. 5 et V. 6.

L'oxydation de Cu_aS se fait en deux étapes. La première s'effectue à l'interface des deux phases mises en jeu ($\text{Cu}_a\text{S} - \text{Cu}_b\text{S}$) grâce à la diffusion des cations de cuivre à l'état solide et à la bonne conductivité des nouvelles phases. La seconde étape intervient vers la fin de l'oxydation lorsqu'une couche de soufre couvre la surface de CuS . L'oxydation peut alors

s'effectuer seulement à l'interface des trois phases (CuS - S⁰ - électrolyte). Lorsque ces interfaces sont couvertes par le soufre la passivation de la surface est complète.

La dissolution électrochimique de la pyrite dans les mêmes conditions que la chalcopyrite révèle les points suivants :

- 1.** pour des potentiels supérieurs à 0,8 V, la vitesse de l'oxydation de la pyrite est plus élevée que celle de la chalcopyrite. De plus, il semble que l'oxydation de la pyrite aux potentiels élevés conduit principalement à la formation du sulfate,
- 2.** pour des potentiels cathodiques, la vitesse de la réduction de la pyrite est plus faible que celle de la chalcopyrite,
- 3.** la dissolution électrochimique sélective d'un mélange de ces deux composés peut être possible. L'oxydation favorisera la dissolution sélective de la pyrite par rapport à la chalcopyrite alors que la réduction favorisera la dissolution sélective de la chalcopyrite.

CHAPITRE VI

Traitement du minerai par le réacteur 'E3P'

VI. 1. Généralités :

L'étude bibliographique a montré que l'oxydation électrochimique de la chalcopryrite est une réaction lente. De plus, la formation d'une couche de soufre sur la surface conduit à la passivation quasi-complète de cette surface. Afin d'obtenir une dissolution plus rapide il est donc nécessaire d'augmenter la surface minérale en contact avec l'électrolyte et, si possible, de renouveler en permanence la surface en enlevant le soufre élémentaire.

Le réacteur 'E3P' semble pouvoir satisfaire ces deux exigences parce que d'une part il utilise une électrode granulaire dont la surface géométrique par unité de volume est de 100 à 1000 fois plus élevée que celle des électrodes conventionnelles. D'autre part, il est possible que le régime hydrodynamique très actif de ce réacteur (percolation et pulsation) augmente le coefficient de transfert de masse et permette le décollage de la couche du soufre élémentaire par attrition.

L'utilisation de ce réacteur pour la récupération de différents métaux à partir des solutions diluées a été couronnée de succès (Aguirre et al. 1994). Il a semblé intéressant d'étudier son application pour la dissolution électrochimique des minerais de chalcopryrite. Pour réaliser ce travail, il a été nécessaire de modifier la disposition du réacteur. Ceci était possible en remplaçant les grains de charbon par les particules du minerai. Étant donné le milieu très agressif utilisé (1 M HCl+ 1 M NaCl) et la présence d'espèces oxydantes telles que Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cl_2 , etc.), une autre modification consiste à utiliser une amenée de courant et une contre électrode en graphite de haute qualité. Les disques en graphite ayant un diamètre de 180 mm et une épaisseur d'environ 6 mm sont perforés de façon à obtenir environ 1500 trous de diamètre de 2 mm. Un tel dispositif facilite le passage de l'électrolyte à travers les électrodes. Afin de mesurer le potentiel de l'amenée de courant on a ajouté une sonde remplie de KCl saturé dont le bout est positionné au plus près de l'amenée de courant. Le potentiel a été mesuré par rapport à une électrode de calomel saturé.

VI. 2. Méthodologie de l'étude :

Dans le réacteur nettoyé, on introduit successivement 20 l d'électrolyte ayant une composition 1 M HCl + 1 M NaCl et la prise d'essai d'un poids de 500 g qui correspond à une hauteur du lit d'environ 20 mm. Pendant les 10 premières minutes le lit est simplement percolé par la solution acide afin de dissoudre les espèces solubles chimiquement avant de commencer la dissolution électrochimique.

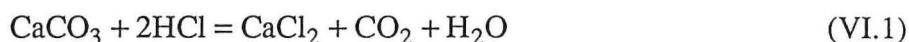
L'évolution du potentiel de l'amenée de courant (en mode galvanostatique) ou du courant (en mode potentiostatique) est alors enregistrée en fonction du temps. Parallèlement, des prélèvements de l'électrolyte (20 ml) sont effectués, à intervalles de temps prévus, afin de déterminer la mise en solution du cuivre et du fer et le degré d'oxydation du soufre. Lorsque l'essai est terminé, le résidu obtenu est pesé afin de calculer le taux de dissolution.

En ce qui concerne le régime hydrodynamique, il est le suivant : pendant 10 minutes le lit de particules est percolé et pulsé, la vitesse de l'électrolyte étant inférieure à celle de fluidisation; pendant 10 secondes le lit est fluidisé en utilisant une fréquence plus élevée de pulsation.

VI. 3. Lixiviation chimique :

Afin de déterminer l'influence de la lixiviation chimique au cours du traitement électrochimique de ce minerai, on a mesuré la quantité de cuivre et de fer mise en solution chimiquement. La lixiviation chimique est réalisée dans des conditions identiques à celles du traitement électrochimique. Au cours de la lixiviation, des prélèvements de solution sont effectués à intervalles de temps prévu, afin de déterminer la quantité des métaux mis chimiquement en solution.

Dès qu'on met les granules du minerai en contact avec l'acide, le dégagement de CO_2 a lieu. Ceci est dû à l'attaque de CaCO_3 contenu dans le minerai par HCl selon l'équation suivante :



Les quantités de cuivre et de fer dissoutes en fonction du temps de lixiviation sont présentées par la figure VI.1. La figure VI. 1a montre que la majorité du fer dissout provient de minéraux autres que la chalcoppyrite et la pyrite. Les concentrations de cuivre et de fer dans la solution de lixiviation augmentent rapidement jusqu'à 10 h, puis beaucoup moins jusqu'à 72 h. Néanmoins, la figure VI. 1b montre que même après 72 h de lixiviation, seulement environ 3 % du cuivre et 2,3 % du fer contenus dans le minerai sont dissous.

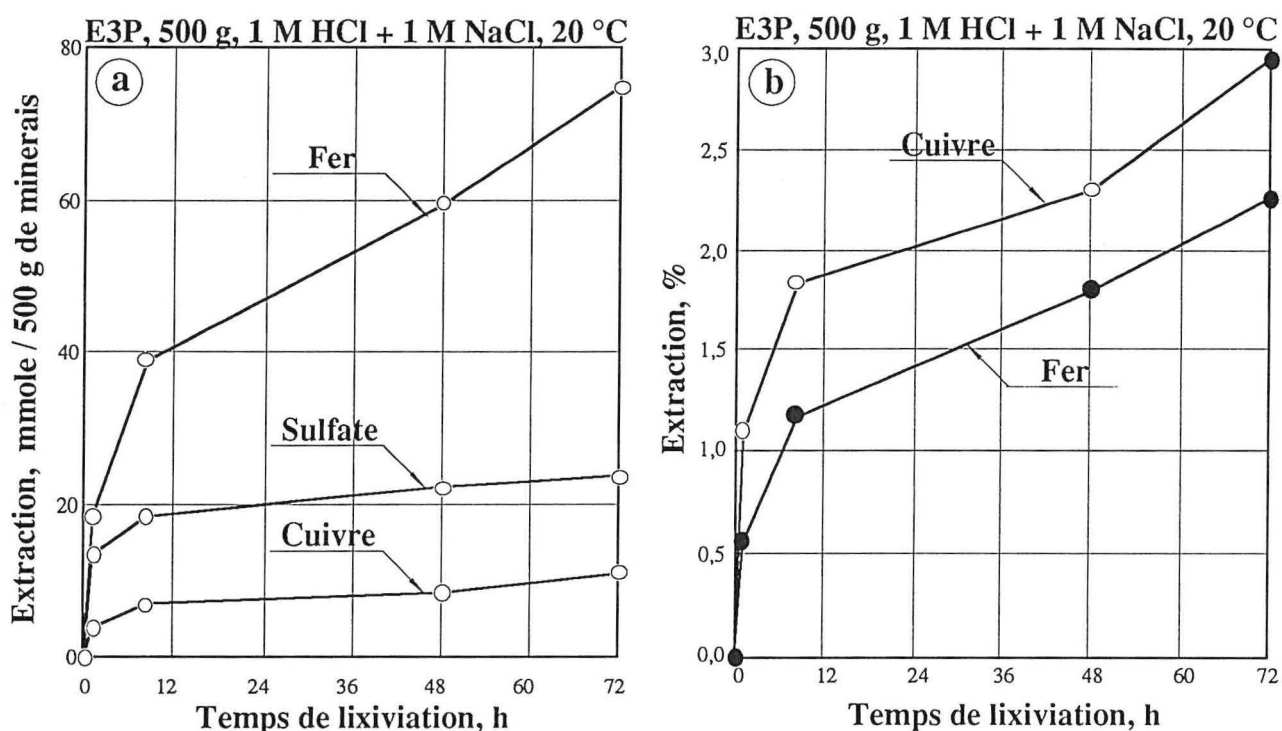


Figure VI. 1 : Lixiviation chimique du minerai.

Cette faible dissolution de cuivre peut être attribuée à la présence des phases oxydées superficielles du cuivre (formées au cours du contact du minerai avec l'oxygène de l'air). D'après Condé (1974), Jones (1974) et Subramanian (1972), une partie du cuivre est dissoute grâce à la réaction acide. Kocabag et Smith (1985) et Jyothi et al. (1988) attribuent cette dissolution à l'interaction galvanique entre les différents sulfures contenus dans ce minerai.

Ces résultats montrent que la dissolution chimique du fer et du cuivre à partir de la chalcoppyrite et de la pyrite est presque négligeable. D'autre part, la calcite et les phases oxydées sont entièrement attaquées par l'acide. De ce fait, la forte consommation d'acide est un inconvénient pour le traitement de ces minerais.

VI. 4. Dissolution électrochimique en mode galvanostatique :

VI. 4. 1. Oxydation anodique :

Au cours de ces essais, le courant qui traverse le réacteur était maintenu constant (2, 4, 6, 8 et 10 A) et l'évolution de la concentration du fer, du cuivre et du sulfate en fonction du temps d'électrolyse pour chaque courant était suivie par l'analyse chimique de l'électrolyte. La figure VI. 2 représente l'extraction en pourcentage du cuivre (a) et du fer (b) en fonction du temps et du courant traversant le réacteur. Comme prévu, l'extraction du cuivre et du fer croît avec l'augmentation du temps et du courant. Néanmoins, l'extraction maximale du fer ($\approx 34\%$) est plus importante que celle du cuivre ($\approx 17\%$).

Les taux d'extraction du cuivre représentés dans la figure VI.2 ne tiennent pas compte la quantité de cuivre déposé sur la cathode. A la fin de l'électrolyse le cuivre déposé est solubilisé avec de l'acide nitrique, afin de déterminer la quantité totale de cuivre extrait. Les résultats sont présentés dans le tableau VI.1.

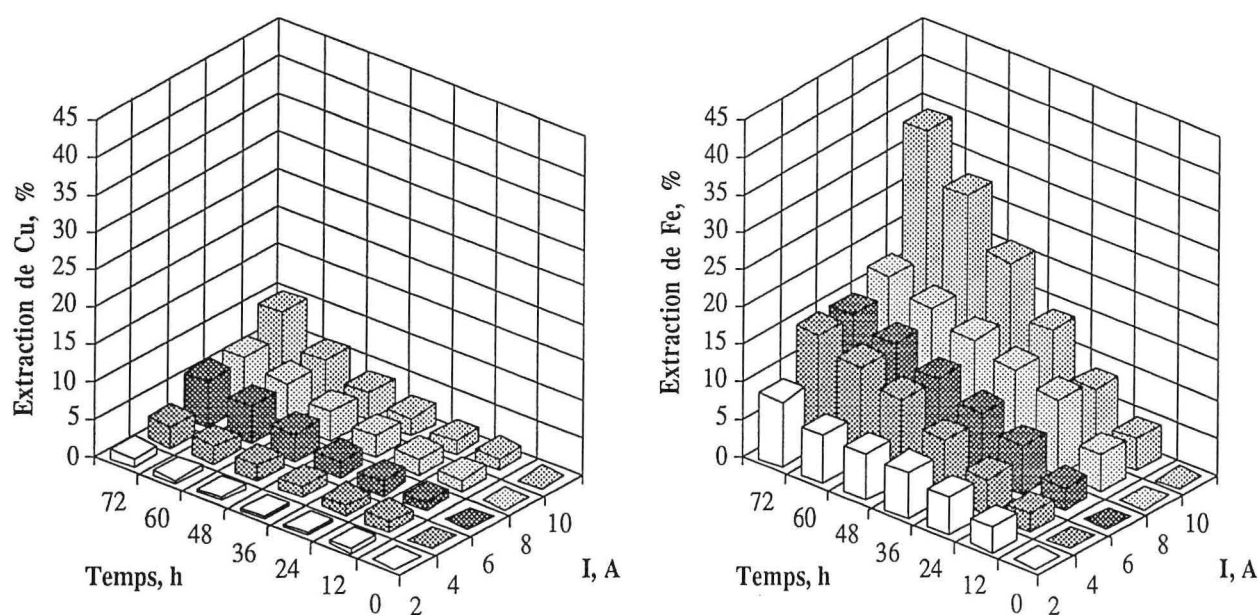


Figure VI. 2 : Extraction de Cu et de Fe en fonction du courant et du temps.

Tableau VI.1 : Taux d'extraction de Cu et de Fe en fonction de courant après 72 h d'électrolyse.

Paramètres		Intensité de courant, A				
		2	4	6	8	10
Cuivre solubilisé	(%)*	1,08	2,79	6,11	6,49	9,83
Cuivre déposé	(%)**	61,15	47,65	29,36	61,07	33,17
Cuivre total extrait	(%)*	2,78	5,33	8,65	16,67	14,71
Fer total extrait	(%)*	8,68	14,77	14,87	17,25	34,01

* par rapport au métal contenu dans le minerai de départ.

** par rapport au cuivre solubilisé.

La sélectivité de la dissolution est calculée selon l'équation VI. 2. D'après cette formule, le cuivre est préférentiellement dissout par rapport au fer pour des valeurs de sélectivité supérieures à l'unité. Inversement, les valeurs inférieures à l'unité correspondent à une dissolution préférentielle du fer.

$$\text{Selectivité} = \left(\frac{\text{Cu}_{\text{ex}}}{\text{Fe}_{\text{ex}}} \right) / \left(\frac{\text{Cu}_{\text{in}}}{\text{Fe}_{\text{in}}} \right) \quad (\text{VI. 2})$$

Où : Cu_{ex} et Fe_{ex} - les quantités de cuivre et de fer solubilisées, moles,
 Cu_{in} et Fe_{in} - les quantités de cuivre et de fer dans le minerai initial, moles.

Le tableau VI. 2 montre les valeurs de sélectivité obtenue après 72 heures d'oxydation électrochimiques en mode galvanostatique. On peut observer que la sélectivité croît avec l'augmentation du courant mais, dans tous les cas elles sont inférieures à l'unité. Ceci suggère une dissolution sélective du fer par rapport au cuivre.

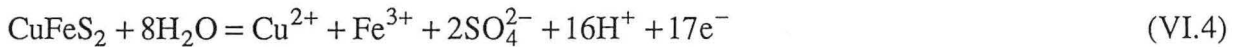
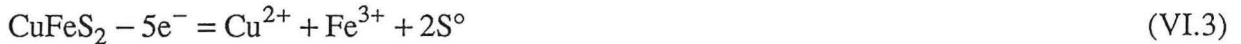
Tableau VI.2 : Valeurs de sélectivité obtenues au cours de l'oxydation anodique du minerai.

Paramètres	Intensité du courant, A					
	0	2	4	6	8	10
Sélectivité	1,31	0,32	0,36	0,58	0,97	0,43

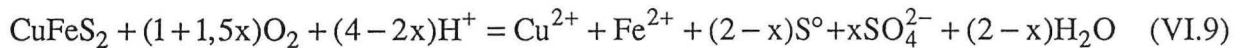
L'état de surface des différentes particules de minerai à l'issue de 72 heures d'oxydation a été observé par MEB. La figure VI. 3 montre les aspects morphologiques obtenus avec une particule de chalcoppyrite et une particule de pyrite lorsque le courant d'oxydation était de 4 A. Comme on peut observer sur cette figure, la surface de la chalcoppyrite n'est recouverte que partiellement par une couche de soufre élémentaire. L'état de la surface de la pyrite témoigne d'une forte corrosion, mais on n'a pas pu détecter des traces de soufre élémentaire. Cela confirme le fait que le soufre contenu dans la pyrite est oxydé en sulfate.

Le mécanisme de dissolution du minerai de chalcoppyrite dans de telles conditions semble être très complexe. Les principales réactions mises en jeu au cours de l'oxydation sont présentées par les équations de VI. 3 à VI. 15. Il est important de souligner qu'au cours de l'électrolyse les réactions secondaires (VI. 6 - VI. 8, VI. 13 et VI. 14) sont prédominantes. Ceci peut expliquer les très faibles rendements faradiques anodiques et cathodiques.

Anode :



Électrolyte :



Cathode :



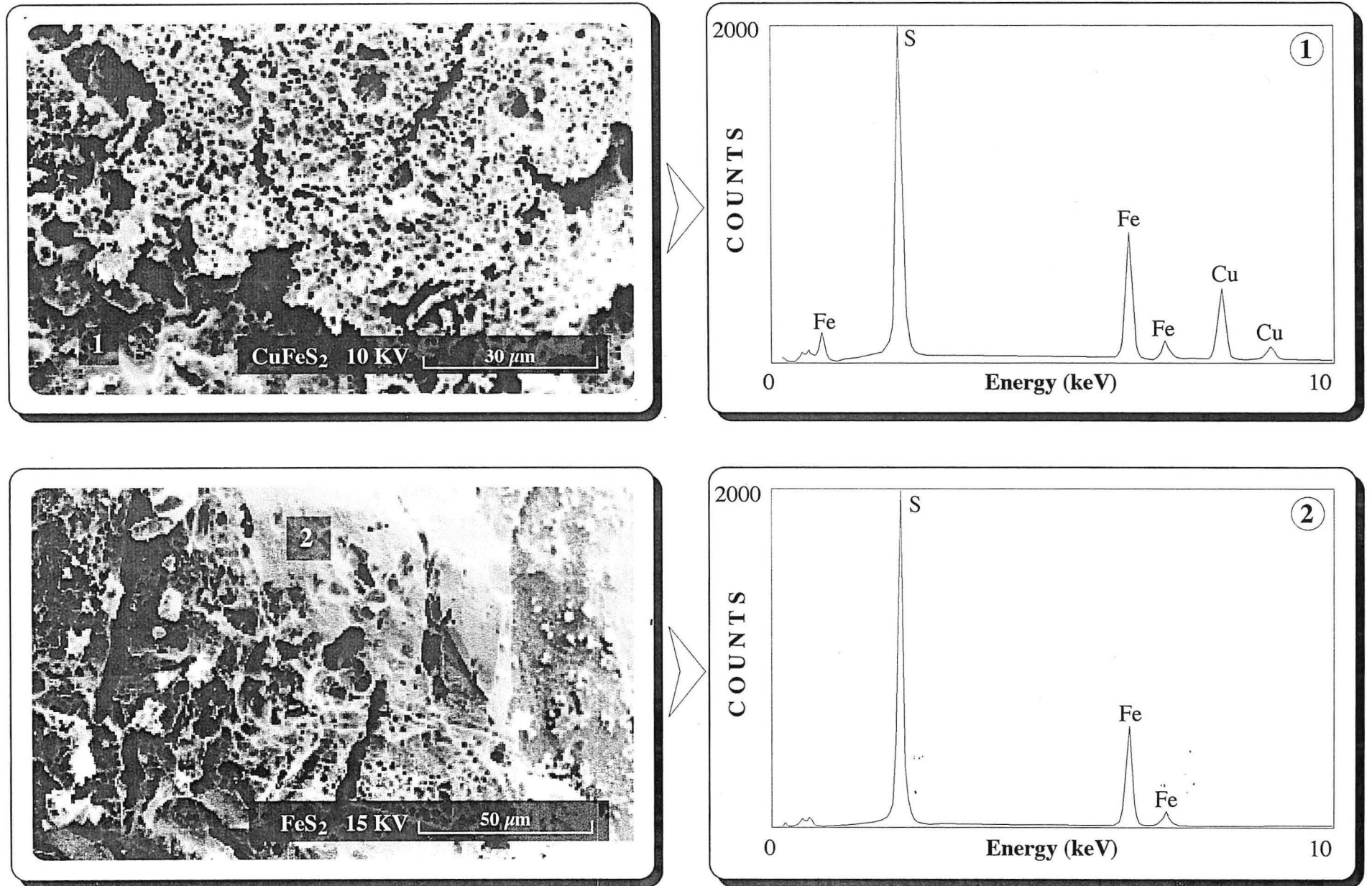


Figure VI. 3 : Aspects morphologiques obtenus par MEB après 72 h d'oxydation avec 4 A.

VI. 4. 2. Réduction cathodique :

Le but de cette série d'expériences était d'étudier la possibilité de la réduction électrochimique sélective du minerai de chalcopirite en utilisant la même méthodologie que dans le cas de l'oxydation. Le courant traversant le réacteur est maintenu constant (2, 4, 6, 8 et 10 A) et le potentiel de l'amenée de courant est alors enregistré en fonction du temps d'électrolyse. Parallèlement, des prélèvements de l'électrolyte (20 ml) sont effectués, à des intervalles de temps prédéfinis, afin de déterminer la quantité de cuivre, de fer et de sulfate mise en solution.

La figure VI.4 montre l'évolution du potentiel de l'amenée de courant (cathode) en fonction du temps pour différents courants traversants le réacteur. Lorsqu'on utilise un courant de 2 A, au début de l'électrolyse (0 - 10 h) le potentiel est très négatif et augmente en fonction de temps. Cette période correspond à la réduction électrochimique du minerai, des ions cuivre, et surtout, des ions d'hydrogène. Au fur et à mesure de l'avancement de l'électrolyse, la concentration des ions ferreux et ferrique dans l'électrolyte augmente en déplaçant le potentiel de l'amenée de courant de plus en plus vers le côté anodique. L'augmentation brusque du potentiel après environ 10 h d'électrolyse entraîne la redissolution du cuivre déposé sur la cathode.

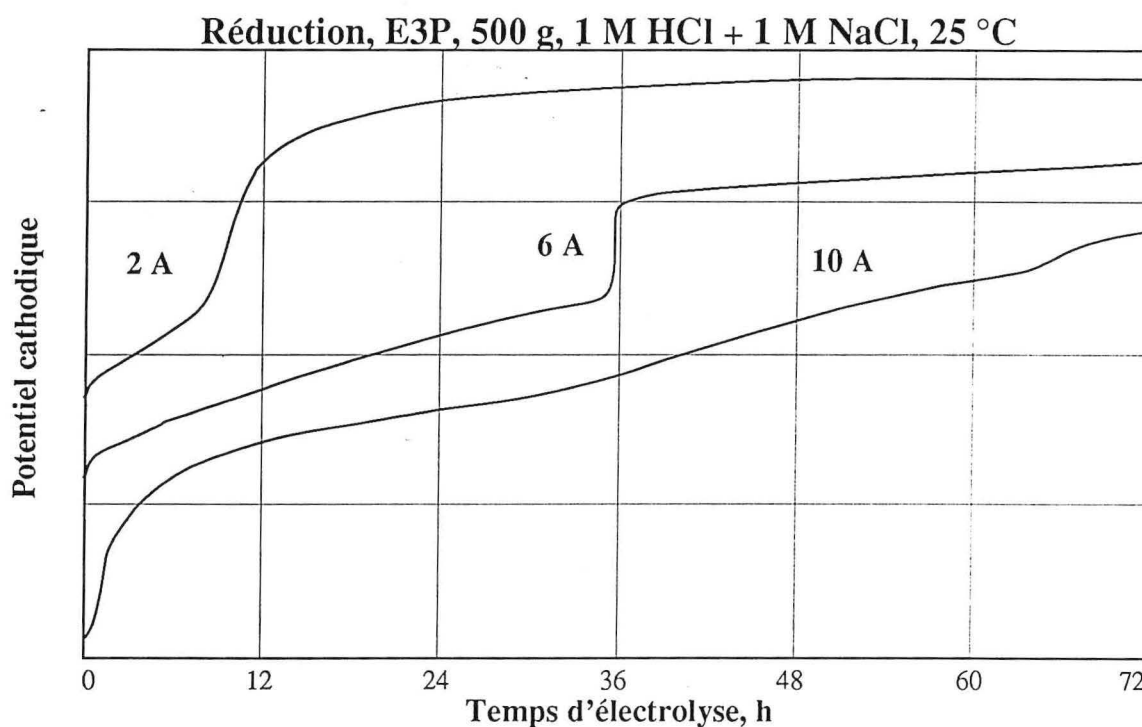


Figure VI. 4 : Évolution du potentiel de l'amenée de courant en fonction du temps et du courant.

La figure VI.5. représente l'extraction en pourcentage du cuivre et du fer en fonction du temps et du courant traversant le réacteur. Cette figure montre que le taux d'extraction du cuivre, pour des courants inférieurs à 4 A, augmente au début de l'électrolyse en fonction du temps, puis il reste presque constant. Pour des courants supérieurs à 6 A, il augmente en fonction du temps jusqu'à la fin de l'électrolyse. L'extraction du fer semble être indépendante du temps et du courant à partir de 24 h d'électrolyse pour des courants supérieurs à 4 A. Il est possible que seul le fer provenant de la chalcopirite et des oxydes soit solubilisé au cours de la réduction. Contrairement aux résultats obtenus au cours de l'oxydation, l'extraction du cuivre ($\approx 40\%$) est plus importante que celle du fer ($\approx 10\%$). L'avantage de ce type de traitement est que d'une part, il permet d'obtenir une phase qui se prête mieux que la chalcopirite à la lixiviation et que d'autre part la pyrite reste intacte.

Le tableau VI. 3 montre les valeurs de la sélectivité, calculées selon l'équation VI. 2, pour

une durée de réduction en mode galvanostatique de 72 h. On peut observer que la sélectivité croît avec l'augmentation de courant. Dans tous les cas elle est supérieure à l'unité. Ceci signifie que la réduction de la chalcopirite est sélective par rapport à la pyrite.

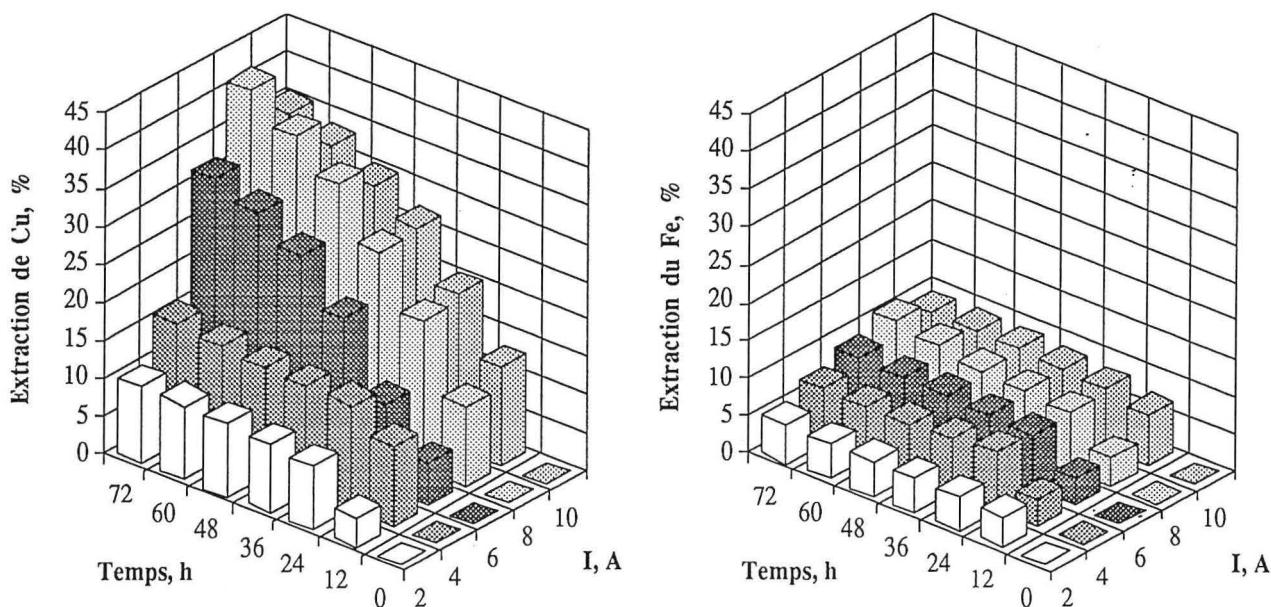


Figure VI. 5 : Extraction de Cu et de Fe en fonction du courant et du temps.

A la fin de chaque essai, les particules du minerai sont analysées par le MEB afin d'observer les changements morphologiques de la surface de la chalcopirite et de la pyrite. La figure VI.6 montre la morphologie de la surface d'une particule de chalcopirite et de pyrite après la réduction pendant 72 h en utilisant un courant de 4 A. La surface de la chalcopirite est recouverte par une couche de Cu_2S alors que celle de pyrite semble rester intacte.

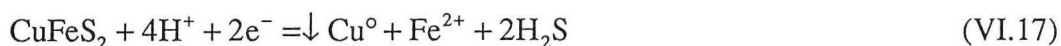
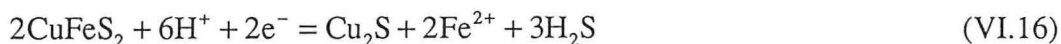
Tableau VI. 3 : Valeurs de sélectivité obtenues au cours de réduction cathodique du minerai.

Paramètres	Intensité du courant, A					
	0	2	4	6	8	10
Sélectivité	1,31	2,0	2,2	3,7	3,8	3,9

Bien que la réduction cathodique de ce minerai soit beaucoup plus sélective que l'oxydation, le rendement faradique est très faible. De plus la dissolution du minerai est incomplète (moins de 50 % du minerai est solubilisé).

Comme dans le cas de l'oxydation, le mécanisme de la réduction du minerai de chalcopirite dans les conditions de la présente étude semble être très complexe. Ceci est dû à la présence de plusieurs espèces dans l'électrolyte. Les principales réactions mises en jeu au cours de l'oxydation sont données par les équations de VI. 16 à VI. 32.

Cathode :



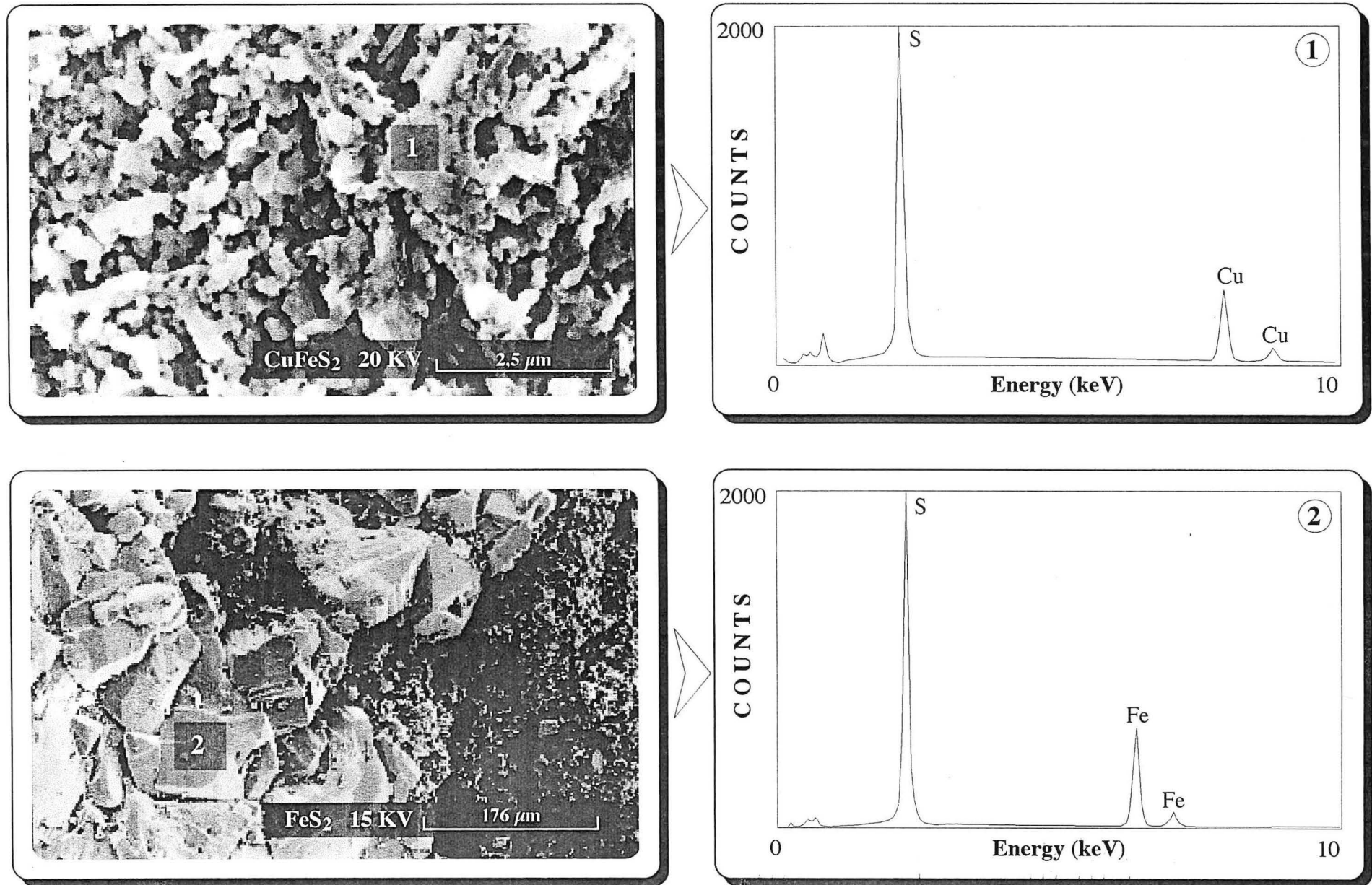
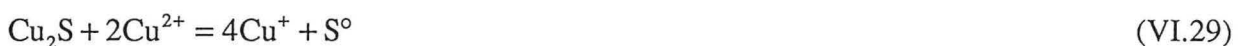
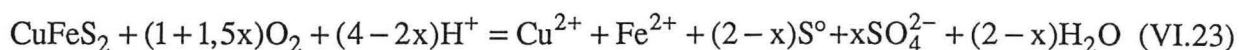


Figure VI. 6 : Aspects morphologiques obtenus par MEB après 72 h de réduction avec 4 A.



Corrosion par les agents oxydants :



Anode :



VI. 5. Dissolution électrochimique en mode potentiostatique :

Les résultats de ce paragraphe concernent la dissolution électrochimique du minerai en mode potentiostatique. La figure VI. 7 montre l'évolution de l'intensité du courant en fonction du temps d'électrolyse pour différents potentiels appliqués entre l'amenée de courant et l'électrode de calomel. Au cours de l'oxydation le courant anodique augmente légèrement avec le temps, mais il reste inférieur à 1 A même pour des potentiels de l'ordre de +1,4 V. Pour des potentiels inférieurs à +0,2 V le courant est cathodique. Au début de l'électrolyse le courant cathodique augmente rapidement pour se stabiliser après environ 12 h. L'augmentation du courant cathodique peut être expliquée par l'accumulation d'ions du fer et du cuivre dans l'électrolyte.

La figure VI. 8 montre l'évolution du taux d'extraction du cuivre et du fer en fonction du potentiel appliqué après 72 h d'électrolyse. Au cours de la réduction, le taux d'extraction du cuivre est plus élevé que celui du fer mais, dans tous les cas il est inférieur à 8 %. Au cours de l'oxydation, l'extraction du cuivre et du fer est négligeable (< 3%).

VI. 6. Discussion :

Les résultats de cette étude montrent que la réduction électrochimique du minerai est plus sélective que l'oxydation vis - à - vis de l'extraction du cuivre, mais la dissolution est incomplète et le rendement faradique est très faible. Les principaux facteurs qui conduisent à une dissolution incomplète et un faible rendement faradique semblent être :

Accumulation des ions du cuivre et du fer dans l'électrolyte. Au début de l'électrolyse, les seules réactions anodiques possibles sont l'oxydation du minerai et des ions chlorures. Au fur et à mesure de l'avancement de l'oxydation du minerai, la concentration des ions du fer et du cuivre dans

l'électrolyte augmente. Comme l'électrolyte est aussi bien en contact avec l'anode qu'avec la cathode, on a une oxydation - réduction cyclique des ions de cuivre et de fer. De cette manière, l'oxydation des ions ferreux et cuivreux sur l'anode déplace le potentiel vers le coté cathodique pour le même courant traversant la cellule. Après un certain temps d'électrolyse, le potentiel peut même devenir inférieur à celui d'oxydation du minerai. C'est à partir de ce moment que l'oxydation électrochimique des ions ferreux et cuivreux a lieu. L'utilisation de courants élevés conduit à des taux plus élevés de dissolution du minerai. Néanmoins, elle diminue le rendement faradique à cause des réactions secondaires et conduit à l'oxydation du soufre en sulfate.

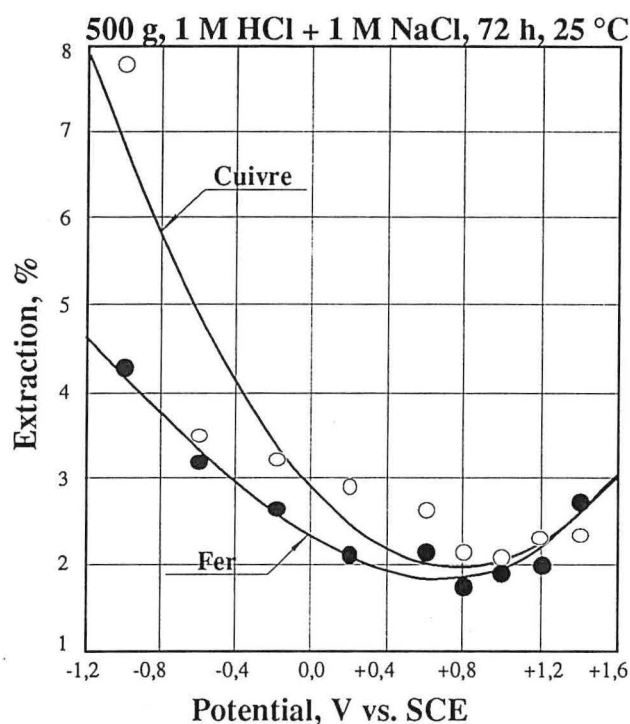
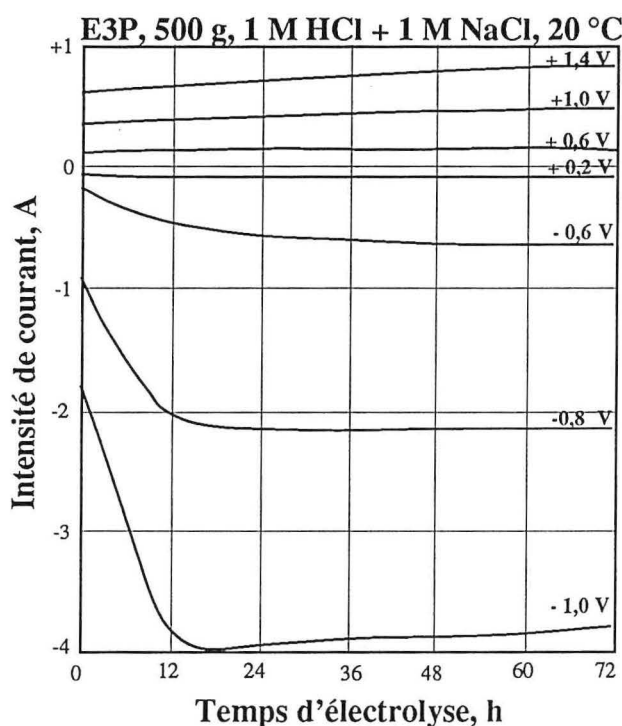


Figure VI. 7 : Évolution du courant en fonction du temps et du potentiel **Figure VI. 8 :** Extraction de Cu et de Fe en fonction du temps et du potentiel

Le même raisonnement peut être utilisé pour expliquer l'interruption de la réduction et le faible rendement faradique obtenu au cours de la réduction du minerai. Dans ce cas, l'augmentation de la concentration des ions de fer et de cuivre déplace le potentiel vers le coté anodique. Ceci est confirmé par la dissolution du cuivre métallique déposé sur l'amenée de courant, observé au cours de la réduction du minerai.

Afin d'augmenter le taux de dissolution du minerai, il est indispensable d'empêcher l'oxydoréduction cyclique des ions de fer dans le réacteur ou de les enlever de l'électrolyte. Leur complexation par un solvant organique, par exemple le trioctylamine (Lacoste et Fenouillet, 1993) ou l'utilisation d'une membrane échangeuse d'ions peuvent être des moyens efficaces.

Distribution du potentiel à travers le lit de particules. Il semble que l'inconvénient le plus gênant de l'électrode minérale 'E3P' soit la distribution du potentiel dans la direction axiale du lit. Coeuret (1976); Valentin et Storck (1987); Bareau et Coeuret (1979); Huh et Evans, (1987); Gaunand et al., (1977); Mowla et al., (1983); Enriquez - Granados et al., (1982); Walker and Wragg, (1979), Masterson and Evans, (1982); Germain et Goodridge (1976) ont étudié le comportement des électrodes volumiques et notamment la distribution du potentiel à travers le lit de particules de cuivre. Étant donné que la conductivité des particules du minerai est faible par rapport à celle du cuivre, on doit s'attendre à une distribution de potentiel plus hétérogène.

Dans ces conditions, il semble inutile d'utiliser des lits dont la hauteur dépasse quelques millimètres. Afin d'augmenter le rendement de dissolution il est donc nécessaire d'augmenter le nombre de contacts entre les particules de minerai et l'amenée de courant.

Les propriétés intrinsèques du réacteur. Comme l'on a décrit au début de ce chapitre, l'amenée de courant a été perforée de façon à obtenir environ 1500 trous de diamètre de 2 mm. Au fur et à mesure de l'avancement de l'électrolyse, le diamètre des particules de minerai diminue. Toutes les particules ayant un diamètre inférieur à 2 mm tombent dans la partie basse du réacteur, comme le montre la figure VI. 9, perdant ainsi le contact électrique avec l'amenée de courant.

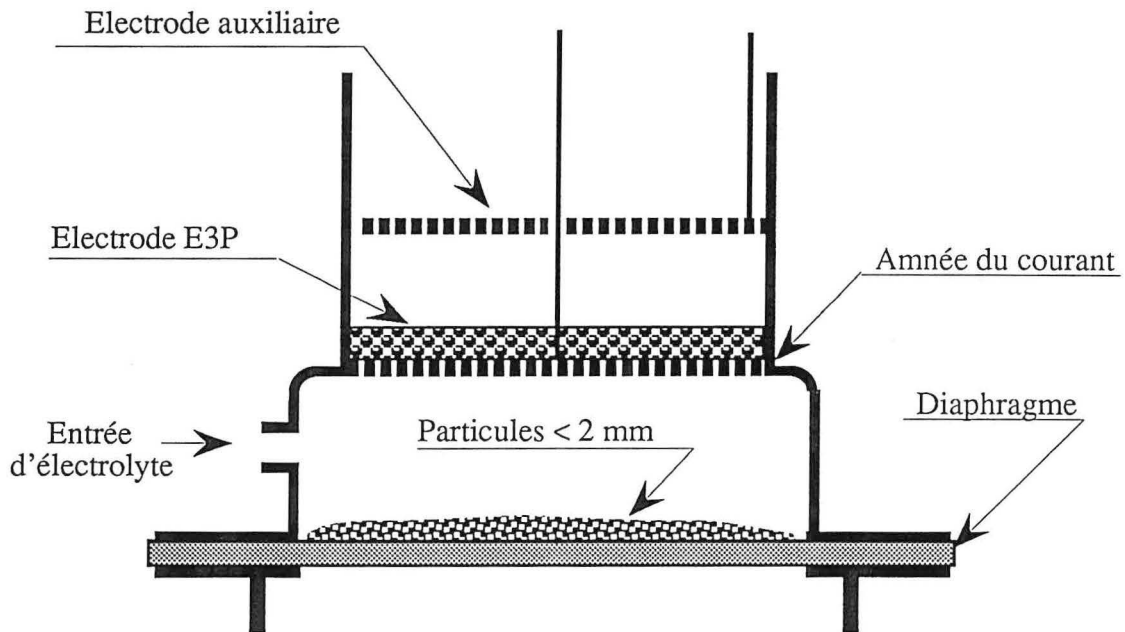


Figure VI. 9 : Présentation schématique des particules ayant perdu le contact électrique.

La texture du minerai. La caractérisation physico - chimique du minerai (chapitre IV) a montré qu'une partie de la chalcopyrrite est englobée dans une matrice de pyrite et/ou de silice. Cette partie reste isolée de l'électrolyte. Au cours de la réduction électrochimique, ce phénomène s'accroît car la pyrite ne se réduit pas électrochimiquement. L'utilisation de particules d'une taille plus fine doit favoriser la dissolution.

Température. Tous les essais décrits dans ce chapitre ont été réalisés à 20 °C. Cette température est insuffisante pour obtenir une vitesse de dissolution considérable. Un réacteur modifié permettant d'atteindre une température de 95 °C est indispensable.

VI. 7. Conclusions :

Le réacteur 'E3P' a été utilisé pour explorer la possibilité de l'électrodissolution sélective d'un minerai de chalcopyrrite. L'oxydation et la réduction électrochimique en mode galvano- et potentiostatique ont été réalisées à température ambiante.

Au cours de l'oxydation en mode galvanostatique environ 35 % du fer et seulement 10 % du cuivre contenu dans le minerai sont extraits. Ceci indique une dissolution sélective des composés du fer par rapport à ceux du cuivre. Au cours de l'oxydation du minerai le soufre élémentaire ne recouvre que partiellement la surface de chalcopyrrite. Cependant, une partie est oxydée sous forme de sulfate à cause des potentiels élevés et de la présence du chlore.

La réduction électrochimique du minerai conduit à la dissolution d'environ 42 % du cuivre et de seulement 11 % du fer contenus dans le minerai initial. Les produits de la réduction de la chalcoppyrite sont le sulfure de cuivre, des ions ferreux, et le sulfure de l'hydrogène. Une partie du sulfure de l'hydrogène est oxydée en sulfate dans l'électrolyte.

La dissolution électrochimique de la chalcoppyrite augmente en fonction du temps et du courant aussi bien pendant l'oxydation que pendant la réduction, mais ce dernier processus est plus rapide.

Le rendement faradique est très faible. Cela peut être attribué à l'accumulation du fer dans l'électrolyte, la faible conductivité du lit de particules, la dispersion de la chalcoppyrite dans la matrice inerte et finalement, les propriétés intrinsèques du réacteur. D'autre part, dans les meilleures conditions le taux de dissolution du minerai est inférieur à 50 %.

Les résultats de cette étude confirment la possibilité de l'utilisation du réacteur 'E3P' pour la dissolution sélective des minerais de chalcoppyrite, mais une dissolution complète du minerai peut être possible si les modifications suivantes sont accomplies :

1. opérer avec un réacteur hermétique et une température élevée, de l'ordre de 95 °C,
2. modifier la forme géométrique des électrodes et leur position dans le réacteur, afin d'augmenter la surface de contact entre les particules de minerai et l'amenée de courant,
3. enlever en permanence les ions de fer, afin d'augmenter le rendement faradique et le taux de dissolution du minerai. Cela peut être réalisé soit par leur complexation par un solvant organique, par exemple le trioctylamine, soit par l'utilisation d'une membrane échangeuse d'ions,
4. utiliser, si possible, de minerais pauvres en calcite, en oxydes et sulfures de fer.

CHAPITRE VII

Dissolution du concentré de chalcoppyrite dans une cellule électrochimique à diaphragme poreux

Le chapitre V a montré que, d'après les voltamogrammes cycliques, il est possible d'effectuer une dissolution sélective d'un mélange pyrite - chalcoppyrite en fonction de potentiel appliqué. Le présent chapitre a pour objet d'étudier cette possibilité en utilisant un concentré de chalcoppyrite dans une cellule électrochimique dont les compartiments sont séparés par un diaphragme poreux. La caractérisation physico-chimique de ce concentré est donnée au chapitre IV. La cellule électrochimique employée est présentée par la figure III.6. Tous les essais sont effectués en utilisant 300 ml d'électrolyte dont la composition est de 1 M HCl + 1 M NaCl et 30 g de concentré brut de flottation. Compte tenu des dimensions du diaphragme, la densité de la pulpe est d'environ 30 %.

VII. 1. Quelques rappels sur l'électrolyse d'une pulpe agitée :

Lorsque la matière à étudier est conditionnée sous forme d'une électrode massive (comme dans le cas des essais présentés au chapitre V), les électrons sont échangés avec le circuit électrique par l'intermédiaire de la face arrière de l'échantillon. Le contact électrique entre l'échantillon et l'amenée de courant n'évolue pas avec la progression de la réaction électrochimique. Dans ce cas, le courant électrique (I) étant rapporté à la surface de l'électrode, la densité du courant (i) mesure la quantité d'électrons échangés par unité de temps et de surface. Ce n'est pas le cas lorsqu'on utilise une électrode de particules en suspension. Dans l'impossibilité de mesurer la surface des particules constituant une telle électrode, la densité de courant est rapportée à la surface de l'amenée de courant. Ainsi, lorsqu'on parle du potentiel d'électrode, il s'agit du potentiel de l'amenée de courant et non du potentiel réel des particules solides.

Lors de l'emploi d'une pulpe agitée, l'échange des électrons entre les particules n'est pas permanent. Des études ont été réalisées sur le mécanisme de transport des charges dans le cas des électrodes dispersées (cités par Huh et Evans, 1987). Un des mécanismes proposés est connu sous le nom de "*mécanisme de collision*". D'après ce mécanisme, les particules sont chargées lors de leur contact avec l'amenée de courant, puis, cette charge est distribuée à travers la collision de ces particules avec les autres, au sein de l'électrolyte. Un autre mécanisme est connu sous le nom de "*conduction*". Dans ce cas, des particules conductrices sont supposées être en contact les unes avec les autres. Si une de ces particules touche l'amenée de courant, toutes les particules de la chaîne auront approximativement le même potentiel que celle-ci.

Quel que soit le mécanisme réel, la cinétique de l'échange électronique se trouve perturbée pour les raisons suivantes :

- 1.** la composition et la résistance électrique de l'interface minérale se modifient avec l'avancement de la réaction,
- 2.** les conditions hydrodynamiques et la fréquence de contact des particules avec l'amenée de courant sont mal contrôlées dans le réacteur,
- 3.** les ions provenant de la dissolution du solide peuvent influencer sérieusement la cinétique.

L'utilisation d'une électrode dispersée offre l'avantage de pouvoir calculer la quantité de la matière ayant réagi, grâce à la connaissance préalable de la masse de la poudre employée. En effet, le taux de dissolution électrochimique peut être déterminé par la mesure de la concentration des ions dissouts en fonction du temps, du potentiel, du courant, etc. Cela est possible, soit par l'arrêt de la réaction à un degré d'avancement prédéterminé, soit par des prélèvements périodiques du solide et/ou de l'électrolyte.

VII. 2. Courbes intensité - potentiel :

Le but de ces essais est de comparer les courbes intensité - potentiel obtenues par une électrode stationnaire avec celles obtenues par une pulpe agitée. La préparation de l'électrode stationnaire avec des particules de concentré est décrite dans le paragraphe III.3.1. La figure VII. 1 montre les voltamogrammes cycliques obtenus avec les deux types d'électrodes, la vitesse de balayage étant 5 mV/s. Avant de tracer les voltamogrammes cycliques entre 1 et -0,6 V vers ECS, l'électrode a été polarisée anodiquement à partir du potentiel de repos jusqu'à 1 V.

On peut constater que l'allure des voltamogrammes obtenus avec l'électrode stationnaire (figure VII. 1a) est semblable à celle obtenue avec la pastille de la chalcopirite pure (figure V. 1). Cependant, il est important de souligner que :

- 1.** pour des potentiels supérieurs à 0,8 V, le courant anodique obtenu avec le concentré est nettement supérieur à celui obtenu avec la chalcopirite pure. Ceci peut être expliqué par l'oxydation anodique de la pyrite contenue dans le concentré,
- 2.** l'échelle de la densité de courant est différente car la surface réactionnelle n'a pas été déterminée. De plus, il est possible que le nombre de défauts cristallins soit plus élevé que dans le cas de l'échantillon pur, ce que favorise la dissolution électrochimique.

L'allure des voltamogrammes cycliques obtenus avec la pulpe agitée (les courbes noires, figure VII. 1b) est complètement différente de celle des voltamogrammes obtenus avec l'électrode stationnaire (figure VII. 1a). Au cours de la polarisation anodique le courant croît presque linéairement avec l'augmentation du potentiel. Cet accroissement, peut être attribué à l'oxydation électrochimique des ions ferreux en ferriques. La présence des ions ferreux peut être due à la solubilisation rapide d'une partie du fer contenu dans le concentré. Lorsque le potentiel est balayé vers le côté cathodique, on peut observer la présence d'au moins trois transformations électrochimiques. La première, située à environ 0,45 V, semble correspondre à la réduction des ions ferriques en ferreux. Les deux autres, situées respectivement à 0,2 et -0,4 V, peuvent être attribuées à la réduction des différents ions complexés de Cu(II) de type CuCl_n^{2-n} .

Afin de vérifier cette hypothèse on a tracé, dans les mêmes conditions, les voltamogrammes cycliques à partir d'une solution synthétique de 1 g/l de CuCl_2 (figure VII.1b, les courbes minces). La concentration de cuivre est proche de celle mesurée au cours de l'attaque acide du concentré (voir paragraphe VII.2). Les voltamogrammes obtenus témoignent de la présence de deux transformations électrochimiques réversibles. La première, dont le potentiel normal se situe à environ 0,3 V vers ECS ($\approx 0,55$ V vers ESH), correspond au système Cu(II)/Cu(I) . La deuxième, à $\approx -0,4$ V vers ECS, correspond au système $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$. Ceci a été confirmé par le dépôt du cuivre sur l'amenée de courant. Le décalage anormal des courbes anodiques et cathodiques est probablement dû au changement de la nature de l'électrode (graphite - cuivre) au cours du dépôt du cuivre.

Ces résultats montrent que le courant mesuré au cours de l'utilisation d'une pulpe agitée peut être attribué à deux processus électrochimiques différents : l'électrolyse des particules solides en contact avec l'amenée de courant et l'électrolyse des ions dissouts à partir du concentré.

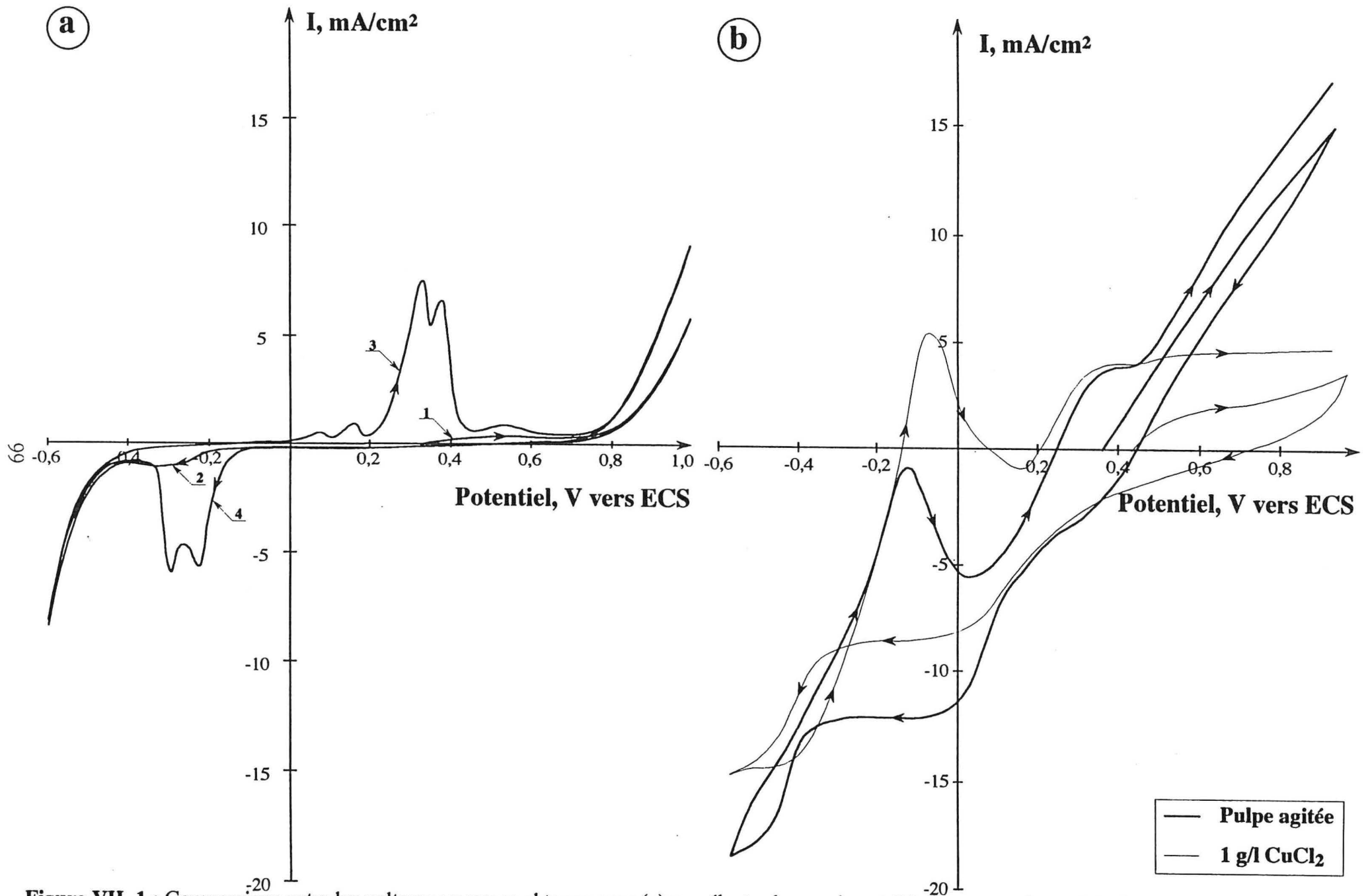


Figure VII. 1 : Comparaison entre les voltamogrammes obtenus avec (a) une électrode massive et (b) avec une pulpe agitée de concentré de chalcopyrite

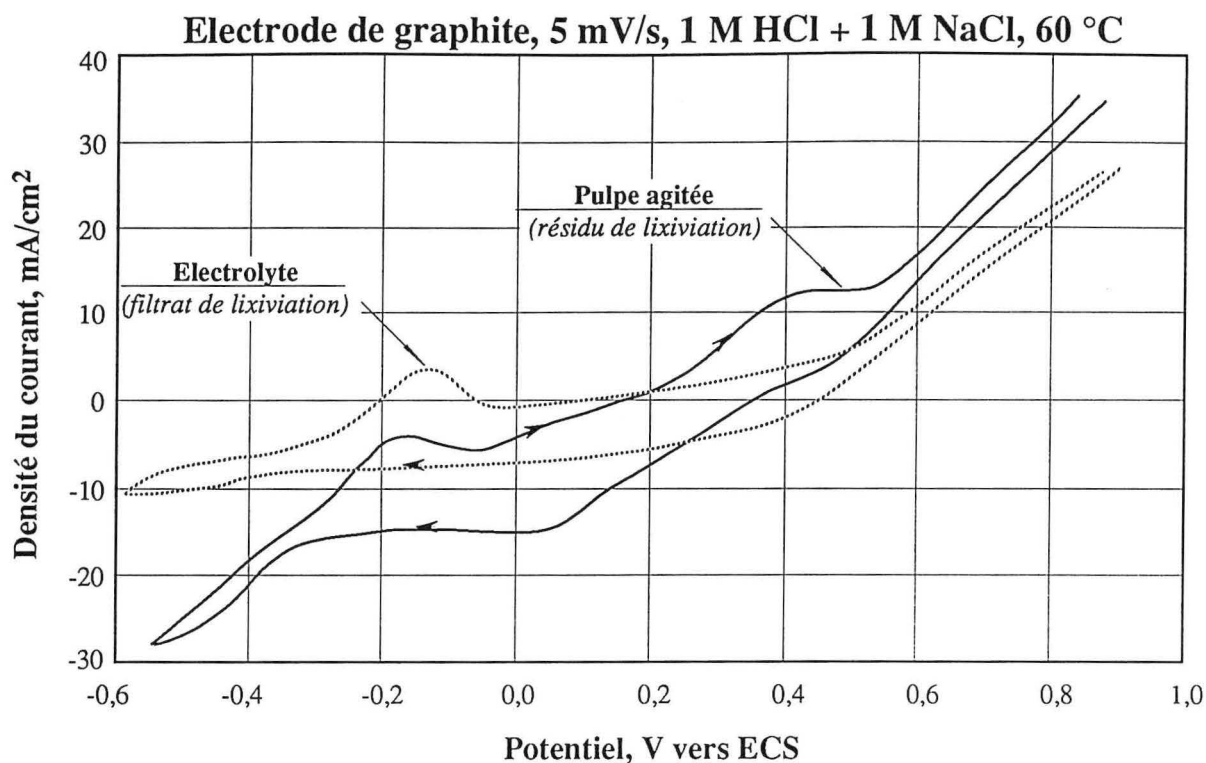


Figure VII. 2 : L'influence des ions dissous sur l'allure des courbes intensité - potentiel.

Afin d'évaluer l'importance relative de ces deux processus environ 30 g de concentré sont lixiviés dans une solution de 1 M HCl + 1 M NaCl durant 30 minutes à 60 °C sous une atmosphère d'azote. Le but était de décaper la surface des particules et de solubiliser les oxydes de fer libre, afin d'éliminer la présence des ions produits au début d'électrolyse. Après la filtration, la solution contenant des ions cuivre et du fer est utilisée comme électrolyte, afin de tracer les courbes intensité - potentiel. En outre, le résidu obtenu après plusieurs lavages est introduit dans la cellule électrochimique contenant l'électrolyte de 1 M HCl + 1 M NaCl. La figure VII. 2 compare les courbes intensité - potentiel obtenues dans les deux cas. On peut observer que l'influence des ions dissous est importante, surtout pour des potentiels anodiques. Par exemple, pour des potentiels de l'ordre de 0,8 V plus de 70 % du courant traversant la cellule est due à la dissolution des ions dissous contre 30 % à -0,5 V. Ces résultats montrent que l'électrolyse du concentré de chalcopirite met en jeu l'électrolyse des ions dissous.

VII. 3. Influence de l'attaque acide :

Le but de ces essais est de déterminer les quantités de cuivre et de fer dissous ainsi que le devenir du soufre au cours de la mise en solution du concentré de chalcopirite. La lixiviation est réalisée dans les mêmes conditions que celles de l'électrolyse (30 g de concentré brut, 300 ml de solution de 1 M HCl + 1 M NaCl et une température de 60 °C). Au cours des essais, des prélèvements de solution sont effectués à des intervalles de temps prédéfinis.

Les taux d'extraction du cuivre et du fer ainsi que la formation du sulfate sont présentés dans la figure VII. 3. L'analyse de cette figure met en évidence les remarques suivantes :

- 1.** L'extraction chimique du cuivre ne dépasse pas une valeur d'environ 1,7 %. De plus, il est solubilisé presque instantanément. L'origine de ce phénomène peut être attribué à l'oxydation préalable superficielle de la chalcopirite, mais aussi à l'attaque acide comme décrit par les équations II. 4 - II. 6,

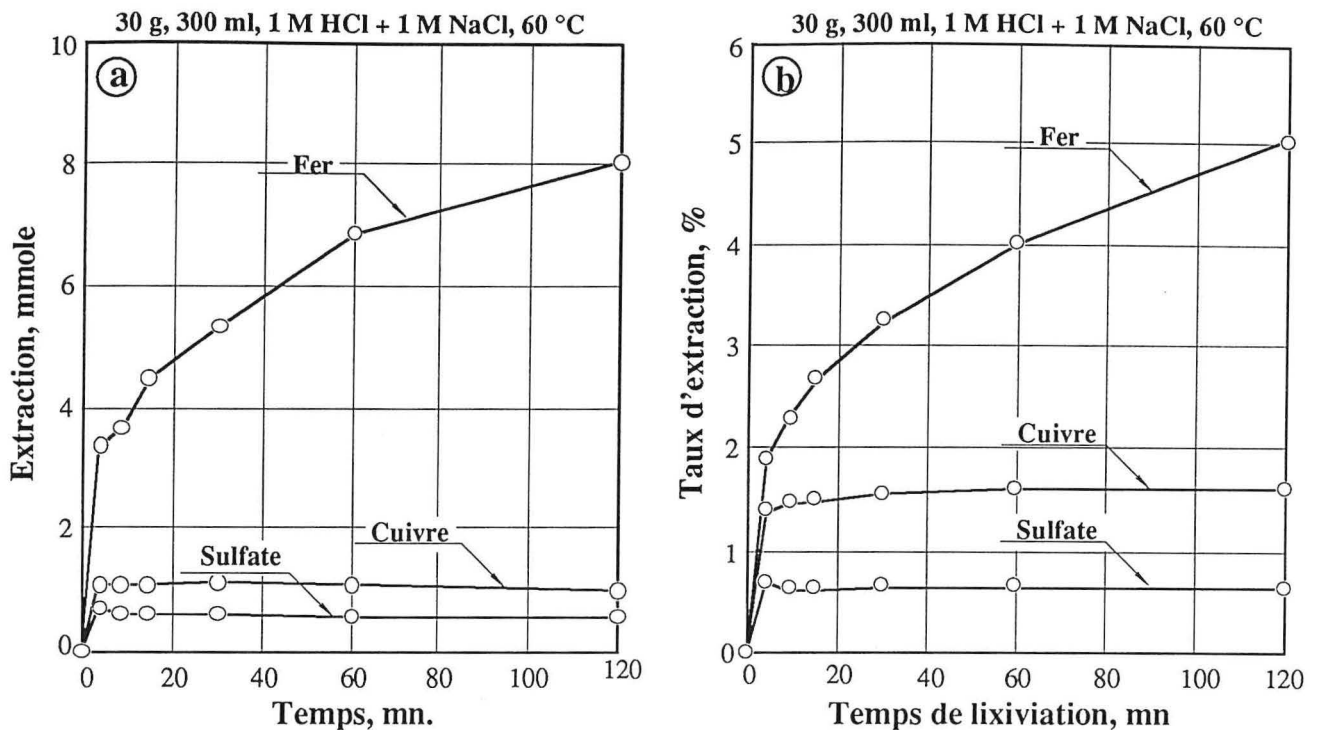


Figure VII. 3 : Dissolution chimique du concentré : (a) en mmole; (b) en pourcentage.

2. La dissolution du fer est rapide au cours des 5 premières minutes de lixiviation. Par la suite elle croît plus lentement pour atteindre un taux d'extraction d'environ 5 % après 2 h de lixiviation. L'analyse chimique montre la présence des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la solution finale. La solubilisation du fer par voie chimique peut être expliquée par: la présence des oxydes de fer dans le concentré initial, la dissolution chimique sélective du fer par rapport au cuivre à partir de $CuFeS_2$ et l'interaction galvanique entre les sulfures.

VII. 4. Influence de la température :

L'influence de la température sur la dissolution anodique du concentré a été étudiée en mode potentiostatique. Le potentiel de l'amenée de courant est maintenu à 0,6 V vers ECS. Le courant est enregistré en fonction du temps d'électrolyse. A la fin de chaque essai, la pulpe est filtrée et le filtrat est soumis à l'analyse chimique, afin de déterminer la concentration du cuivre et du fer.

La figure VII. 4 montre la variation du courant anodique en fonction du temps à différentes températures. A des températures comprises entre 30 et 45 °C, la vitesse d'oxydation observée est relativement élevée au début de l'électrolyse, pour atteindre une valeur limite après environ 80 et 50 minutes respectivement. Pour des températures relativement élevées, 60 et 70 °C, le courant croît avec le temps.

L'énergie d'activation apparente (E_a) est estimée par deux méthodes. La première, utilisée par Lalvani et Shami (1986), est fondée sur le calcul du courant moyen (I_m). Ce courant est calculé en divisant la charge totale passée par le temps d'électrolyse. La deuxième tient compte de la vitesse moyenne de dissolution du cuivre ou du fer en fonction de la température. En reportant les valeurs des logarithmes naturels de ces grandeurs en fonction de $1/T$, on a obtenu le diagramme d'Arrhénius donné par la figure VII. 5.

Les énergies d'activation apparentes (E_a) calculées à partir de I_m et du cuivre dissous sont proches (54 et 52 kJ/mol, respectivement), alors que celle calculée à partir du fer dissouts est

d'environ 44 kJ/mol. Il faut souligner que le courant mesuré représente la somme de toutes les réactions électrochimiques possibles ayant lieu sur l'amenée de courant.

La figure VII. 6a montre l'influence de la température sur le taux d'extraction chimique et électrochimique du cuivre après 2 h de traitement. On peut observer qu'entre 30 et 45 °C, il n'y a pas de différence entre les taux d'extraction chimique et électrochimique du Cu. Cependant, à des tempé-

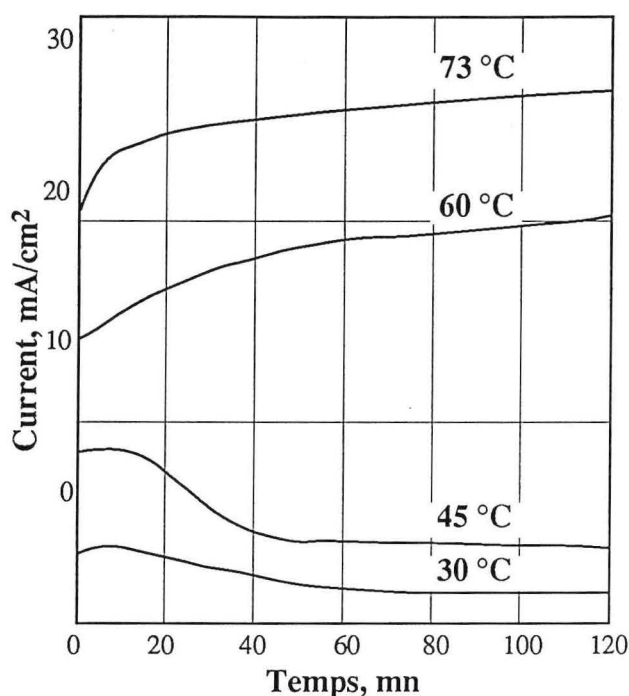


Figure VII. 4 : Évolution du courant anodique en fonction du temps pour différentes températures.

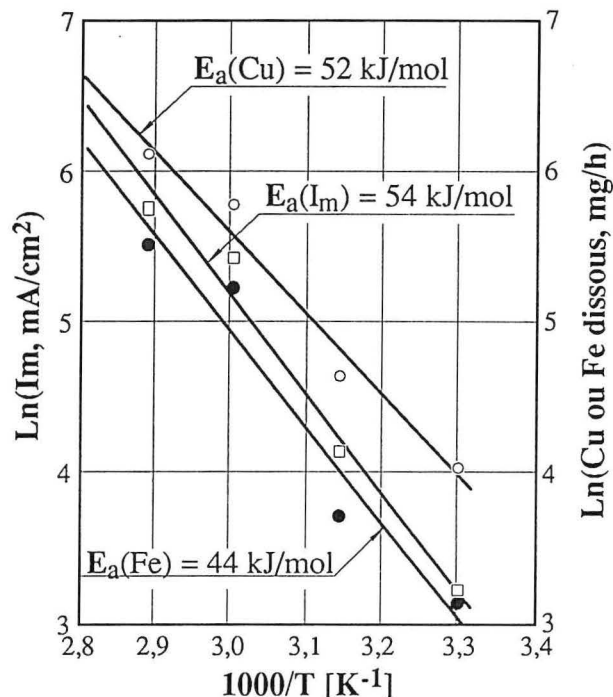


Figure VII. 5 : Diagramme d'Arrhénius.

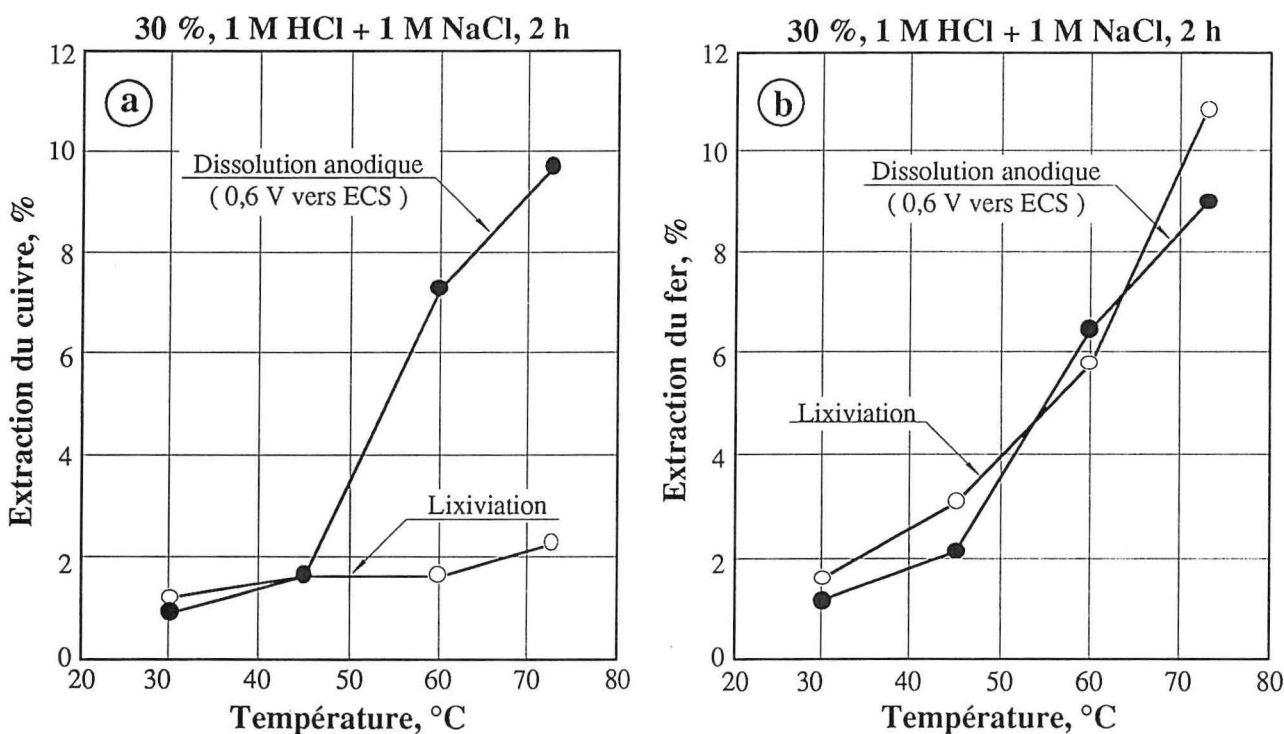


Figure VII. 6 : Influence de la température sur le taux d'extraction chimique et électrochimique (a) du cuivre et (b) du fer.

ratures plus élevées (de 60 à 73 °C) le taux de dissolution anodique du cuivre est nettement supérieur au taux de dissolution chimique. Ceci montre l'effet de la température sur la dissolution électrochimique du concentré. La figure VII.6b montre la même évolution pour le fer. Contrairement au cas du cuivre, l'extraction du fer semble ne pas être influencée par le potentiel appliqué. Dans tous les cas, le taux de l'extraction croît avec la température.

Il faut souligner que la quantité de soufre oxydé en sulfate ne dépasse pas 6 % du soufre contenu dans la chalcopirite ayant réagi. Le rendement faradique, calculé en supposant que la dissolution électrochimique de la chalcopirite s'effectue selon la réaction VII. 1, est supérieur à 100 %. Une telle valeur montre que la dissolution de la chalcopirite n'est pas entièrement électrochimique.

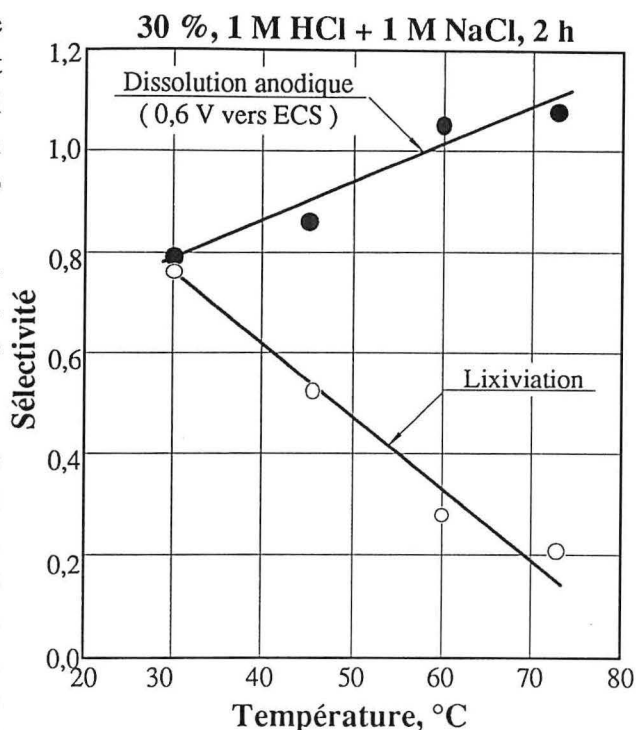
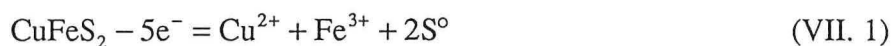


Figure VII. 7 : Sélectivité de dissolution.



La sélectivité est calculée selon l'équation VI. 2. La figure VII. 7 montre l'influence de la température sur la sélectivité de la dissolution chimique et électrochimique du concentré de chalcopirite, après 2 h de traitement. Pendant la dissolution électrochimique en mode potentiostatique (0,6 V), la sélectivité croît de 0,8 à 1,1, alors que celle de l'attaque chimique diminue de 0,8 à 0,2 avec l'augmentation de la température. Ces valeurs indiquent que la dissolution du concentré conduit à la dissolution de la chalcopirite, mais aussi d'autres minéraux.

VII. 5. Oxydation anodique :

VII. 5. 1. Influence du courant :

Le but de ces essais est de déterminer l'effet du courant sur la sélectivité, le taux de dissolution et le rendement faradique au cours de l'oxydation anodique du concentré. L'évolution du potentiel de l'amenée de courant est enregistrée durant les essais. De plus, à la fin de chaque essai, les concentrations du cuivre et du fer dans l'électrolyte sont déterminées par l'analyse chimique.

La figure VII. 8 montre l'évolution du potentiel de l'amenée de courant en fonction du temps d'électrolyse pour des différents courants traversant la cellule. Pour des courants inférieurs à 400 mA, le potentiel est faible et diminue avec le temps d'électrolyse. A partir de 400 mA, le potentiel diminue au début, puis croît brusquement pour se stabiliser à environ 1,5 V vers ECS, jusqu'à la fin des essais. Un dégagement de chlore a été observé dans ces conditions.

Les évolutions des taux d'extraction du Cu et du Fe et de la sélectivité en fonction du courant, après 2 h d'électrolyse, sont présentées dans la figure VII.9. La figure VII.9a montre que la vitesse de la dissolution du cuivre et du fer croît avec l'augmentation du courant, mais celle du cuivre est plus élevée. Celle-ci est confirmée par l'évolution de la sélectivité de dissolution en fonction du courant (Figure VII.9b). Cependant, il faut souligner que, dans tous les cas, les taux de dissolution du cuivre et du fer ne dépassent pas 9 et 7 %, respectivement.

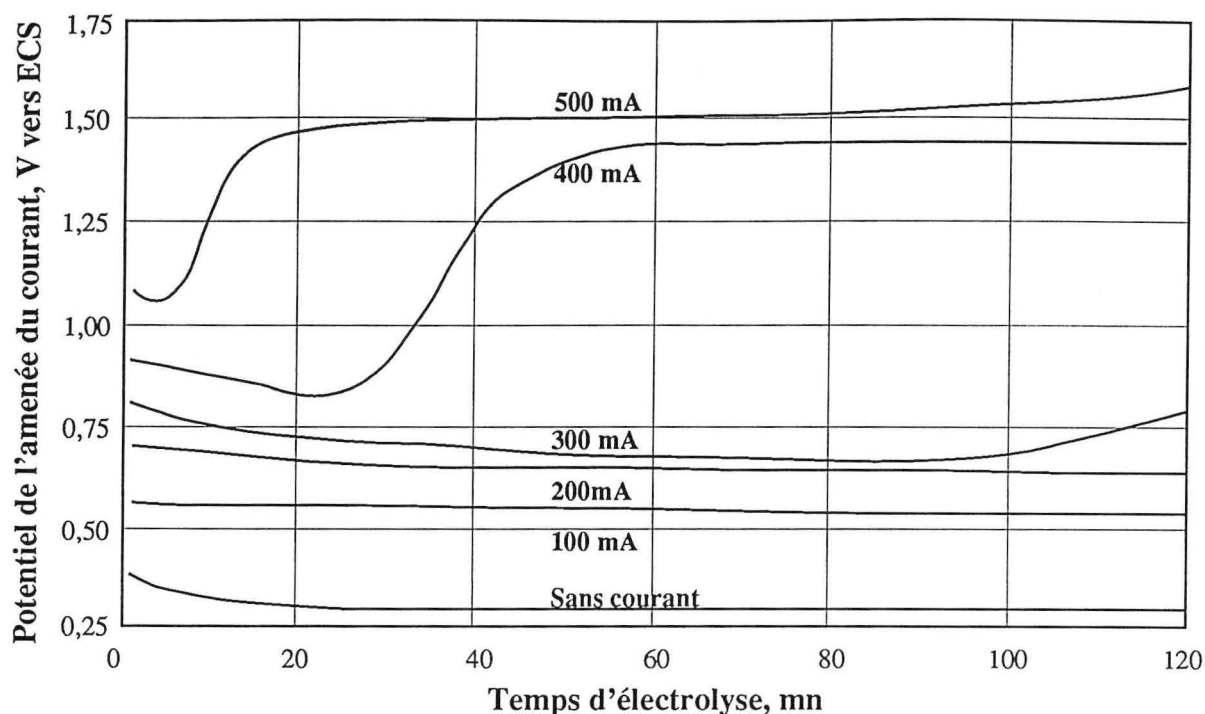


Figure VII. 8 : Évolution du potentiel en fonction du temps à des différents courants.

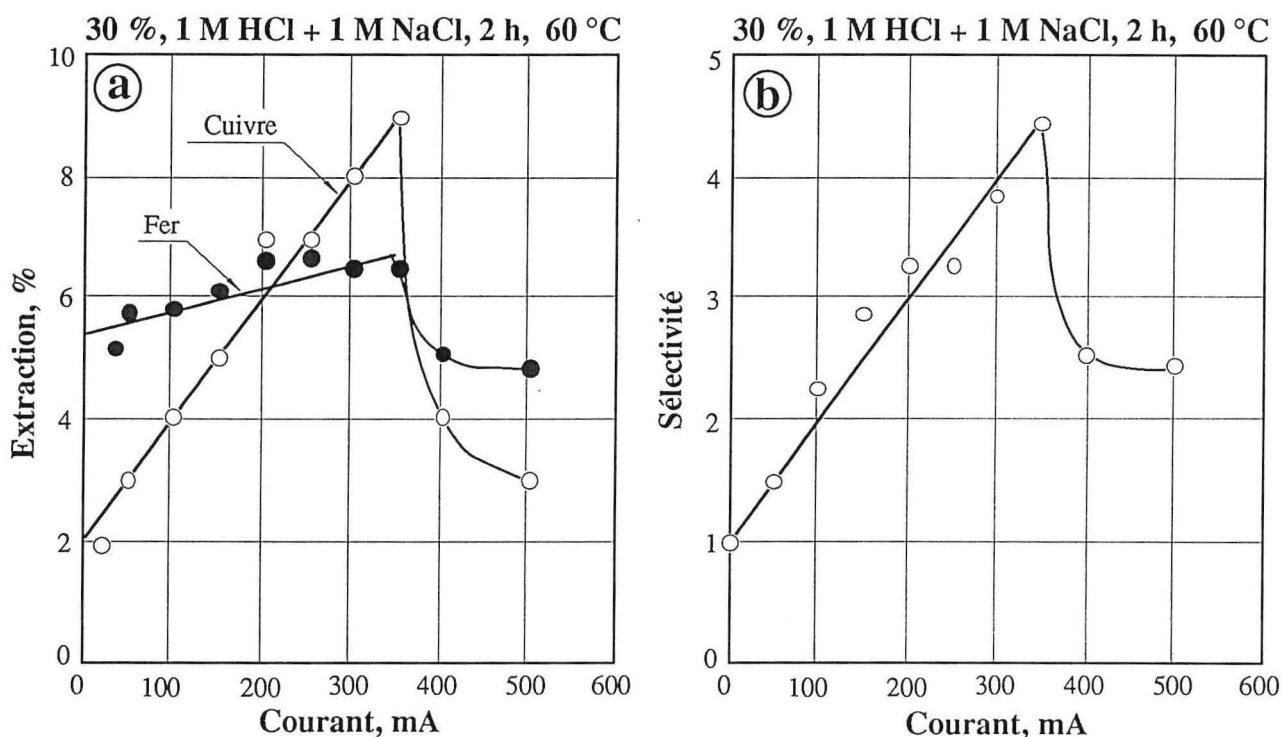


Figure VII. 9 : Oxydation en courant constant : (a) extraction de Cu et de Fe; (b) sélectivité.

La majorité du cuivre solubilisé est déposée sur la cathode sous forme d'une poudre non adhérente.

Le concentré de chalcopirite a été aussi oxydé en mode galvanostatique (100, 200 et 300 mA) pendant 24 heures. L'évolution du potentiel de l'amenée de courant en fonction du temps est présentée dans la figure VII. 10. Au début de l'électrolyse le potentiel reste constant, puis croît brusquement pour atteindre une valeur supérieure à 1,2 V vers ECS. Ceci s'accompagne d'un dégagement de chlore. Lorsque le courant est de 100 mA, le potentiel reste faible pendant environ 17 h alors que pour 200 et 300 mA, ce temps est réduit à seulement 2 et 1,5 h respectivement.

Le tableau VII. 1. montre les résultats obtenus à partir de l'analyse chimique des solutions. Il confirme que la meilleure extraction du cuivre est obtenue avec un courant de 100 mA. L'analyse en DRX et au MEB sur le résidu montrent la présence de S°. Dans tous les cas, plus de 91 % du cuivre solubilisé est déposé sur la cathode de graphite sous forme d'une poudre non adhérente. Le meilleur rendement faradique (87 %) est obtenu avec un courant de 100 mA. Cependant, il faut souligner que dans les meilleures conditions utilisées, le taux d'extraction de Cu ne dépasse pas 25 %.

On a observé que l'augmentation du potentiel au-dessus du potentiel de dégagement de chlore conduit au ralentissement de la dissolution de la chalcopirite. De plus, l'analyse chimique de l'électrolyte révèle l'augmentation de la concentration des ions sulfates dans l'électrolyte. Il est possible qu'une partie du chlore dégagé à l'anode selon l'équation VII. 2, est dissoute dans l'électrolyte et attaque la chalcopirite selon l'équation VII. 3. D'après cette équation, chaque molécule de CuFeS₂ nécessite 8,5 molécules de Cl₂. Quel que soit le mécanisme de la dissolution de la chalcopirite à potentiels élevés (chimique d'après l'équation VII. 3 ou électrochimique selon l'équation VII.4), il lui faut 17 électrons contre seulement 5 à faibles potentiels (équation VII.5). La concentration élevée des ions chlorures favorise la réaction VII.2, mais une partie du chlore est éloignée de la cellule sous forme de gaz, ce qui diminue le rendement faradique.

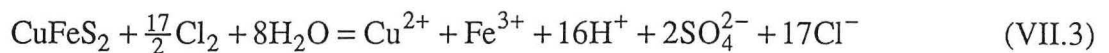
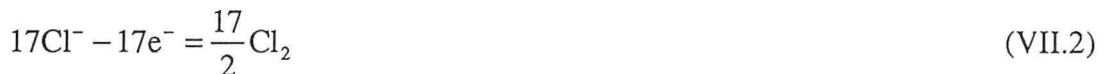


Tableau VII. 1 : Résultats obtenus après 24 h d'oxydation du concentré de chalcopirite en mode galvanostatique.

Paramètres	Courant, mA		
	100	200	300
Taux d'extraction de Cu, % *	24,50	13,90	16,60
Taux d'extraction de Fe, % *	16,90	16,10	17,00
Taux de déposition de Cu, % **	96,00	91,00	92,00
Rapport molaire Cu/Fe en électrolyte	0,65	0,39	0,44
Rendement anodique, %	87,00	20,00	17,00
Formation du sulfate, g	0,20	0,72	1,19

* par rapport au métal contenu dans le concentré de départ.

** par rapport au cuivre solubilisé.

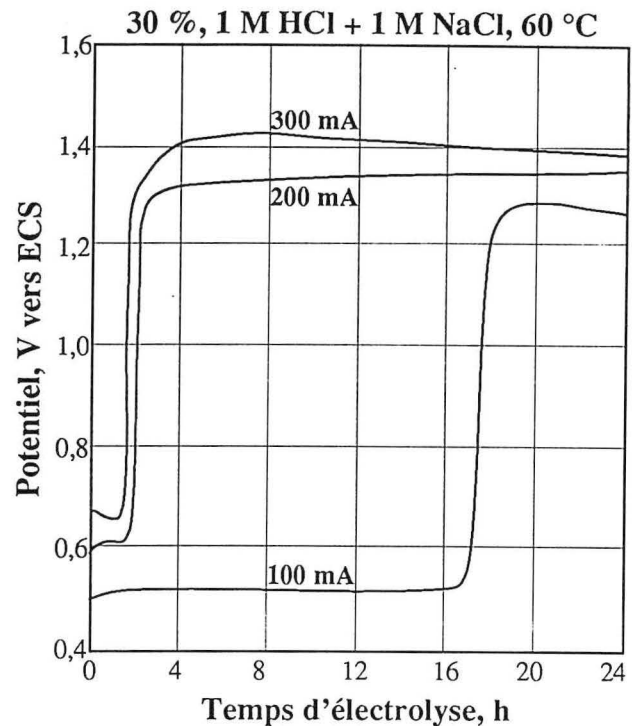


Figure VII. 10. Courbes potentiel - temps.

VII. 5. 2. Influence du potentiel :

La dissolution anodique du concentré de chalcopirite a été étudiée en maintenant le potentiel de l'amenée de courant constant (0,6, 0,8 et 1 V vers ECS). En effet, le potentiel réel de l'amenée de courant est inconnu, à cause de la chute ohmique (IR) entre la sonde de KCl et la surface de l'amenée de courant. L'évolution du courant en fonction du temps d'électrolyse pour chaque potentiel appliqué est donnée dans la figure VII.11a. Lorsque le potentiel appliqué est de 0,6 V, le courant croît pendant 4 h, puis diminue pour atteindre un état stationnaire après environ 12 h. A des potentiels plus élevés, le courant initial est plus important, mais il baisse très rapidement pour atteindre le même état stationnaire. La quantité d'électricité qui passe durant 24 h et par conséquent le taux de dissolution du concentré semble diminuer avec l'augmentation du potentiel. Ceci est confirmé par les résultats obtenus à partir de l'analyse chimique des solutions. La figure VII. 11b montre que les taux d'extraction du cuivre et du fer diminuent en augmentant le potentiel appliqué.

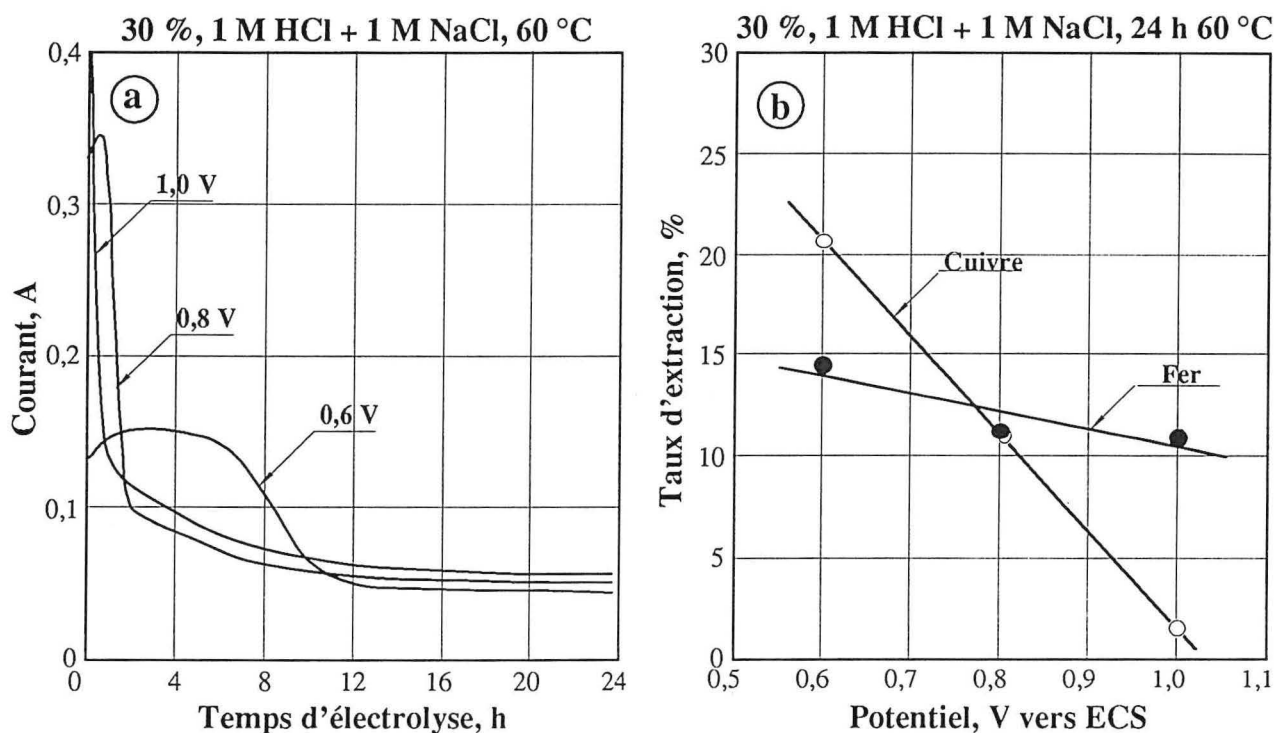


Figure VII. 11: Oxydation en potentiel constant : (a) courbes I - t; (b) extraction de Cu et de Fe.

VII. 6. Réduction électrochimique :

Les résultats obtenus durant la réduction du concentré aussi bien en mode galvanostatique qu'en mode potentiostatique seront présentés dans cette partie. Le protocole expérimental employé est schématisé par la figure VII. 12. Le concentré est réduit électrochimiquement pendant 24 h. Après la filtration, le filtrat est analysé afin de déterminer les concentrations en cuivre et en fer. Le résidu de filtration est lixivié pendant 2 h par une solution contenant 0,5 M CuCl_2 , 1 M HCl et 2 M NaCl, afin de dissoudre sélectivement le Cu_2S obtenu au cours de la réduction. Après la filtration de la pulpe ainsi obtenue, le filtrat est analysé afin de déterminer les concentration en cuivre et en fer.

VII. 6. 1. Réduction en mode galvanostatique :

Le concentré de chalcopirite est réduit en mode galvanostatique (100, 200 et 300 mA) pendant 24 heures. La figure VII. 13a montre l'évolution du potentiel de l'amenée de courant en fonction du temps pour des courants différents. Lorsque le courant est de 100 mA le potentiel

diminue rapidement pour atteindre une valeur constante d'environ $-0,55$ V vers ECS. Pour des courants plus élevés, le potentiel devient plus cathodique, puis croît légèrement. Il semble que cette augmentation est due à la présence des ions ferriques provenant du compartiment anodique.

L'analyse chimique des solutions obtenues après 24 h de traitement (figure VII.13b) montre que le taux de réduction de la chalcopirite croît avec le courant. Une réduction quasi-complète de la chalcopirite est obtenue en utilisant un courant de 300 mA. La DRX sur les résidus révèle la présence de pyrite et d'une phase dont la composition est proche de celle de la digénite ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$). Une partie du H_2S dégagé au cours de la réduction de la chalcopirite est oxydée en soufre élémentaire dans le compartiment anodique. Cette oxydation a lieu probablement à cause de la présence des ions ferriques. Cependant, le rendement cathodique est d'environ 40 %. Ce chiffre relativement bas peut être expliqué par la réduction des ions H^+ . La pyrite ne semble pas être réduite au cours de la réduction du concentré dans ces conditions.

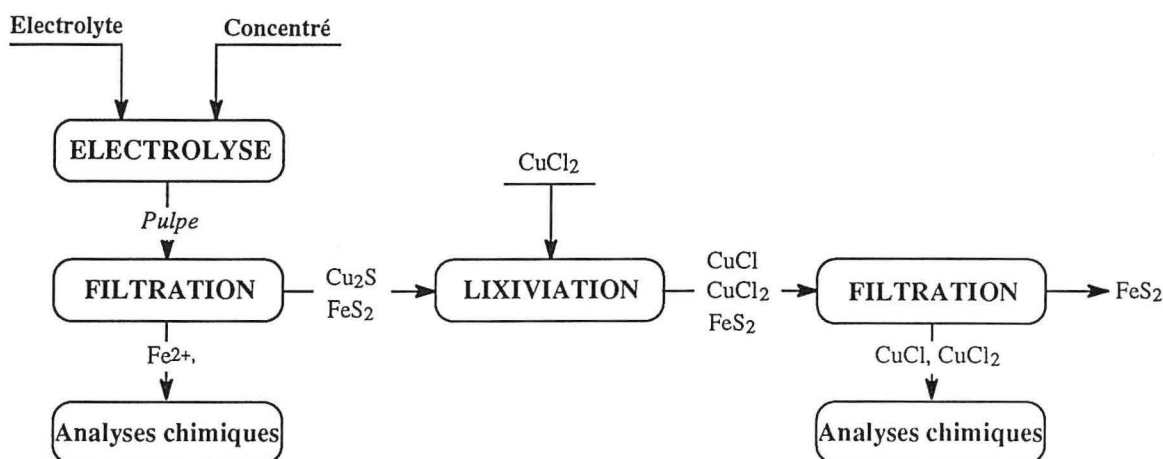


Figure VII. 12 : Protocole expérimental employé durant la réduction du concentré en mode galvanostatique et potentiostatique.

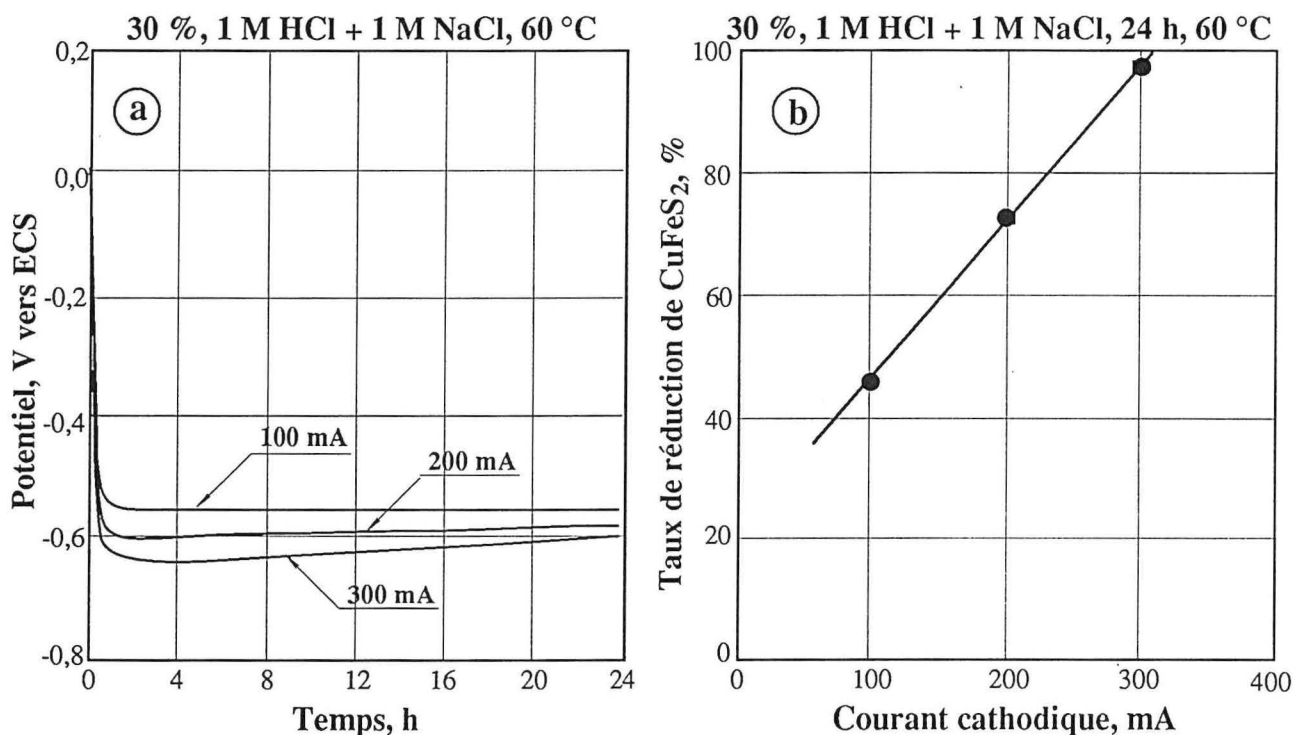


Figure VII. 13 : Réduction en mode galvanostatique : (a) Courbes E - t; (b) le taux de la réduction de CuFeS_2 en fonction de courant.

VII. 6. 2. Réduction en mode potentiostatique :

La réduction est effectuée en appliquant un potentiel de -0,6, -0,8 et -1 V vers ECS. La figure VII. 14a montre l'évolution du courant traversant la cellule en fonction du temps pour chaque potentiel. Pour un potentiel appliqué de -0,6 V, le courant cathodique initial est d'environ 0,2 A. Pendant les premières heures d'électrolyse, il croît légèrement pour atteindre un état stationnaire à environ 0,12 A. Pour des potentiels plus cathodiques (-0,8 et -1 V), le courant cathodique initial est de 0,4 et 0,73 A, respectivement. Comme dans le premier cas, il croît au début, mais diminue ensuite légèrement jusqu'à la fin de l'essai. La présence du cuivre métallique sur l'amenée de courant a été observée pour un potentiel de -1 V. Le changement de la nature de l'amenée de courant peut être responsable du changement de la pente de la courbe, observé après environ 16 h d'électrolyse. La figure VII.14b montre l'évolution du taux de réduction de la chalcopirite en fonction du potentiel appliqué après 24 h d'électrolyse. La totalité de la chalcopirite est réduite pour un potentiel de -1 V, avec un rendement faradique d'environ seulement 15 %.

VII. 7. Discussion :

Les résultats obtenus au cours de l'oxydation anodique du concentré de la chalcopirite ont montré que, dans les meilleures conditions, un taux d'extraction du cuivre de 25 % est obtenu. Le rapport molaire Cu/Fe du cuivre et du fer solubilisés est toujours inférieur à 0,65. Une telle valeur montre qu'une partie du fer provient des oxydes de fer contenus dans le concentré initial.

D'après les résultats obtenus au MEB et ceux de l'oxydation du concentré de chalcopirite, il semble que l'oxydation de la chalcopirite est ralentie par la formation d'une couche de soufre élémentaire sur la surface des particules de chalcopirite. Cette couche aboutit à la passivation de la surface, ce qui conduit à l'augmentation du potentiel lors de l'électrolyse en mode potentiostatique. Le dégagement du chlore et l'oxydoréduction cyclique des ions de fer semblent être à l'origine des faibles rendements faradiques obtenus. Pour ces raisons il semble nécessaire de séparer les compartiments de la cellule par une membrane anionique échangeuse d'ions.

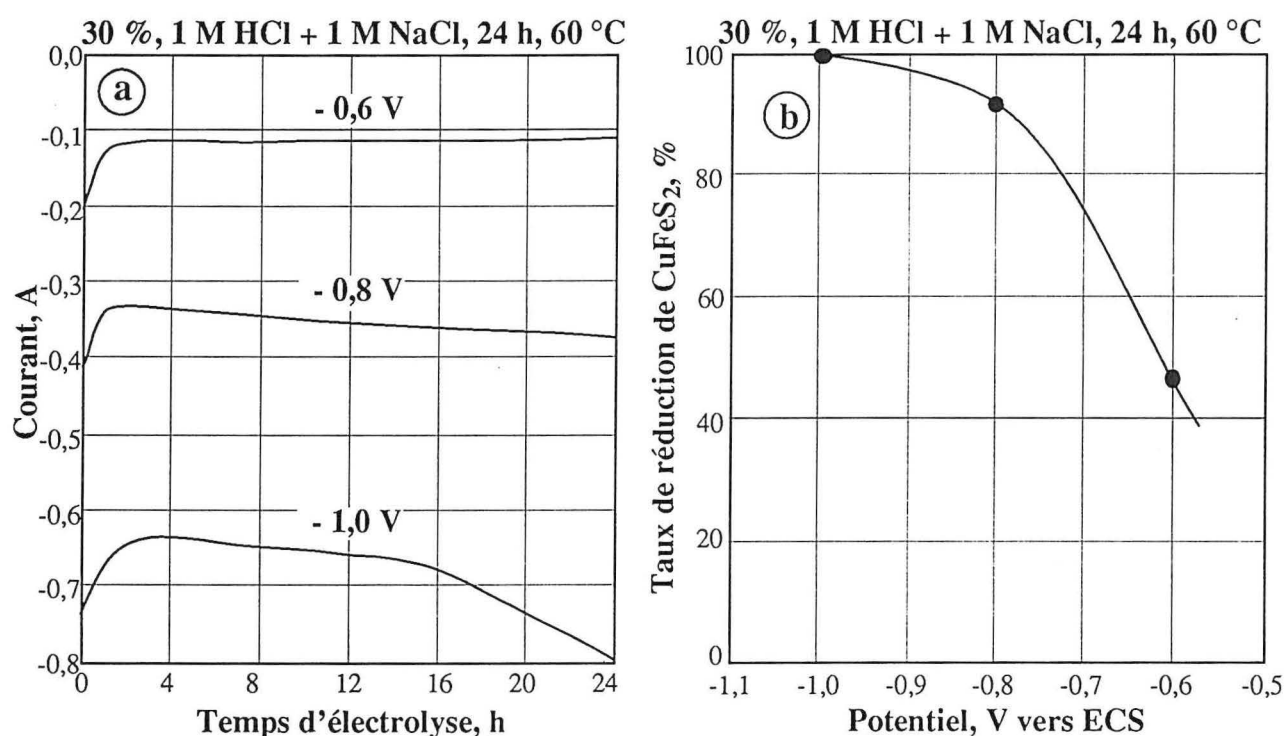


Figure VII. 14 : Réduction en mode potentiostatique : (a) Courbes E - t; (b) le taux de la réduction de CuFeS₂ en fonction de courant.

Du point de vue de la sélectivité d'attaque et du taux de conversion de la chalcopirite, la réduction électrochimique du concentré semble être plus favorable que l'oxydation. Le principal inconvénient de ce type de traitement est le dégagement de H_2S . En outre, il semble que le rendement faradique est inversement proportionnel au taux de réduction de la chalcopirite. Les résultats obtenus au cours de ce travail sont encourageants, mais plus de recherches sont nécessaires afin d'optimiser les paramètres de la réduction.

VII. 8. Conclusions :

Oxydation

L'électrolyse des ions dissouts joue un rôle important au cours de l'oxydation du concentré sous forme d'une pulpe agitée. Il semble qu'une partie du concentré s'oxyde par les ions ferriques et cuivriques régénérés *'in - situ'* par l'amenée de courant. Ces ions jouent le rôle de transporteurs d'électrons entre l'amenée de courant et les particules de concentré.

La lixiviation chimique de la chalcopirite est négligeable (environ 1,5 % du cuivre contenu dans le concentré initial). Des composés autres que la chalcopirite et la pyrite semblent être solubilisés chimiquement.

L'augmentation de la température favorise l'extraction du cuivre au cours de l'oxydation électrochimique du concentré. Dans la gamme de températures explorée, la vitesse de l'extraction du fer semble être insensible à la température. Une énergie d'activation apparente de 44 - 54 kJ/mol a été trouvée pour l'oxydation du concentré à 0,6 V vers ECS.

L'oxydation du concentré en mode galvanostatique montre que le taux d'extraction du cuivre, aussi bien que la sélectivité, croissent avec l'augmentation du courant. Cependant, dans les meilleures conditions expérimentales le taux d'extraction de cuivre ne dépasse pas 25 %. Les faibles rapports molaires Cu/Fe montrent qu'à part la chalcopirite, l'oxydation conduit à la solubilisation d'autres composés tels que les oxydes de fer. Une étude sur le mécanisme de dissolution du concentré sous forme d'une pulpe agitée semble être nécessaire.

Réduction

La réduction électrochimique du concentré conduit à la conversion quasi-totale de la chalcopirite en digénite, alors que la pyrite n'est pas attaquée.

Une partie de H_2S dégagé au cours de la réduction est partiellement oxydé en soufre élémentaire dans le compartiment anodique.

La lixiviation du produit de la réduction, réalisée par une solution de $CuCl_2$, conduit à la solubilisation sélective de la digénite, alors que le soufre est obtenu sous forme élémentaire.

Les résultats obtenus témoignent de la possibilité de la réduction sélective des concentrés de chalcopirite contenant de la pyrite. Cependant, des études supplémentaires sont nécessaires pour optimiser les paramètres de la réduction.

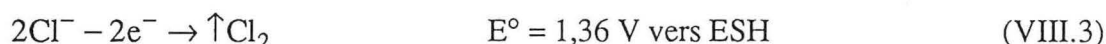
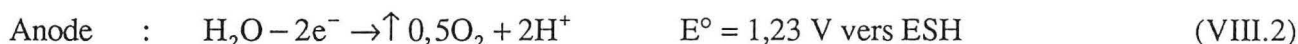
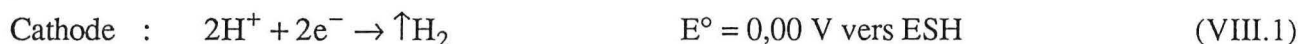
CHAPITRE VIII

Oxydation du concentré de chalcopryrite dans une cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions

Les résultats du chapitre précédent ont montré l'importance de la dissolution chimique par les ions ferriques et cuivriques générés électrochimiquement au cours de l'oxydation du concentré de chalcopryrite sous forme d'une pulpe agitée. L'objectif de ce chapitre est d'étudier le mécanisme de dissolution anodique du concentré de chalcopryrite en utilisant une cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions. La cellule utilisée est présentée dans la figure III. 7. Dans chaque compartiment on introduit initialement 500 ml d'électrolyte, dont la composition initiale est de 1 M HCl + 1 M NaCl. Tous les essais ont été effectués à 60 °C. On introduit 50 g de concentré dans le compartiment anodique, ce qui correspond à une densité de pulpe de 10 %. Afin d'éviter l'oxydation des espèces dissoutes par l'air, une légère surpression d'azote a été maintenue tout au long des essais.

VIII. 1. Prévision des réactions pouvant avoir lieu dans le compartiment anodique lors de l'utilisation d'une cellule à membrane échangeuse d'ions :

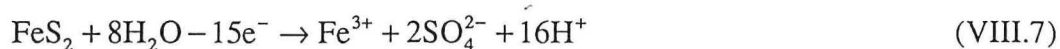
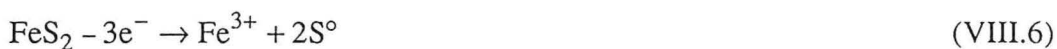
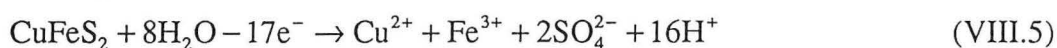
Lors de l'électrolyse d'une solution de 1 M HCl + 1 M NaCl dans une cellule à membrane anionique échangeuse d'ions, les processus électrochimiques ayant lieu dans chaque compartiment peuvent être :



Le transport des charges dans l'électrolyte est assuré par la migration des ions chlorures à travers la membrane. Bien que le potentiel standard de la réaction VIII. 2 soit inférieur à celui de la réaction VIII. 3, il semble que le dégagement de chlore est la principale réaction aux fortes concentrations des ions chlorures dans l'électrolyte. Pour éviter ce dégagement, le potentiel de l'amenée de courant ne doit pas dépasser le potentiel correspondant à la réaction VIII. 3.

Lorsqu'on introduit le concentré dans le compartiment anodique, la réaction cathodique reste toujours la même, mais plusieurs réactions chimiques et électrochimiques sont possibles dans le compartiment anodique. Ces réactions peuvent être classées en trois groupes principaux :

I. l'électrolyse des particules du concentré en contact avec l'amenée de courant (anode). Il s'agit essentiellement des réactions de l'oxydation électrochimique de la chalcopryrite et de la pyrite selon les équations VIII.5 à VIII. 8. Ces réactions ne se déroulent que si les particules solides sont en contact avec l'amenée de courant.



Il est important de souligner que la vitesse de ces réactions électrochimiques doit diminuer au fur et à mesure de l'avancement de l'oxydation du concentré. Ceci est dû à la passivation de la surface, à l'accumulation des ions de cuivre et de fer dans l'électrolyte, à la diminution du nombre des particules qui touchent l'amenée de courant, etc.

II. *les réactions d'oxydoréduction au sein de l'électrolyte.* Il s'agit essentiellement de la réaction VIII. 8. Elle peut être écrite comme la somme des deux réactions partielles VIII. 9 et VIII. 10. Les potentiels d'équilibre de ces réactions peuvent être calculés selon les équations VIII. 11 et VIII. 12, respectivement. A chaque moment, l'électrolyte a un potentiel dont la valeur peut être calculée selon l'équation VIII. 13.



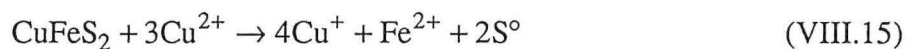
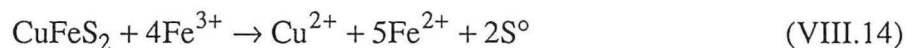
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (\text{VIII.11})$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} \quad (\text{VIII.12})$$

$$E_s = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}}{2} \quad (\text{VIII.13})$$

Si l'on impose à l'amenée de courant un potentiel $E_a > E_s$, le système est hors d'équilibre. La réaction qui se produit spontanément doit tendre à rétablir l'équilibre, c'est-à-dire à faire croître la concentration des ions Cu^{2+} ou/et Fe^{3+} . La constante d'équilibre de la réaction VIII. 9 à 60 °C est de l'ordre de $2,7 \cdot 10^9$ (calculé à l'aide du logiciel 'HSC' de Outokumpu Research, A. Roine, 1993). Une telle valeur signifie qu'en présence des ions ferriques les ions cuivreux ne peuvent pas exister. Pour cette raison, l'oxydation des ions ferreux semble être prédominante à l'anode. En effet, pour des concentrations élevées des ions chlorures, l'expression qui donne le potentiel de l'équilibre doit être plus complexe à cause de la complexation des ions cuivre et fer par les ions chlorures.

III. *les réactions de la corrosion électrochimique.* Il s'agit de la corrosion électrochimique de la chalcopirite par les ions ferriques et cuivriques selon les équations VIII. 14 et VIII. 15, respectivement.



La lixiviation des concentrés de chalcopirite par ces ions a fait l'objet de plusieurs études (voir paragraphe II. 3, chapitre II). Les principaux avantages de cette lixiviation sont la dissolution sélective de la chalcopirite et la récupération du soufre sous forme élémentaire. Les chercheurs ont constaté que la présence des ions Cu^{2+} accélère beaucoup la dissolution de la chalcopirite (Jones et Peters, 1976; Dutrizac, 1981, etc.).

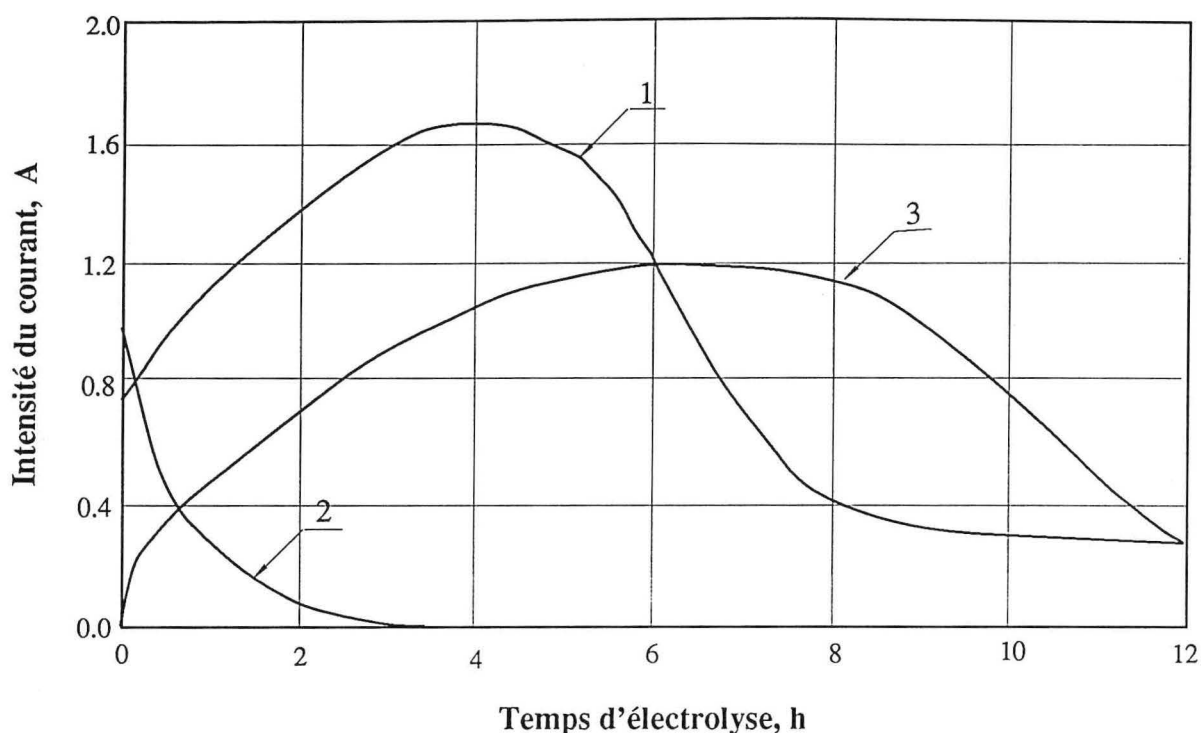
VIII. 2. Les parts des réactions chimiques et électrochimiques au cours de la dissolution du concentré de chalcopirite :

En vue de définir l'importance de ces deux types de réactions au cours de la dissolution du concentré de chalcopirite sous forme d'une pulpe agitée, 50 g de concentré sont d'abord prétraités avant leur utilisation. Le prétraitement consiste à une lixiviation pendant 30 minutes, à 60 °C avec 500 ml de solution dont la composition est de 1 M HCl + 1 M NaCl. Le résidu obtenu après filtration et lavage a été oxydé en mode potentiostatique, le potentiel de l'amenée de courant étant 0,8 V vers ECS. La figure VIII. 1 compare les courbes intensité - temps (I - t) obtenues pendant l'oxydation du concentré prétraité, du concentré brut et du filtrat de lixiviation. L'analyse des allures de ces courbes met en évidence les éléments suivants :

- 1.** lors de l'électrolyse du concentré brut, le courant initial est d'environ 0,8 A. Comme indiqué par la courbe 1, cette valeur est proche de celle obtenue au cours de l'électrolyse du filtrat. Dans les deux cas, ce courant peut être attribué à l'oxydation des ions cuivre et fer, solubilisés chimiquement. Ceci est confirmé par le fait que le courant initial obtenu au cours de l'électrolyse du concentré prétraité (courbe 3) est très faible. Ces résultats tendent à montrer que la dissolution électrochimique des particules solides est négligeable,
- 2.** l'allure des courbes 1 et 3 peut être expliquée comme suit : au début de la dissolution du concentré de chalcopirite, des ions de cuivre et de fer sont dissous chimiquement. Ces ions peuvent oxyder la chalcopirite selon les réactions VIII. 14 et VIII. 15 conduisant à la réduction de ces ions, mais aussi à leur accumulation dans l'électrolyte. Les ions réduits sont oxydés électrochimiquement à l'amenée de courant. De cette manière, l'augmentation de la concentration de ces ions et leur oxydation '*in-situ*' accélère la dissolution de la chalcopirite, ce qui est traduit par l'accroissement du courant traversant la cellule. Au fur et à mesure de l'avancement de l'oxydation de chalcopirite, l'épaisseur de la couche de soufre autour des particules de chalcopirite augmente. Ce faisant, elle ralentit l'interaction des ions ferriques et cuivriques avec la chalcopirite. A partir d'une certaine épaisseur de la couche de soufre, la quantité des ions ferreux et cuivreux générés diminue et par conséquent le courant nécessaire à leur oxydation diminue aussi. Ceci explique la baisse du courant après environ 6 h. La cinétique plus lente, obtenue avec le concentré prétraité, est due au fait qu'au début de l'électrolyse la concentration des ions dissous est faible par rapport au concentré brut,
- 3.** le courant obtenu avec le filtrat diminue rapidement. L'analyse chimique du filtrat après l'électrolyse ne montre que l'existence des ions ferriques et cuivriques.

A partir de ces résultats on peut conclure que la dissolution du concentré est essentiellement réalisée par les ions ferriques et cuivriques oxydés électrochimiquement à l'amenée de courant.

Un autre dispositif expérimental, schématisé par la figure VIII. 2, a été utilisé afin de vérifier cette affirmation. Une quantité de 50 g de concentré de chalcopirite, ayant un $d_{80} = 10 \mu\text{m}$ est agitée dans un réacteur thermostaté. On fait circuler en continu environ 900 ml de solution, dont la composition initiale est de 1 M HCl + 1 M NaCl, à l'aide d'une pompe péristaltique située entre ce réacteur et le compartiment anodique de la cellule à membrane échangeuse d'ions. Afin d'empêcher le passage des particules du concentré vers le compartiment anodique, un système d'aspiration, muni d'un filtre très fin, a été placé dans le réacteur de lixiviation. Un tel dispositif permet de dissoudre le concentré de chalcopirite dans un réacteur à part par les ions ferriques et cuivriques régénérés électrochimiquement dans le compartiment anodique de la cellule à membrane échangeuse d'ions. Ainsi, ce dispositif élimine entièrement l'électrolyse des particules du concentré.



1. Concentré brut, 2. filtrat, 3. concentré prétraité.

Figure VIII. 1 : Courbes I - t obtenues avec le concentré brut, le concentré prétraité et le filtrat de lixiviation acide.

Le potentiel de l'amenée de courant a été fixé à 1 V vers ECS. Ce potentiel est inférieur à celui du dégagement du chlore mais, est suffisant pour maintenir un rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} assez élevé.

La figure VIII. 3 montre l'évolution du courant traversant la cellule électrochimique et du taux d'extraction de cuivre en fonction du temps. On peut observer que l'allure de la courbe I - t est similaire à celle obtenue lorsque le concentré est oxydé directement dans le compartiment anodique. Au début de l'essai le courant augmente, passe par un maximum puis diminue pour atteindre un régime quasi - stationnaire. Un taux d'extraction de cuivre d'environ 80 % a été obtenu pour une durée de 24 h.

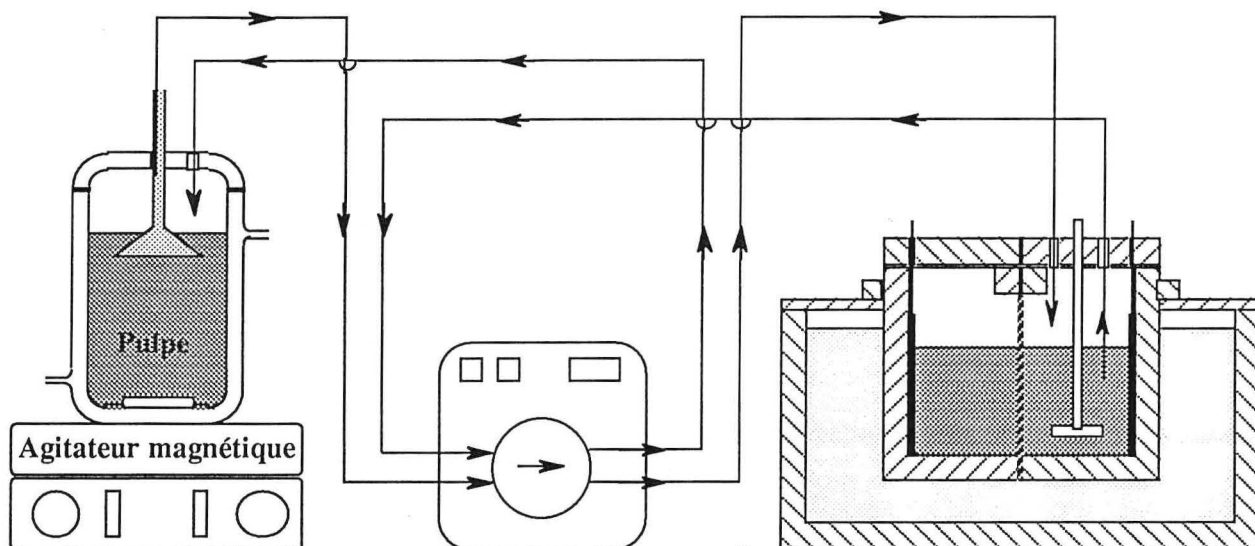


Figure VIII. 2 : Dispositif expérimental utilisé pour étudier l'effet des ions dissouts.

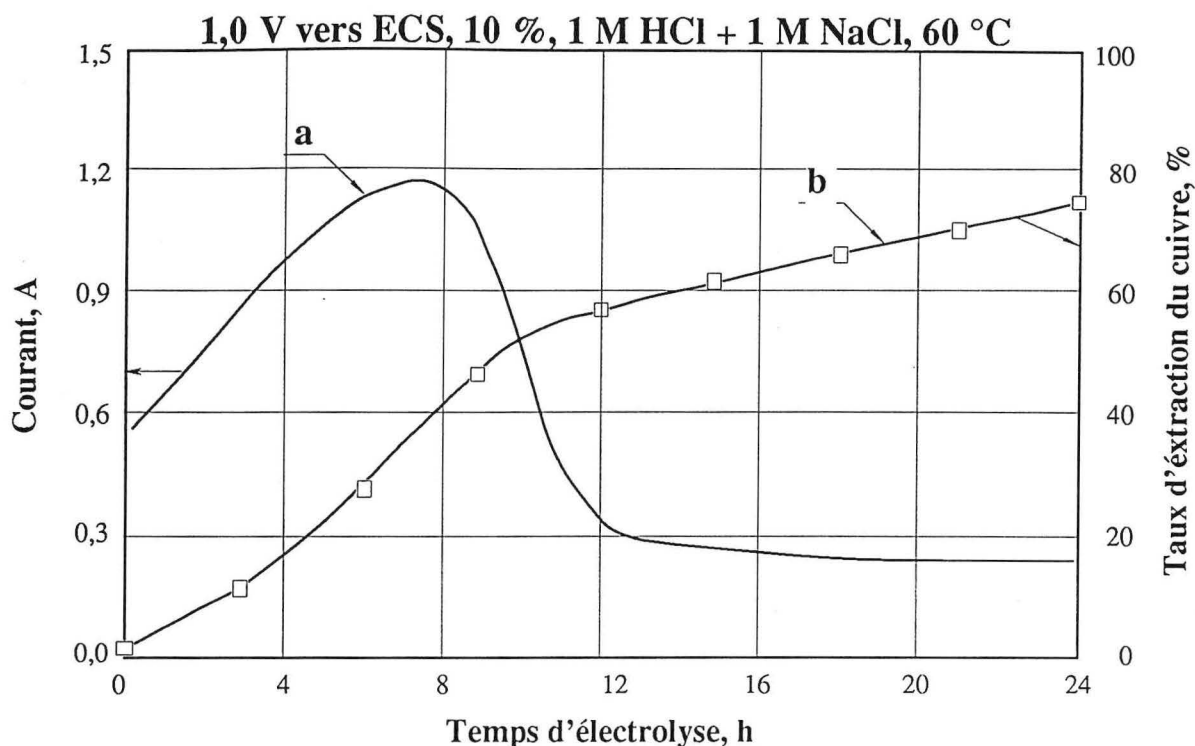


Figure VIII. 3 : Résultats obtenus à l'aide du dispositif de la figure VIII. 2. (a) courbe I - t obtenue en mode potentiostatique; (b) évolution du taux d'extraction du cuivre en fonction de temps.

VIII. 3. Oxydation du concentré en mode galvanostatique :

Dans cette série d'expériences le courant traversant la cellule est maintenu constant. L'évolution du potentiel de l'amenée de courant est enregistrée en fonction du temps. A la fin de chaque essai l'électrolyte est analysé, afin de calculer les différents paramètres de dissolution. Dans un premier temps, on a utilisé le concentré brut ayant un $d_{80} = 100 \mu\text{m}$. La figure VIII. 4 montre l'évolution du potentiel de l'amenée de courant en fonction du temps pour chaque courant traversant la cellule. On peut observer que l'allure des courbes potentiel - temps (E - t) est semblable à celle obtenue avec la cellule à diaphragme poreux (figure VII. 8).

Pour des courants inférieurs à 250 mA, le potentiel croît légèrement mais reste assez faible jusqu'à la fin de l'électrolyse. Lors de l'utilisation des courants plus élevés, on observe une augmentation brusque du potentiel pour atteindre un régime stationnaire jusqu'à la fin de l'électrolyse. Le durée de l'électrolyse à faible potentiel diminue avec l'accroissement du courant.

Une telle allure des courbes E - t peut être expliquée de la manière suivante: lorsque l'oxydation est effectuée en mode galvanostatique, le nombre d'électrons échangés à l'amenée de courant par unité de temps est constant. Autrement dit, la vitesse de régénération de l'oxydant (V_e) est constante. D'autre part, la vitesse de l'échange des électrons sur la surface des particules du concentré au sein de l'électrolyte (V_s), diminue en fonction du temps à cause de la passivation de la surface et la consommation de la chalcopirite. Cette situation est présentée schématiquement par la figure VIII. 5. En fait, l'évolution de V_s est plus compliquée que celle schématisée sur cette figure, puisque V_s dépend non seulement de l'état de surface des particules, mais aussi du courant utilisé. Plus le courant est élevé, plus l'oxydant est rapidement accumulé dans l'électrolyte. Cela signifie que, pour chaque courant utilisé, l'évolution de V_s en fonction du temps est différente. Pour des courants inférieurs à 250 mA, la vitesse de consommation de l'oxydant est supérieure à celle de sa régénération

durant toute la durée de l'essai. Par contre, pour des courants plus élevés, après un certain temps d'électrolyse cette situation est inversée. Dans ce cas, tous les ions cuivre et fer se trouvent oxydés. Plus le courant est élevé, plus vite cet équilibre est atteint (points a, b et c). L'oxydation des ions chlorures, dont le potentiel d'oxydation est supérieur à 1,12 V vers ECS, est alors effectuée, afin de maintenir le courant constant. Le dégagement du chlore aboutit à une baisse importante des rendements faradiques et à l'augmentation significative de la formation du sulfate.

Le tableau VIII. 1 montre les résultats de l'oxydation en mode galvanostatique après 72 h d'électrolyse. La sélectivité a été calculée selon l'équation VI. 2, alors que le pourcentage de sulfate exprime le taux d'oxydation du soufre de la chalcopirite dissout en sulfate. L'analyse de ce tableau permet les remarques suivantes :

- 1.** les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un courant de 200 mA. Environ 68 % du cuivre contenu dans le concentré initial est extrait avec un rendement faradique d'environ 84 %. De plus, environ 96,5 % du soufre est obtenu sous forme élémentaire. Le rapport molaire Cu/Fe de 0,86 montre qu'à part la chalcopirite les oxydes de fer ont aussi été dissouts. La pyrite semble ne pas être attaquée dans ces conditions. Il faut souligner que pour un courant de 100 mA, le taux de dissolution est limité par la charge insuffisante fournie au système,
- 2.** pour des courants supérieurs à 200 mA, le taux d'extraction du cuivre, le rapport molaire Cu/Fe et le rendement faradique diminuent alors que le pourcentage du soufre oxydé en sulfate croît avec l'accroissement du courant.

Le rendement faradique a été calculé en supposant que chaque mole de chalcopirite oxydée nécessite 5 électrons. En effet, si le potentiel de l'amenée de courant est supérieur à celui du dégagement du chlore, cette supposition n'est plus applicable. Comme la concentration des ions chlorures est largement supérieure à celle des ions ferreux, la principale réaction électrochimique est le dégagement du chlore. Une partie du chlore dissout peut attaquer la chalcopirite selon l'équation

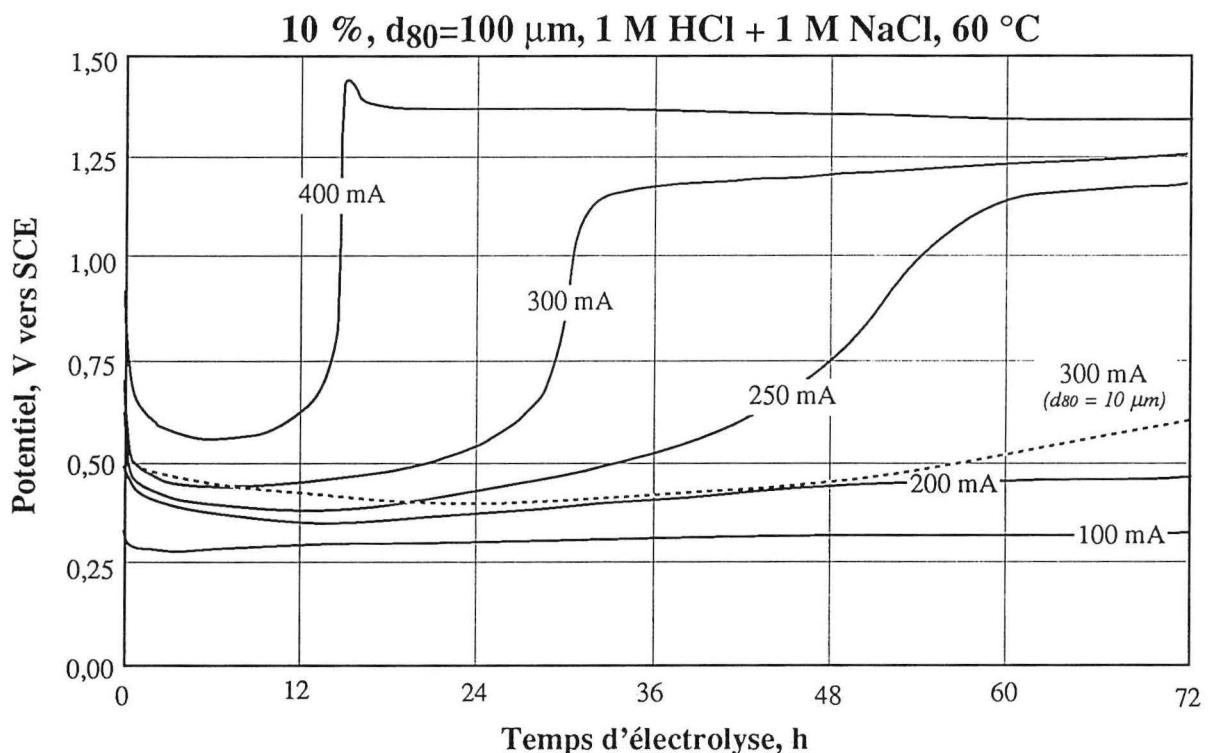


Figure VIII. 4 : Courbes E - t pour différents courants.

Tableau VIII. 1 : Résultats obtenus après 72 h d'oxydation en mode galvanostatique.

Courant (mA)	Charge (C)	Extraction, %		Cu/Fe rapp. mol.	S	Rendement, %		Sulfate (%)
		Cu	Fe			Soufre*	Sulfate**	
100	25920	32,9	21,0	0,71	1,6	81,8	278,6	2,1
200	51840	67,6	35,6	0,86	1,9	84,2	286,2	3,5
250	68400	56,2	35,4	0,72	1,4	53,0	180,3	12,4
300	77760	47,6	34,8	0,62	1,6	39,5	134,3	25,0
400	103680	39,8	37,1	0,48	1,1	24,8	84,2	46,1
300***	77760	97,7	46,4	0,95	2,1	83,0	275,7	2,1

* calculé en supposant que la chalcopirite est dissoute selon la réaction VII. 4;
 ** calculé en supposant que la chalcopirite est dissoute selon la réaction VII. 16;
 *** concentré ayant un $d_{80} = 10 \mu\text{m}$.

VIII. 16 qui conduit à la formation du sulfate. En supposant que tout le chlore produit à l'amenée de courant réagit avec la chalcopirite, 17 électrons sont nécessaires. Le tableau VIII. 2 montre le nombre réel d'électrons échangés par mole de CuFeS_2 dissoute. Il n'a été pas possible de calculer la part de chalcopirite oxydée par les ions ferriques et cuivriques et celle oxydée par le chlore, mais une valeur de $n > 17$ signifie qu'une partie du chlore dégagé est éloignée du compartiment anodique. Ces arguments peuvent expliquer les faibles rendements faradiques et les taux élevés de l'oxydation du soufre en sulfate obtenus à des courants supérieurs à 250 mA.

Tableau VIII.2 : Nombre d'électrons échangés par mole de CuFeS_2 dissoute.

	Courant, mA				
	100	200	250	300	400
n	6,1	5,9	9,4	12,7	20,2

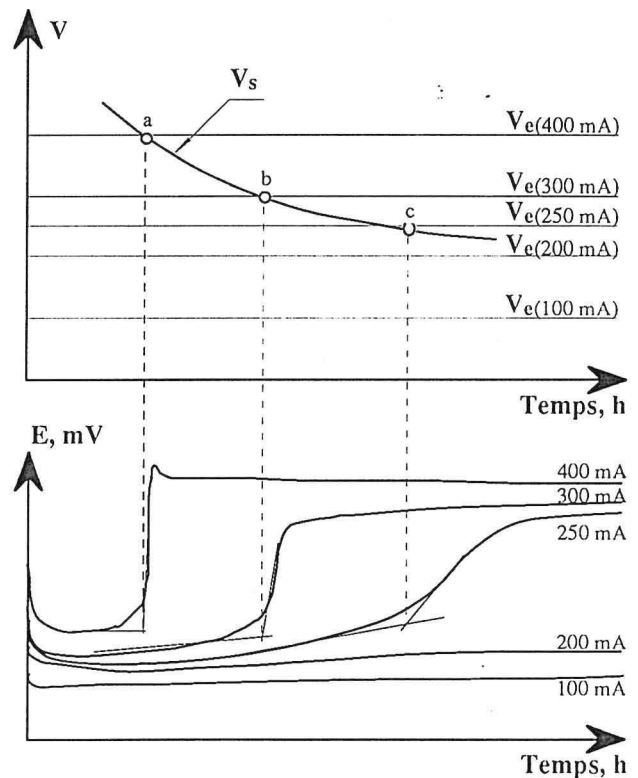
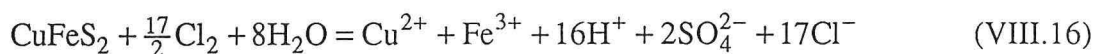


Figure VIII. 5 : Évolution de V_s et de V_e .



L'état de la surface de quelques particules du concentré après 72 h d'oxydation à 200 mA a été observé au MEB. Afin d'exposer la section des particules oxydées, un lit de ces dernières a été enrobé dans la résine époxy, coupé à l'aide d'une scie à diamant, puis soigneusement poli à la pâte de diamant. La figure VIII. 6 montre la morphologie de la section des deux particules de chalcopirite et de pyrite. On peut observer que la surface de la chalcopirite est recouverte d'une couche de soufre dont l'épaisseur peut atteindre quelques microns. Par contre, on n'a pas pu observer la présence de soufre à la surface de la pyrite.

D'après ces résultats, on s'attend à ce qu'une granulométrie plus fine que celle employée au cours de ces essais, conduise pour les mêmes conditions expérimentales à des taux d'extraction de cuivre plus élevés. Afin de confirmer ceci, 50 g de concentré ayant un $d_{80} = 10 \mu\text{m}$ ont été oxydés

pendant 72 h en utilisant un courant de 300 mA. Un tel courant a été choisi parce que la charge électrique passée pendant 72 h est théoriquement suffisante pour dissoudre la chalcopirite contenue dans le concentré de départ. La courbe E - t, obtenue dans ce cas, est présentée par celle en pointillée de la figure VIII. 4. Elle montre que le potentiel de l'amenée de courant reste faible pendant toute la durée de l'expérience.

Les autres paramètres de dissolution sont représentés par la dernière ligne du tableau VIII. 1. Un taux d'extraction de cuivre d'environ 98 % a été obtenu avec un rendement faradique de 83 %. Une valeur du rapport molaire Cu/Fe d'environ 0,95 indique que la majorité de la chalcopirite est dissoute, alors que la pyrite reste intacte. De plus, environ 98 % du soufre contenu dans la chalcopirite est obtenu sous forme élémentaire.

Ces résultats sont encourageants en ce qui concerne les paramètres tels que l'extraction du cuivre, la sélectivité, le rendement faradique et le taux de récupération du soufre élémentaire. Cependant, l'utilisation de faibles courants nécessite une durée assez importante pour que l'oxydation de la chalcopirite soit totale. Il serait donc intéressant d'étudier l'influence du courant sur le taux de dissolution du cuivre à partir des concentrés finement broyés.

Pour ce faire, on a électrolysé en mode galvanostatique 50 g de concentré broyé finement, le courant variant de 1 à 2,5 A. Afin d'éviter le dégagement du chlore, les essais ont été arrêtés au moment où le potentiel de l'amenée de courant croît brusquement. La figure VIII. 7 montre l'évolution du potentiel de l'amenée de courant en fonction du temps pour les différents courants utilisés.

On peut observer qu'après un certain temps d'électrolyse, dépendant du courant utilisé, le potentiel croît brusquement. La charge accumulée jusqu'au moment de l'accroissement du potentiel est appelée "charge de passivation". Comme le montre la courbe "en grass" de la figure VIII. 7, cette charge croît avec la diminution du courant, ce qui peut conduire à un taux de dissolution du cuivre plus élevé.

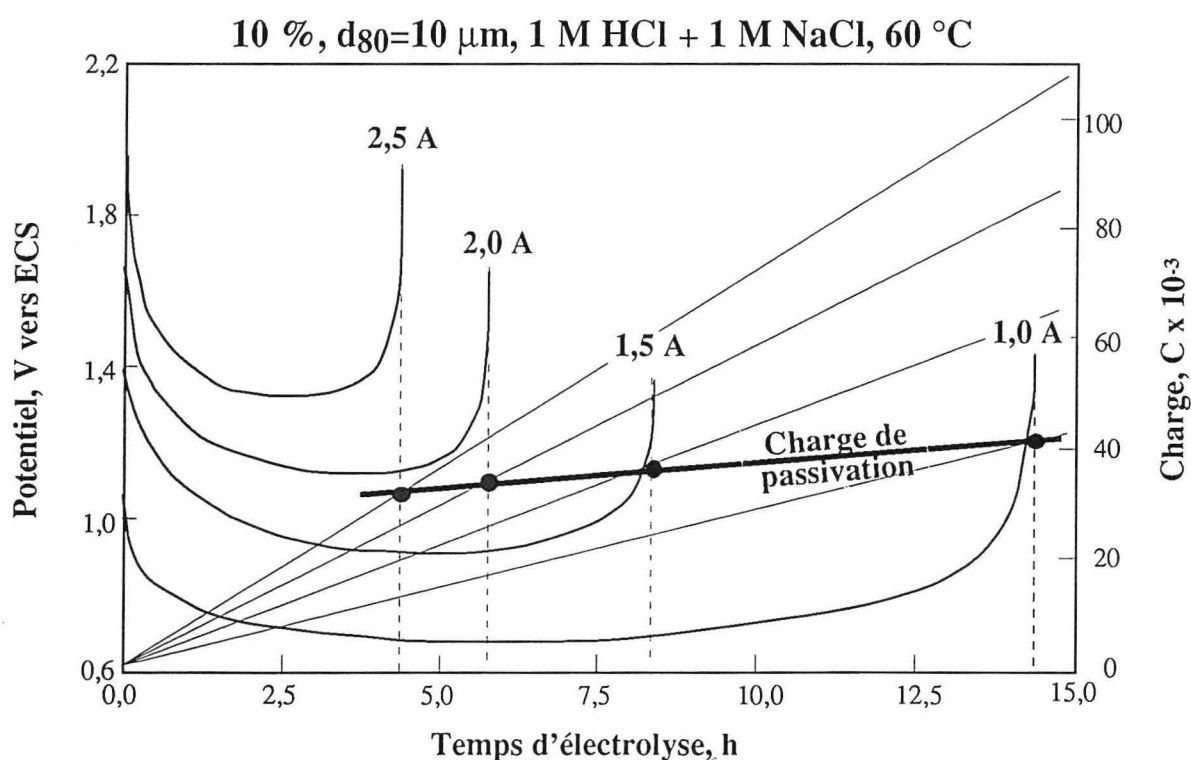


Figure VIII. 7 : Évolution du potentiel et de la charge de passivation en fonction du temps.

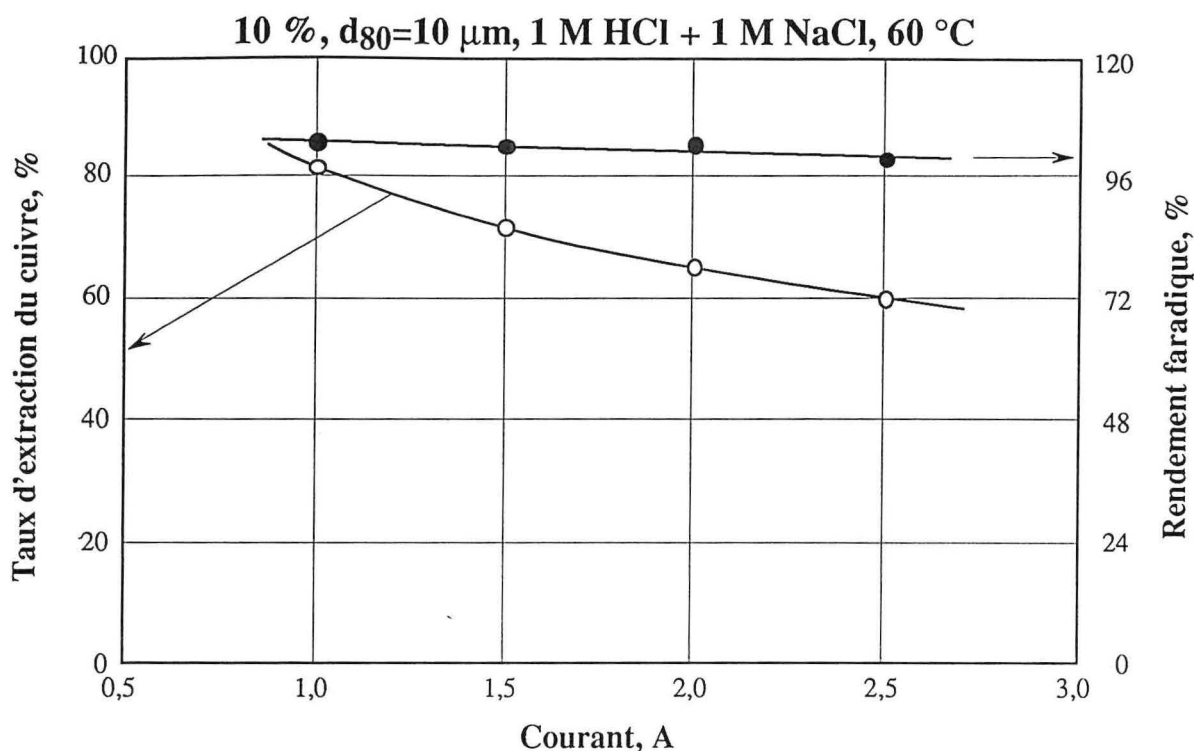


Figure VIII. 8 : Évolution du taux d'extraction du cuivre et du rendement faradique en fonction du courant.

La figure VIII. 8 montre l'évolution du taux d'extraction du cuivre et du rendement faradique en fonction du courant. D'après cette figure, le taux de dissolution du cuivre diminue avec l'augmentation du courant. Un rendement faradique d'environ 100 % a été obtenu.

L'augmentation du courant de 1 à 2,5 A diminue le taux d'extraction du cuivre de 82 à 60 %, et réduit la durée de l'oxydation de ≈ 14 à 4,5 h. Afin de tenir compte de ces deux paramètres on a présenté dans la figure VIII. 9 l'évolution de l'intensité du traitement (I_t en $\text{g Cu/dm}^3 \text{ heure}$) en fonction du courant. On peut observer que l'augmentation du courant de 1 à 2,5 A fait croître l'intensité de l'extraction du cuivre de 1 à 2,4 g Cu/dm^3 par heure.

Une autre série d'expériences a été effectuée afin d'étudier l'influence de la densité de pulpe ($\text{g concentré}/100 \text{ cc électrolyte}$). L'oxydation du concentré, dont la densité de la pulpe varie de 10 à 50 %, est réalisée en mode galvanostatique, le courant étant de 2,5 A. L'évolution du potentiel de l'amenée de courant est enregistrée en fonction du temps. L'oxydation est arrêtée lorsque le potentiel croît brusquement. La figure VIII. 10 montre les courbes potentiel - temps pour différentes densités de pulpe. Plus la densité de la pulpe est élevée, plus la passivation survient tardivement. La figure VIII. 11 donne l'évolution du taux d'extraction du cuivre en fonction de la densité de la pulpe au moment de la passivation. En augmentant la densité de la pulpe de 10 à 50 %, le taux d'extraction du cuivre croît de 60 à 97 %. Cette augmentation peut être expliquée surtout par l'accroissement de la concentration des ions cuivre et fer dans l'électrolyte. Comme la vitesse de l'oxydation est fixée par le courant (2,5 A) le temps d'électrolyse est proportionnel à la densité de la pulpe. Dans tous les cas, le rendement faradique est proche de 100 %.

VIII. 4. Influence du potentiel de l'amenée de courant :

Afin d'étudier l'influence du potentiel de l'amenée de courant sur la vitesse de l'oxydation du concentré, 50 g de concentré sont oxydés pendant 12 h dans le compartiment anodique, le poten-

tiel de l'amenée de courant variant de 0,4 à 1 V vers ECS. L'évolution du courant en fonction du temps pour chaque potentiel est présentée dans la figure VIII. 12. On peut observer que lorsque le potentiel est de 0,4 V, le courant de l'oxydation reste presque constant pendant toute la durée de l'électrolyse. Ceci peut être expliqué par le fait que le potentiel n'est pas suffisamment élevé pour oxyder les ions cuivre et fer.

Pour des potentiels supérieurs à 0,6 V, le courant croît en fonction du temps et passe par un maximum pour atteindre ensuite un régime quasi - stationnaire. L'augmentation du potentiel de l'amenée de courant conduit à des vitesses de dissolution plus élevées au début de l'électrolyse. Ceci est confirmé par la figure VIII. 13 qui montre l'évolution du taux d'extraction du cuivre en fonction du temps d'électrolyse à différents potentiels. L'effet du potentiel de l'amenée de courant sur la vitesse d'oxydation peut être expliqué par le changement des activités des ions de cuivre et de fer dans l'électrolyte, comme le montre l'équation VIII. 17. A partir de cette formule on peut constater que l'augmentation du potentiel doit déplacer l'équilibre vers des valeurs plus élevées du terme sous logarithme, autrement dit, vers des activités plus importantes des ions ferriques et cuivriques. Ceci peut expliquer l'augmentation des vitesses initiales, lorsque le potentiel croît.

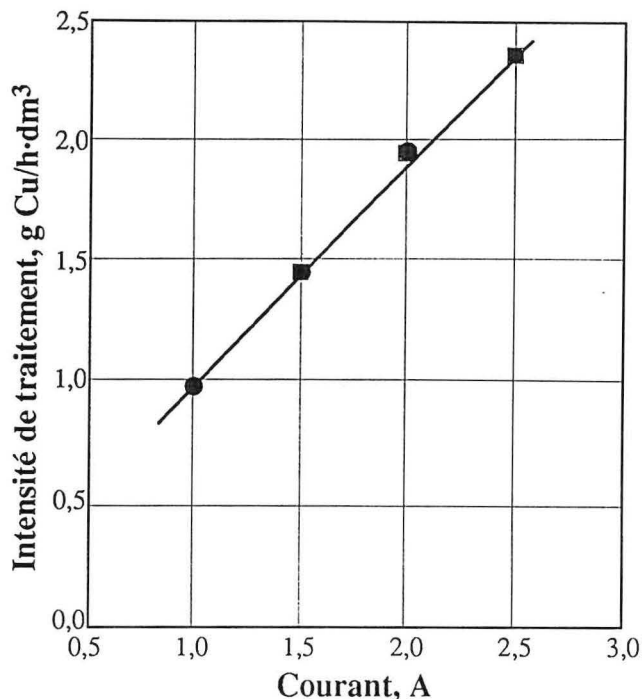


Figure VIII. 9 : Évolution de I_t en fonction du courant.

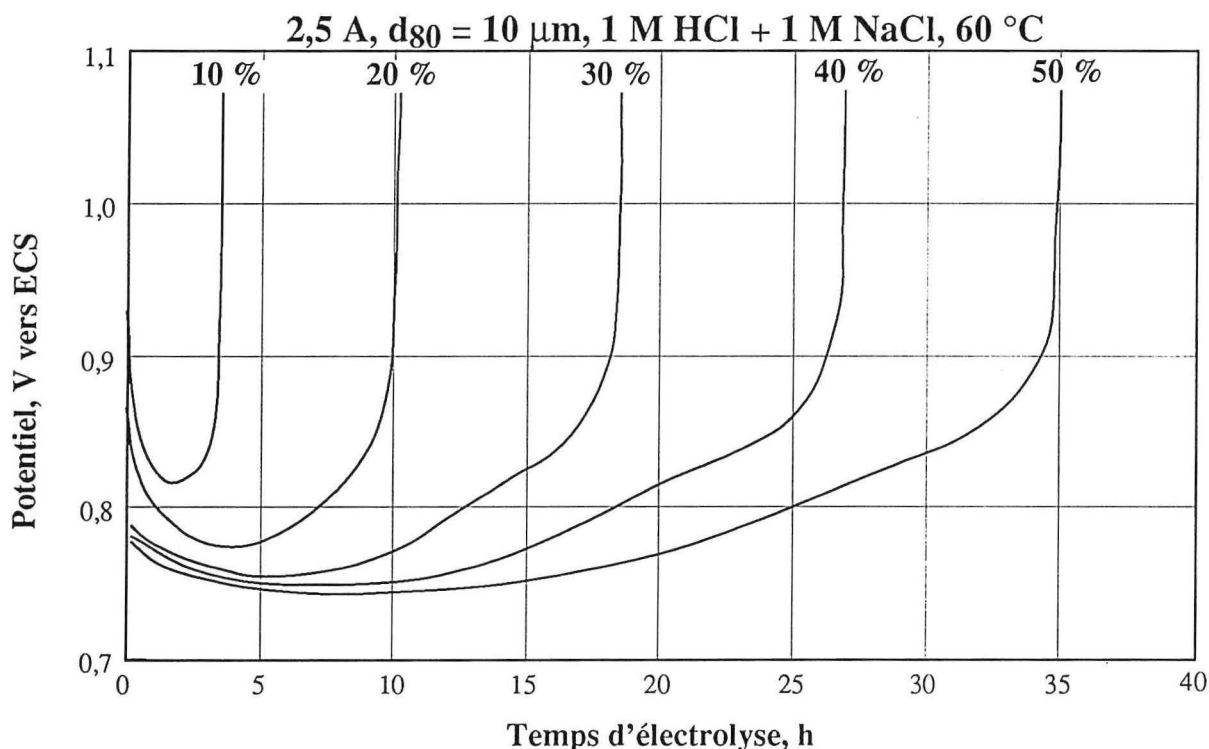


Figure VIII. 10 : Courbes potentiel - temps pour différentes densités de la pulpe.

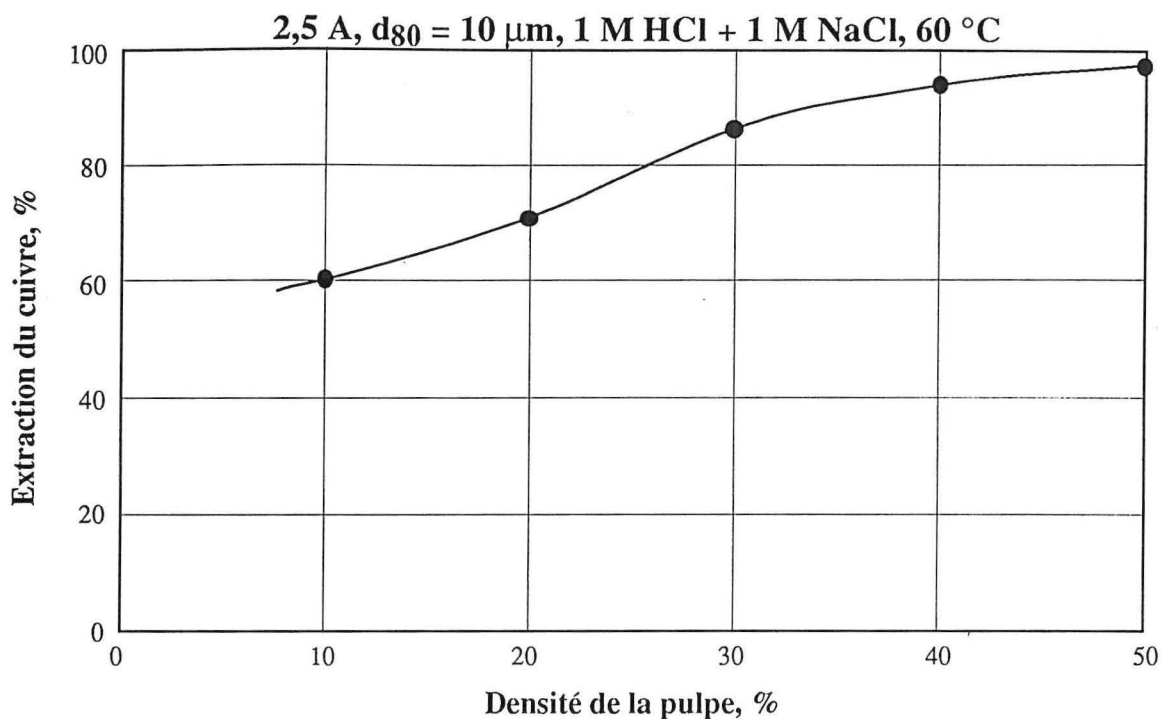


Figure VIII. 11 : Évolution du taux d'extraction du cuivre en fonction de la densité de pulpe au moment de la passivation.

$$E_s = \frac{E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ}{2} + \frac{RT}{2nF} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Cu}^+} a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (\text{VIII.17})$$

Il est important de souligner qu'aux potentiels supérieurs à 0,6 V, le régime quasi-stationnaire est atteint lorsque le taux d'extraction du cuivre est d'environ 60 %. Il semble qu'à ce moment l'épaisseur de la couche de soufre est telle que la vitesse d'oxydation de la chalcoppyrite est contrôlée par les processus de diffusion.

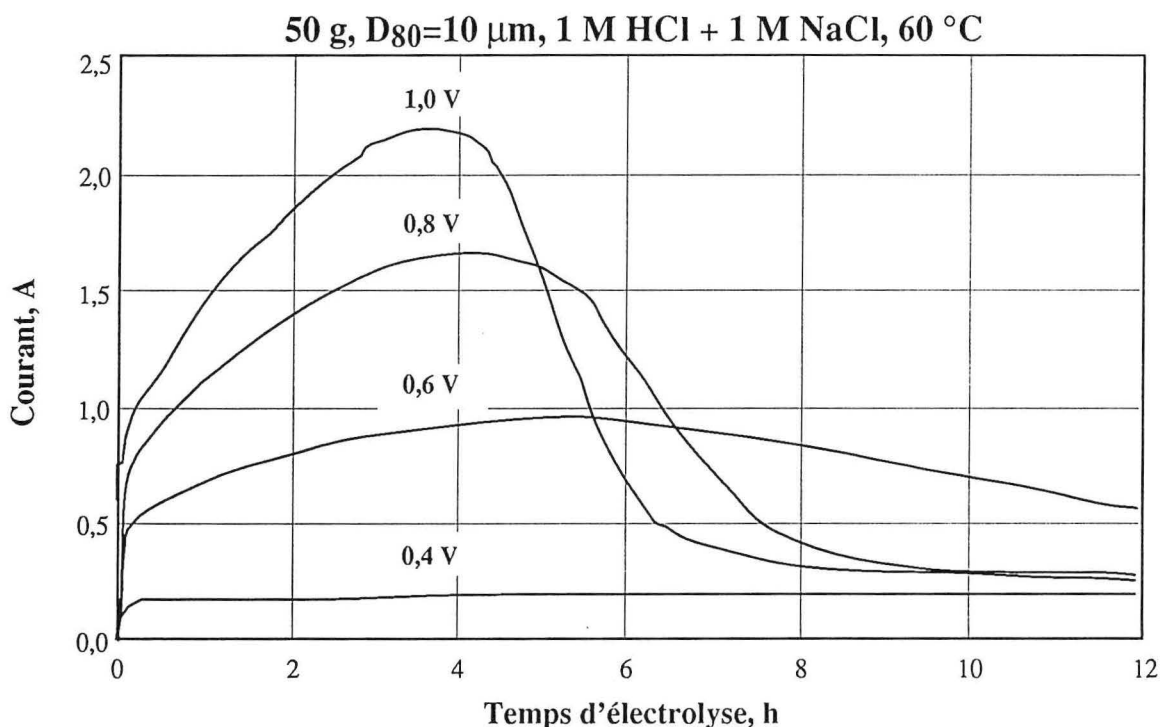


Figure VIII. 12 : Courbes courant - temps pour différents potentiels.

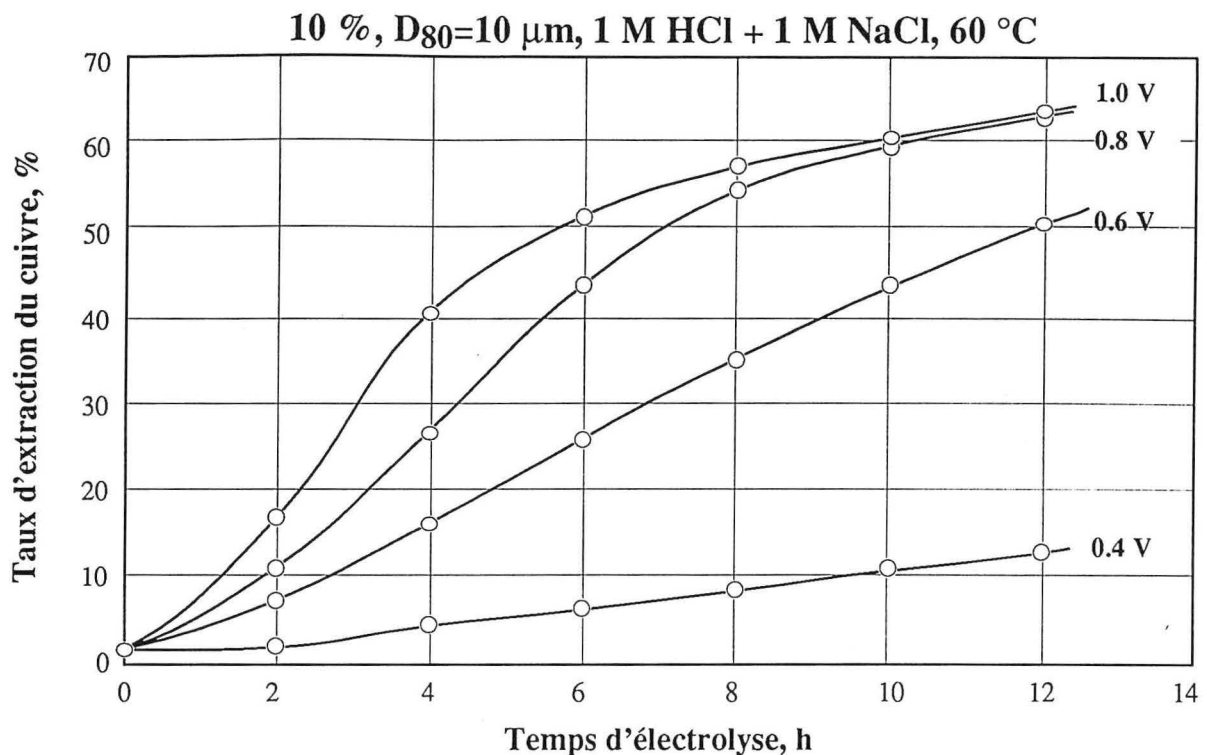


Figure VIII. 13 : Évolution du taux d'extraction du cuivre en fonction du temps pour différents potentiels de l'amenée de courant.

VIII. 5. Mécanisme de l'oxydation :

L'oxydation de la chalcoppyrite sous forme d'une pulpe agitée a fait l'objet par de nombreux travaux [Ilgovan et al. (1975); Ammou - Chokroum et al. (1979); Jaegui et Reyes (1987); Bertran et al. (1987)], etc. De plus, deux nouveaux procédés hydrométallurgiques (CYMET et DEXTEC) ont utilisé ce type d'oxydation pour dissoudre le cuivre à partir des concentrés de chalcoppyrite. Dans tous les cas, la dissolution de la chalcoppyrite a été attribuée à l'électrolyse des particules en contact avec l'amenée de courant. La réaction VIII. 18 a été proposée pour décrire la dissolution de la chalcoppyrite.



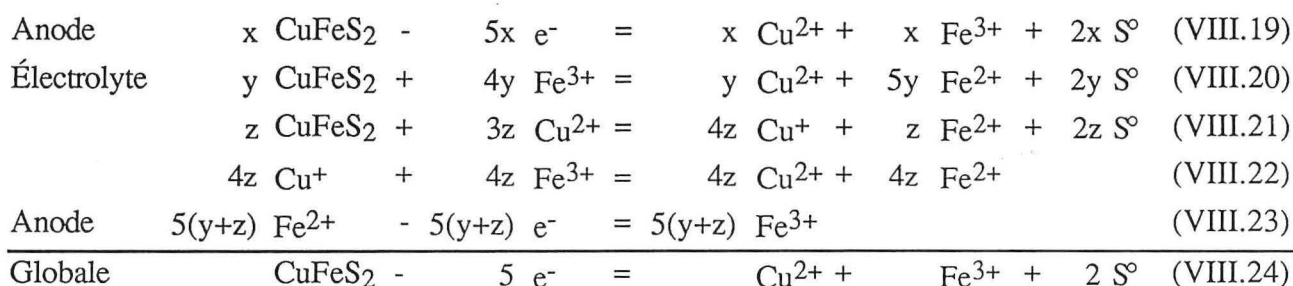
Tous les résultats obtenus au cours de ce travail montrent que pendant l'oxydation électrochimique du concentré de chalcoppyrite sous forme d'une pulpe agitée, cette équation exprime le bilan global de l'oxydation. Cependant, il ne décrit pas le mécanisme de dissolution de la chalcoppyrite. Afin d'expliciter le mécanisme, on a proposé les équations VIII. 19 à VIII. 24, qui expriment les principales réactions pouvant avoir lieu au cours de l'oxydation de la chalcoppyrite. L'oxydation est caractérisée par trois étapes principales :

I. lorsqu'on introduit le concentré dans le compartiment anodique, une faible partie du fer et du cuivre est solubilisée presque instantanément. Bien que la surface des particules de chalcoppyrite ne soit pas encore passivée, l'électrolyse des particules selon l'équation VIII. 19 est négligeable. Ceci a été confirmé par les résultats du paragraphe VIII. 2. D'autre part, les ions ferriques et cuivriques sont réduits sur la surface des particules de chalcoppyrite selon les réactions VIII. 20 et VIII. 21. Le courant initial élevé, obtenu en mode potentiostatique, ou le faible potentiel initial obtenu en mode potentiostatique peuvent être attribués à la présence de ces ions. Les ions cuivreux, ne pouvant pas exister

en présence des ions ferriques, sont oxydés par ces derniers selon l'équation VIII. 22. Les ions ferreux obtenus selon les réactions VIII. 20 à VIII. 22 sont alors oxydés électrochimiquement sur la surface de l'amenée de courant d'après l'équation VIII. 23. L'oxydation de la chalcopryrite s'effectue par les ions cuivriques et ferriques générés "*in-situ*". Au fur et à mesure de l'avancement de l'oxydation, la concentration des ions ferriques et cuivriques dans l'électrolyte augmente, ce qui explique l'augmentation de la vitesse de dissolution à cette étape. La somme des réactions VIII. 19 à VIII. 23 décrit la réaction globale VIII. 24 de l'oxydation de la chalcopryrite sous forme d'une pulpe agitée, à condition que $x + y + z = 1$. Il faut souligner qu'à ce stade de l'étude on n'a pas fait l'effort de distinguer la part de la chalcopryrite oxydée par les ions ferriques de celle oxydée par les ions cuivriques,

II. par la suite, la concentration en ions cuivre et fer croît, mais la surface devient de plus en plus recouverte par une couche de soufre élémentaire. De cette manière, la vitesse de la réaction est de plus en plus affectée par la diffusion de l'oxydant à travers cette couche. Après un certain temps, cette diffusion devient le processus le plus lent, ce qui peut expliquer l'abaissement de la vitesse,

III. finalement un régime quasi-stationnaire est établi. Bien que les concentrations des ions cuivriques et ferriques soient élevées, la vitesse de l'oxydation est contrôlée totalement par leur diffusion à travers la couche de soufre. Cela peut expliquer le fait que, pour les mêmes conditions expérimentales, le taux d'extraction du cuivre pour le concentré finement broyé est supérieur à celui obtenu avec le concentré brut. La passivation de la surface est traduite par une augmentation du potentiel de l'amenée de courant (en mode galvanostatique) ou par l'abaissement du courant en mode potentiostatique.



Où x - la fraction de la chalcopryrite oxydée par l'électrolyse,
 y et z - la fraction de la chalcopryrite oxydée par les ions ferriques et cuivriques, respectivement.

VIII. 6. Discussion :

Les résultats de cette étude montrent que, pendant la dissolution des concentrés de chalcopryrite sous forme d'une pulpe agitée, le principal rôle de l'électrochimie est la régénération "*in-situ*" des ions cuivriques et ferriques. La fraction de la chalcopryrite électrolysée semble être négligeable. La réaction globale, décrivant la dissolution de la chalcopryrite, est identique à celle proposée par les autres chercheurs, mais le mécanisme de dissolution est différent. Il est important de souligner que la dissolution s'effectue sans qu'il soit nécessaire de rajouter du chlorure ferrique ou/et cuivrique.

Il ressort des résultats de cette étude que la dissolution complète de la chalcopryrite est favorisé par l'utilisation d'une :

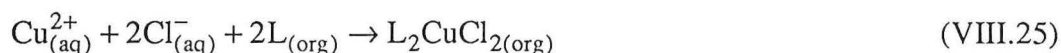
1. membrane échangeuse d'ions afin d'empêcher le passage des cations du cuivre et du fer vers le compartiment cathodique,
2. granulométrie la plus fine possible,
3. densité de pulpe élevée,
4. température supérieure à 60 °C.

L'avantage le plus important de l'oxydation des concentrés de chalcopirite dans le compartiment anodique est le fait que les ions cuivre et fer se trouvent tout au long de l'oxydation sous forme des ions cuivriques et ferriques, respectivement. Cependant, à cause des problèmes que pose la manipulation de la pulpe, l'application de ce type de réacteur à grande échelle semble difficile. Pour cette raison, en tenant compte du mécanisme de dissolution de la chalcopirite, on propose un schéma simplifié pour le traitement des concentrés de chalcopirite comme le montre la figure VIII.

14. Les principales étapes sont :

- I. lixiviation en continu du concentré de chalcopirite dans un réacteur hydrométallurgique conventionnel à 90 - 100 °C. A l'issue de cette étape les ions cuivriques et ferreux sont les ions prédominant dans la solution,
- II. extraction par solvant des ions cuivriques à partir de la solution provenant de la première étape et après la séparation solide - liquide. Un nouveau solvant organique (Acorga™ CLX50) a été expérimenté, pour la récupération sélective du chlorure cuivrique à partir des solutions chlorurées (Dalton et al., 1991). D'après ces auteurs les principaux avantages de ce solvant sont :
 - la récupération très sélective du cuivre à partir des solutions concentrées en ions chlorures,
 - le réglage du pH n'est pas nécessaire,
 - l'obtention des solutions très concentrées en chlorure cuivrique (> 90 g/l).

L'extraction du cuivre par ce solvant est décrite par l'équation suivante :



La réextraction du cuivre à partir de la phase organique peut être réalisée en utilisant l'électrolyte utilisé provenant des compartiments cathodiques des cellules d'électrolyse,

- III. la récupération du soufre élémentaire à partir du solide obtenu après la lixiviation. Comme cité par Dutrizac, 1992, plusieurs méthodes physiques (filtration à chaud, granulation et filtration) et chimiques (lixiviation par eau de chaux, carbitol, sulfite de ammonium, et sulfure d'ammonium) ont été proposées pour la récupération du soufre.
- IV. la flottation du résidu obtenu après la récupération du soufre, afin de récupérer la partie de chalcopirite n'ayant pas réagi. La chalcopirite ainsi récupérée peut être recyclée à l'étape de lixiviation,
- V. l'électrolyse des solutions en utilisant des cellules à membrane échangeuse anionique. Le rôle de l'électrolyse est double : déposer le cuivre et régénérer une partie du fer grâce à l'utilisation d'une membrane anionique échangeuse d'ions,
- VI. l'hydrolyse du fer excédentaire et, en même temps, la régénération de l'autre partie de fer nécessaire pour l'oxydation de la chalcopirite. L'équation suivante décrit le processus de l'hydrolyse (Dalton et al. 1991) :

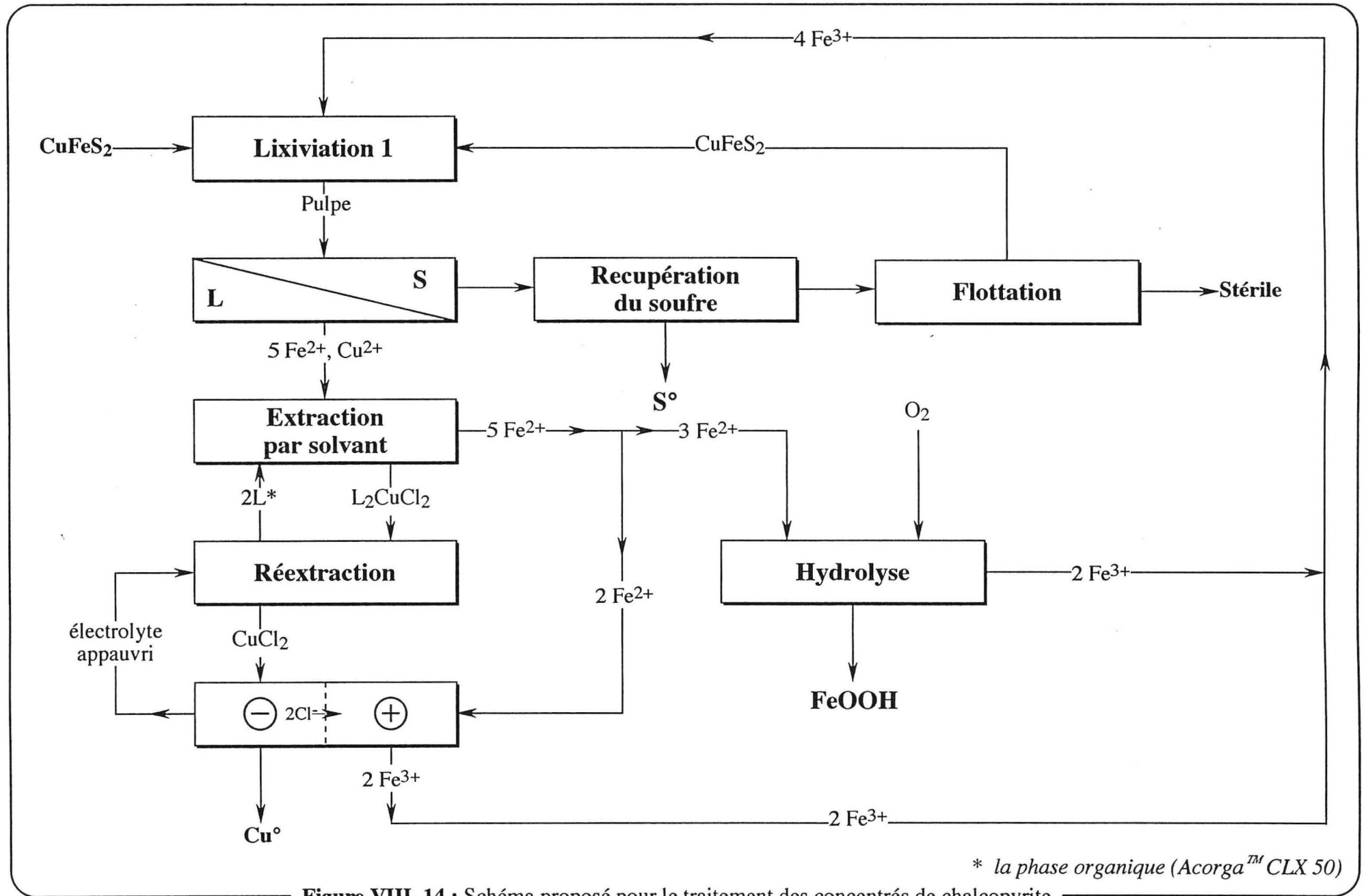
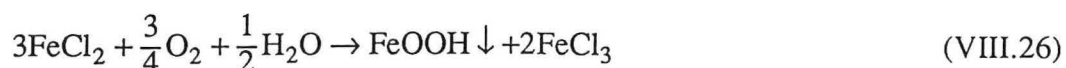


Figure VIII. 14 : Schéma proposé pour le traitement des concentrés de chalcopirite



Les principaux avantages de ce schéma par rapport à ceux décrits dans l'étude bibliographique sont :

1. une faible consommation d'énergie en raison de l'oxydation des ions ferreux en ferrique au lieu du dégagement du chlore qui nécessite un potentiel anodique plus élevé,
2. maintient des rapports élevés de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ grâce à la régénération en continu de la solution de lixiviation,
3. l'obtention du cuivre pur grâce à l'utilisation d'une membrane échangeuse d'ions,
4. récupération du soufre essentiellement sous forme de soufre élémentaire,
5. la dissolution du concentré se fait en dehors de la cellule électrochimique.

Ce schéma est unique parmi les procédés proposés ces dernières années, en ce qui concerne l'utilisation d'une membrane anionique échangeuse d'ions. Cependant, il faut souligner que des essais à plus grande échelle sont indispensables, afin d'optimiser les différents paramètres de chaque étape proposée et de donner une estimation économique de ce procédé.

VIII. 7. Conclusions :

Les résultats obtenus au cours de la dissolution du concentré de la chalcopirite dans une cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions permettent de conclure que l'oxydation de la chalcopirite sous forme d'une pulpe agitée est essentiellement réalisée par les ions cuivriques et ferriques générés électrochimiquement "*in - situ*" par l'amenée de courant.

La dissolution du concentré en mode galvanostatique montre qu'après un certain temps d'électrolyse (dépendant du courant, de la granulométrie et de la densité de pulpe), le potentiel de l'amenée de courant croît brusquement, conduisant à la formation du chlore. Ceci est dû à la passivation de la surface par une couche de soufre élémentaire. En mode potentiostatique, la passivation de la surface, par la couche de soufre, se traduit par l'abaissement du courant de l'électrolyse jusqu'à un régime quasi - stationnaire.

La granulométrie du concentré joue un rôle très important sur le taux d'extraction du cuivre. La dissolution de la chalcopirite augmente rapidement en diminuant le d_{80} du concentré.

Toutes choses égales par ailleurs, l'augmentation de la densité de pulpe de 10 à 50 % fait croître le taux d'oxydation de la chalcopirite de 60 à 97 %.

L'oxydation de la chalcopirite est sélective par rapport à la pyrite. Le soufre est obtenu essentiellement sous forme élémentaire et les rendements faradiques pour des conditions optimales sont proches de 100 %.

Un nouveau schéma destiné au traitement des concentrés de chalcopirite est proposé (figure VIII. 14). Cependant, des travaux supplémentaires sont nécessaires à plus grande échelle afin de tester les différentes étapes suggérées par ce schéma de procédé.

CHAPITRE IX

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Comme mentionné dans l'introduction le but de ce travail est de trouver un substitut à la fusion oxydante de sulfures de métaux non - ferreux afin d'éviter les émissions des oxydes de soufre dans l'atmosphère. Du côté de la protection de l'environnement, il semble intéressant de récupérer le soufre sous forme élémentaire. En effet, le soufre est facile à stocker et à transporter et représente une source d'énergie.

Ce travail est focalisé sur :

- * la dissolution électrochimique directe de minerais riches de manière sélective permettant de court-circuiter les étapes de valorisation des minerais et d'éviter la formation de SO_2 ,
- * l'extraction sélective du cuivre des concentrés de chalcoppyrite avec des rendements faradiques suffisamment élevés tout en évitant la perte de soufre sous forme d'oxyde.

Afin d'atteindre ces objectifs, un minerai et un concentré de chalcoppyrite européens ont été utilisés dans ce travail. Le minerai contient environ 14 et 63 % de la chalcoppyrite et pyrite, respectivement. Alors que le concentré est composé de 49 et 33 % de chalcoppyrite et pyrite, respectivement.

Afin d'explorer les réactions mises en jeu au cours de la dissolution d'une pastille de chalcoppyrite '*in - situ*', la voltamétrie cyclique couplée à la spectroscopie Raman et le microscope optique a été utilisée. Au cours des essais, on a pu observer que la polarisation anodique, à partir du potentiel de repos, a été initiée par la formation des germes qui croissent en fonction du temps d'électrolyse (Figure V. 2). La spectroscopie RAMAN de ces germes permet de détecter la présence de CuS et S^0 . La formation de CuS et S^0 rend la surface de l'échantillon passive (figure V. 6). Au cours de la polarisation cathodique de même échantillon, la chalcoppyrite est réduite en Cu_2S . L'oxydation anodique de l'échantillon couvert par Cu_2S aboutit à la formation de $\text{CuS} + \text{S}$ en passant par différentes phases intermédiaires (figures V. 11 et V. 13) pour aboutir à l'arrêt de l'oxydation de la chalcoppyrite. La structure et la composition de certaines de ces phases intermédiaires ne sont pas bien établies. Il est à noter que la réduction cathodique de CuS passe pratiquement par les mêmes phases intermédiaires. Une étude similaire a été entreprise pour la dissolution de la pyrite. Les vitesses d'oxydation et de réduction sont différentes de celles de Chalcoppyrite. Ceci permet de prévoir une possible sélectivité entre la dissolution de ces deux minéraux.

L'emploi du réacteur E3P avec le minerai de CuFeS_2 confirme la dissolution sélective du fer par rapport au cuivre au cours de l'oxydation électrochimique des granules de 2 à 4 mm. Alors que la réduction cathodique démontre la primauté de la dissolution de chalcoppyrite par rapport à celle des composés du fer. Cependant, dans les deux cas, le taux de dissolution ne dépasse pas 50 % et l'obtention du S^0 n'est pas totale. D'autre part, les rendements faradiques sont assez faibles. Il

semble que l'augmentation de la température, l'élimination des ions de fer de l'électrolyte et la modification de conception de l'appareil permettront d'améliorer les résultats obtenus.

Les concentrés de chalcopirite sont obtenus par flottation et ont un d_{80} d'environ 50 μm . ils ne peuvent pas être traités par le E3P. La dissolution de la pulpe de ce concentré a été testée en utilisant une cellule électrochimique ayant un diaphragme poreux. Ce diaphragme permet de séparer les compartiments anodiques et cathodiques. En outre, il permet de contenir les particules de chalcopirite dans un seul compartiment alors qu'il est perméable aux ions de l'électrolyte. L'attaque acide de la pulpe du concentré de chalcopirite est négligeable. Environ 2 % de cuivre contenu sont extraits dans ces conditions. L'augmentation de la température favorise la dissolution de chalcopirite par rapport aux autres minéraux. Bien que le rendement faradique dépasse 85 %, le taux de dissolution de chalcopirite est limité à environ 25 %. Les résultats semblent indiquer la primauté de la dissolution chimique par rapport à la dissolution électrochimique. La réduction électrochimique du concentré aboutit à la conversion quasi totale de CuFeS_2 en $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ alors que la pyrite ne réagit pas. Une partie de H_2S formé au cours de la réduction est oxydée en S^0 .

Ces résultats ont permis de concevoir une cellule électrochimique ayant une membrane échangeuse d'ions. Elle sépare les deux compartiments de la cellule et empêche le passage des cations du compartiment anodique vers le compartiment cathodique. Ceci permet de régénérer électrochimiquement 'in - situ' les cations produits par la dissolution de chalcopirite. Dans ces conditions, le rendement faradique de la dissolution de chalcopirite et le taux d'extraction du cuivre atteignent 98 %. Par ailleurs, des taux de récupération de soufre élémentaire de 98 % ont été obtenus. D'autre part, les résultats ont démontré que la dissolution de chalcopirite est essentiellement faite par les ions cuivriques et ferriques. La dissolution de la chalcopirite en dehors ou dans la cellule électrochimique donne des résultats proches. Il est important de souligner que la diminution de la granulométrie de chalcopirite et l'augmentation de la densité de pulpe augmentent les taux de récupération de cuivre et de soufre élémentaire ainsi que le rendement faradique.

Un nouveau schéma de traitement des concentrés de chalcopirite est proposé. Cependant, une étude détaillée de chaque étape proposée et des essais à plus grande échelle sont indispensables, afin d'optimiser les différents paramètres et de donner une estimation économique de ce procédé.

PERSPECTIVES

Ce travail a montré qu'il est possible de dissoudre sélectivement la chalcopirite et de récupérer le soufre sous forme élémentaire. Cependant, il semble important de compléter cette étude par :

1. la modification de la conception de E3P afin de l'expérimenter jusqu'à une température de 95 °C dans des conditions hermétiques,
2. l'expérimentation de la cellule à membrane échangeuse d'ions à une plus grande échelle,
3. la validation du schéma proposé en travaillant en continu et à l'échelle de semi - pilote,
4. l'estimation des coûts d'investissement et d'exploitation du schéma de procédé suggéré.

RÉFÉRENCES

- Allen E. S. and Kruesi P.R., 1972,**
Cymet electrometallurgical process for base metal sulfide concentrate,
Joint Meeting NMIJ - AIME, Tokyo, Print T. IV b. 1972.
- Allen E. S. and Kruesi P.R., 1973,**
Cymet Process - hydrometallurgical conversion of base metal sulfides to pure metals,
Can. Min. Metall. Bull., vol. 66, n° 734, 1973.
- Ammou - Chokroum M., Sen P. K. et Fouques F., 1979 - 1,**
Electro - oxydation de la chalcopirite en milieu acide chloruré : première partie: interet et cinétique de la réaction,
Mémoire Scientifiques, Revue Métallurgie, Avril 1979, pp. 371 - 283.
- Ammou - Chokroum M., Sen P. K. et Fouques F., 1979 - 2,**
Electro - oxydation de la chalcopirite en milieu acide chloruré :deuxieme partie : stoechiometrie et mecanisme reactionnels,
Mémoire Scientifiques Revue Métallurgie, Mai 1979, pp. 333 - 343.
- Andriamanana A. et Lamache M., 1983,**
Etude électrochimique de la pyrite en milieu acide,
Electrochimica Acta, Vol. 28, 1983, pp. 177 - 183.
- Baker G. A. and Gammel J. L., 1970,**
The padé Approximant in theoretical physics,
Academic press, New York, 1970.
- Bareau J. Y. and Coeuret F., 1979,**
The anodic dissolution of copper in a fluidized bed electrode,
J. Applied Electrochem., 9, 1979, pp. 737 - 743.
- Baur J. P., Gibbs H. L. and Wadsworth M. E., 1974,**
U.S. Bureau of Mines, IR 7823, 1974.
- Beckstead L. W., Munoz P. B., Sepulveda J. L., Herbst J. A., Miller J. D., Olson F. A. and Wadsworth M. E., 1976,**
Acid ferric sulfate leaching of attritor - ground chalcopirite concentrates,
Paper presented at the International Symposium on Copper Extraction & Refining, February 22 - 26, 1976, Las Vegas, Nevada, USA, pp. 611 - 632.
- Bertram R., Hillrichs N., Galitis N, Müller R. and Greulich H., 1981,**
Electrochemical leaching of copper sulphide ores,
Dev. Miner. Process.,1981, A 2, pp. 810 - 824.
- Bertram R., Hillrichs E. and Müller R., 1983,**
Anodic dissolution of copper sulphide ores in molten ZnCl₂ - KCl,
Technical note published in *Trans. Instn. Min. Metall.* (sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), 92, September 1983, pp. 169 - 171.
- Biegler T., 1977,**
J. Electroanal. Chem. 85 (1977) pp. 101 - 106
- Biegler T. and Constable D. C., 1976,**
Upgrading and activation of chalcopirite concentrates by slurry electrolysis,
Trans. Inst. Mining Metall.,85, 1976, pp. C23 - C29.

- Biegler T. and Constable D.C., 1977,**
Continuous electrolytic reduction of a chalcopyrite slurry,
J. of Applied Electrochemistry 7 (1977) 175 - 179.
- Biegler T. and Horne M. D., 1984,**
Electrochemistry in mineral and metal processing, Electrochem. Soc.
Ed. Richardson P.E. and Srinavasan S., 1984, pp. 321 - 339.
- Bigler T. and Swift D. A., 1977,**
Dissolution kinetics of copper sulphide anodes,
Hydrometallurgy, 2, 1976 / 1977, pp 335 - 349.
- Biegler T. and Swift D. A., 1979 - 1,**
Anodic behaviour of pyrite in acid solutions,
Electrochimica Acta, 24, 1979, pp. 415 - 420.
- Biegler T. and Swift D.A., 1979 - 2,**
Anodic electrochemistry of chalcopyrite,
J. of Applied Electrochemistry 9, 1979, pp. 545 - 554.
- Biegler T. and Swift D.A., 1979 - 3,**
The electrolytic reduction of chalcopyrite in acid solution,
J. of Applied electrochemistry 6, 1979, 229 - 235.
- Blazy P., 1995,**
Cours de troisième cycle, 1995.
- Brage M. C., Lamache M. et Bauer D., 1979,**
Contribution à l'étude des sulfures de cuivre non stoechiométriques,
Electrochimica Acta, Vol. 24, 1979, pp. 25 - 30.
- Brennet P., Jafferalli S., Vanseveren J - M. Vereevken J. and Winand R., 1974,**
Study of the mechanism of anodic dissolution of Cu_2S ,
Metallurgical Transactions, Vol. 5, January, 1974, pp. 127 - 134.
- Buttineli D., Lavecchia R., Pochetti F., Geveci A., Guresin N. & Topkaya Y., 1992,**
Leaching by ferric sulphate of raw and concentrated copper - zinc complex sulphide ores,
International journal of mineral processing, 36, 1993, pp. 245 - 257.
- Cathro K.J., 1976,**
Recovery of copper from chalcopyrite by means of a cupric chloride leach,
Paper presented at the International Symposium on Copper Extraction & Refining, February 22 - 26,
1976, Las Vegas, Nevada, USA, pp. 777 - 792.
- Coeuret F.,**
Reacteurs à électrodes volumiques,
Source inconnue, pp. 351 - 372.
- Coeuret F., 1976,**
L'électrode poreuse percolante (EPP) - III, Différence de potentiel métal - solution au sein de
l'électrode en régime diffusionnel,
Electrochimica. Acta, 1976, Vol. 21, pp. 203 - 213.
- Cimson T. F. and Rozhdestvenscaja Z. B., 1981,**
Electrochemical studies on sulfide and oxide minerals,
Zhurnal Analiticeskij Himii, Vol. 36, N° 10, 1981, pp. 1933 - 1938.
- Conde J., 1974,**
Contribution à la valorisation des Amas - pyriteux - Etude de la cinétique de dissolution de la
chalcopyrite par les sels ferrique,
Thèse présentée devant l'Université de Nancy pour l'obtention du grade de Docteur-Ingénieur, 1974.

Kocabag D. and Smith M. R., 1985,

The effect of grinding media and galvanic interactions upon the flotation of sulphide minerals, Complex Sulfides. Processing of ores Concentrates and By - Products. Fall meeting (1985 : San Diego, Calif.), pp 55 - 81.

Craigen W. J. S. nad Beattie M.J.V., 1985,

Economics of chemical methods for copper extraction & refining, paper presented at the Canadian Chemical Conference, Kingston, 1985.

Craigen W.J.S, Kelly F.J., Bell D.H. and Wells J. A., 1990,

Evaluation of the CANMET ferric chloride leach (FCL) process for treatment of complex base - metal ores. In: Gray P.M.J., Bowyer G.J., Castle J.F., Vaughan, D.J. and Warner N.A.. (Editors). Sulphide deposits - Their origin and processing. Inst. Min. Metall., London (1990), pp. 255 - 269.

Crundwell F. K., 1988,

The influence of the electronic structure of solids on anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals, Hydrometallurgy, 21 (2), 1988, pp. 155 - 190.

Dalton R. F., Diaz G., Price R. and Zunkel A. D., 1991,

The Cuprex Metal Extraction process: Recovering Copper from Sulfide Ores, Jurnal of Metals, August 1991, pp. 51 - 56.

Demarthe J. M., Gandon, L. and Georgeaux, 1976,

A new hydrometallurgical process for copper. In. J.C. Yannopoulos and J.C. Agarwal (Editors), Hydrometallurgy and Eletrometallurgy of Copper. Pergamon, New York, 1976, pp. 825 - 848.

Demopoulos G. P.and Distin P. A., 1983,

Ferric chloride leaching of sulfidized chalcopyrite, Hydrometallurgy, 1983, 10 (1), pp. 111 - 122.

Dresher, 1975,

Chemical processing, Mining Engeniering, N° 27 pp. 58 - 60.

Dutrizac, J. E., 1978,

The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media, Metall. Trans., B, 1978, 9B (3), pp. 431 - 439.

Dutrizac, J. E., 1981,

The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media, Metall. Trans., B, 1981, 12B(2), pp. 371 - 378.

Dutrizac J. E., 1982,

Ferric iron leaching from different localities, Metall. Trans., B, 1982, 13B, pp. 303 - 309.

Dutrizac J. E., 1990 - 1,

Elemental sulfur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite, Hydrometallurgy, 1990, 23 (2 - 3), pp. 153 - 176.

Dutrizac, J. E., 1990 - 2,

The leaching of sulfide minerals in chloride media, Hydrometallurgy, 1992, 29 , pp. 1 - 45.

Dutrizac, J. E., 1992,

Elémental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chlacopyrite, Hydrometallurgy, 1992, 23, pp. 153 - 176.

Eliseev N. I., Nemshaeva, L. A. and Boriskov F. F., 1988,

Electrochemical leaching of pyrite, Elektron. Obrab. Mater., 1988, 6, pp. 38 - 41.

- Enriquez - Granados M. A. Hutin D. and Storck A., 1982,**
The behavior of porous electrodes in a flow - by regime - II. Experimental study,
Electrochimica. Acta, Vol. 27, No, 2, pp. 303 - 311, 1982.
- Everett P. K., 1981,**
The DEXTEC copper process,
Extractive Metallurgy, Institute of Mining and Metallurgy, London, 1981, pp. 21 - 23.
- Fletcher A. W., 1986,**
Future Potential for Chloride Metallurgy,
paper presented at the SME Annual Meeting, New Orleans, LA (March 3 - 5, 1986).
- Fuchs W., 1969,**
Extraction of sulfide ores with hot concentrated sulfuric acid,
German patent : 1 815 513 (1969); Canadian patent 964 455 (1971)
- Gaunand A., Hutin D. and Coeuret, 1977,**
Potential distribution in flow - through porous electrodes under limiting current conditions,
Electrochimica. Acta. 1977, Vol. 22, pp 93 - 97.
- Germain S. and Goodridge F., 1976,**
Copper deposition in a fluidized bed cell,
Electrochimica Acta, Vol. 21, pp. 549 - 551, 1976.
- Gerrels R. M. et Christ C. L., 1960**
Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses
Edité par Gauthiers - Villars, pp. 196 - 198, 1960.
- Ghali E. and Dandapani B. et Lewenstam A., 1982,**
Electrodissolution of synthetic covellite in hydrochloric acid,
J. Applied Electrochem. 12 (1982) pp. 369 - 376.
- Guy S. and Broadbent C. P., 1983,**
Formation of copper(I) sulfate during cupric chloride leaching of a complex copper/zinc/lead ore,
Hydrometallurgy, 11(3), pp. 277 - 288, 1983.
- Guy S., Broadbent C. P., Lawson G. J. and Jackson, J. D. J., 1983,**
Cupric chloride leaching of a complex copper/zinc/lead ore,
Hydrometallurgy, 10 (2), pp. 243 - 255, 1983.
- Habashi F. and Dugdale R., 1974,**
The Action of concentrated Sulfuric Acid on Chalcopyrite,
Erzmetall, 65 (6), pp. 269 - 274, 1974.
- Habashi F. and Toor T., 1974,**
Aqueous Oxidation of Chalcopyrite in Hydrochloric Acid,
Metallurgical Transactions B, Vol. 10 B, pp. 49 - 56, 1979.
- Harvey P. D. and Butler I. S., 1986,**
Raman Spectra of Orthorhombic Sulfur at 40 K,
Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 17, pp. 329 - 334, 1986,
- Harvey W. W. and Dudas F. O., 1977,**
Hydrochloric acid leach process for copper concentrates,
Trans. SME/AIME, 262, pp. 46 - 57, 1977.
- Haver F. P. and Wong M. M., 1971,**
Recovery of copper, iron and sulfur from chalcopyrite concentrate using ferric chloride leach,
Journal of Metals, Vol. 23, N° 2, pp. 25 - 29, 1971.

- Haver F. P., Baker R.D. and Wong M. M.(1975)**
Improvements in ferric chloride leaching of chalcopyrite concentrates,
U.S. Bur. Mines. RI 8007 (1975).
- Haver F. P. and Wong M. M., 1971,**
Recovery of copper, iron and sulfur from chalcopyrite concentrate using a ferric chloride leach,
Journal of Metals, Vol. 23 N° 2, pp. 25 - 29, 1971.
- Hazen W. C., 1978,**
for Cyprus Metallurgical Process Corporation, USA. Canadian Patent nos. 1,012,089 (1977) and
1,028,651 (1978).
- Hepel M. and Hepel T., 1977,**
The anodic dissolution of chalcocite in an ammoniacal environment,
J. ElectroanalChem.,81 pp. 161 - 170, 1977.
- Hillrichs E. and Bertram R., 1983,**
Anodic dissolution of copper sulphides in sulphuric acid solution,
Hydrometallurgy, 11, pp. 195 - 206, 1983.
- Hillrichs E. and Bertram R., 1985,**
Anodic dissolution of copper sulphides in sulphuric acid solution. I. The anodic decomposition of
 $Cu_{2-x}S$,
Hydrometallurgy, 11, pp 181 - 193, 1985.
- Hirato T., Kinoshita M., Awakura Y. and Majima H., 1986,**
The leaching of chalcopyrite with ferric chloride,
Metall. Trans. B, 17B(1), pp. 19 - 28, 1986.
- Hirato T., Majima H. and Awakura Y., 1987 - 1,**
The leaching of chalcopyrite with ferric sulfate,
Metall. Trans. B, 18B(3), pp. 489 - 496, 1987.
- Hirato T., Majima H. and Awakura Y., 1987,**
The leaching of chalcopyrite with cupric chloride,
Metall. Trans. B, 18B(1), pp. 31 - 39, 1987.
- Hiskey J. B. and Wadsworth M. E., 1975,**
Galvanic conversion of chalcopyrite,
Metallurgical Transactions B, Vol. 6B, 1975, pp 183 - 190, 1975.
- Hiskey J. B. and Wadsworth M. E., 1981,**
Process and fundamental considerations in selected hydrometallurgical systems,
SME - AIME, New York, pp. 303, 1981.
- Hoffmann J. E., 1991,**
Winning copper via chloride chemistry - an elusive technology,
Journal of metals, August, pp 48 - 50, 1991.
- Holo M. and Peters E., 1981,**
Direct electrorefining of chalcocite,
J. Electroanal. Chem.,118, pp. 345 - 364, 1981.
- Homenko L. E. et al., 1981**
Copper and iron separation during electrochemical dissolution of copper - iron sulphides and sulphide
-metallurgical by - products,
Moscow, pp. 1 - 9, 1981
- House C. I. and Kelsall G. H., 1985,**
Hydrometallurgical reduction of SnO_2 , $CuFeS_2$ and PbS by electrogenerated Cr(II) and V(II)
solutions,
Paper presented at the Extractin Metallurgy '85 symposium, organized by the Institution of Mining
and Metallurgy and held in London from 9 to 12 September, pp. 659 - 682, 1985.

- Huh T. and Evans J. W., 1987,**
Electrical and electrochemical behavior of fluidized bed electrodes,
J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, Vol. 134, N° 2, pp. 308 - 317, 1987.
- Ilangovan S., Nagaraj D. R. and Vasu K.I., 1975,**
Electrometallurgy of chalcopyrites - II : Copper powder from slurry anodes,
J. Electrochem. Soc. India, 24 - 4, pp 195 - 199, 1975.
- Janz G. J., Roduner E., Coutts J. W. and Downey J. R., 1976**
Raman Studies of Sulfur - Containing Anions in Inorganic Polysulfides. Barium Trisulfide,
Inorganic Chemistry, Vol. 15, N° 8, pp. 1751 - 1754, 1976.
- Janz G. J., Downey J. R., Roduner E., Wasilczyc G. J., Coutts J. W. and Eluard A., 1976,**
Raman Studies of Sulfur - Containing Anions in Inorganic Polysulfides. Sodium Polysulfides,
Inorganic Chemistry, Vol. 15, N° 8, pp. 1759 - 1762, 1976.
- Janz G. J., Coutts J. W., Downey J. R. and Roduner E., 1976**
Raman Studies of Sulfur - Containing Anions in Inorganic Polysulfides. Potassium Polysulfides,
Inorganic Chemistry, Vol. 15, N° 8, pp. 1755 - 1758, 1976.
- Jauregui G. A. and Reyes R. A., 1987,**
Anodic electrooxidation of a copper concentrate,
Hydrometallurgy, 17 (3), pp. 281 - 294, 1987.
- Jones D. L., 1974,**
The leaching of chalcopyrite,
Ph. D. Thesis, U.B.C., Vancouver, B.C.
- Jones D. L. and Peters .E., 1976,**
The leaching of chalcopyrite with ferric sulfate and ferric chloride ,
Paper presented at the International Symposium on Copper Extraction & Refining, February 22 - 26,
1976, Las Vegas, Nevada, USA, pp. 637 - 653.
- Jyothi N., Brahmprakash G. P. and Ramananda R., 1988,**
Role of galvanic interreaction in the bioleaching of mixed sulphides,
Paper presented at the First International Conference on Hydrometallurgy (ICHM '88), ed. by Zheng
Yulian and Xu Jiazhong, pp. 111 - 115, 1988.
- Kestall G.H. and Page P. W., 1984,**
Electrochemistry in mineral and metal processing, Electrochem. Soc.
Ed. Richardson P.E. and Srinivasan S., pp. 303 - 320, 1984.
- Koch D. F. A. and Mc - Intyre R. J., 1976,**
J. Electroanal. Chem. 71, pp. 285, 1976.
- Kuxmann U. and Billaß H., 1969**
Untersuchungen zur Kupferstein - Elektrolyse (Zur Anodischen Auflösung von Chalcosite),
Erzmetall, 22 (2), pp. 53 - 64, 1969.
- Lalvani Sh. B. and Shami M., 1986,**
Electrochemical oxidation of purite slurries,
J. Electrochem. Soc., vol. 133, N° 7 , pp. 1364 - 1368, 1986.
- Li J., Zhu X. and Wadsworth E., 1993,**
Raman spectroscopy of natural and oxidized metal sulphides,
Paper presented at the TMS Annual Meeting in Denver, Colorado February 21 - 25, 1993, pp. 229
-244, 1993.
- Liddell K. C. and Bautista R. G., 1983,**
A partial equilibrium model to characterize the precipitation of ferric ion during leaching of
chalcopyrite with ferric sulfate,
Metall. Trans., B, 14B (1), pp. 5 - 15, 1983.

- Masterson I. F. and Evans J. W., 1982,**
Fluidized bed electrowinning of copper; Experiments using 150 ampere and 1000 ampere cells and some mathematical modeling,
Metallurgical Transactions B, Vol. 13 B, pp. 3 - 13, 1982.
- McDonald G. W., Udovic, T. J., Dumesic, J. A. and Langer S. H., 1984,**
Equilibria associated with cupric chloride leaching of chalcopyrite concentrate,
Hydrometallurgy, 13(2), pp. 125 - 135, 1984.
- MacKinnon D. J., 1976**
Fluidized - bed anodic dissolution of chalcocite,
Hydrometallurgy, 1, pp 241 - 257, 1976.
- MacKinnon D. J., 1976,**
Fluidized - bed anodic dissolution of covellite,
Hydrometallurgy, 2, pp 65 - 76, 1976.
- Mathieu H.J. and Rickert H., 1972**
Z. phys. Chem. 79, pp. 315, 1972.
- Matières Premières Minérales**
Ministère de l'Industrie des Postes et Télécommunications et du Commerce Extérieur
DGEMP, OMP, 1994, pp. 57 - 61.
- Matyskin Y. D. and Kashpurova N.P., 1981,**
Investigation of the kinetics of dissolving iron, nickel and copper sulfides in ferric chloride solutions,
Zurnal Prikladnoj Himii, Vol. 54 (2), pp. 148 - 152, 1981.
- McDonald G. W. and Langer S. H., 1983,**
Cupric chloride leaching of model sulfur compounds for simple copper ore concentrates,
Metall. Trans. B, 14 B (4), pp. 559 - 570, 1983.
- McKay D. J., 1993,**
The direct electrorefining of copper matte,
JOM, 45, pp. 44 - 48, 1993.
- McMillan R. S., MacKinnon D.J. and Dutrizac J.E., 1982,**
Anodic dissolution of n - type and p - type chalcopyrite,
J. of Applied Electrochemistry 12, pp. 743 - 757, 1982.
- McNamara J. H. et al., 1978,**
A Hydrometallurgical Process fo Copper,"
Paper presented at the AIME Annual Meeting, Denver, CO (February 26 - March 2, 1978).
- Mehendale S. G., Vencatachalam S. and Mallikarjunan R., 1982,**
Studies on the anodic dissolution of copper matte,
Hydrometallurgy, 9, pp 195 - 204, 1982.
- Mineral Commodity Summaries, 1991,**
U.S. Departement of the Interior, Bureau of Mines, p. 46.
- Mizoguchi T. and Habashi F., 1983,**
Aqueous Oxidation of Lead Sulphide Concentrate in Hydrochloric Acid,
Trans. Instn. Min. Metall., 92 March 1983, pp. C14 - C20, 1983
- Mowla D. et al., 1983,**
Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents.- III. Potential distributions and design of radial field electrodes,
Electrochimica. Acta, Vol. 28, No 6, pp.839 - 846, 1983.

- Mukherjee T. K., Hubli R. C. and Gupta, C. K., 1985,**
A cupric chloride - oxygen leach process for a nickel - copper sulfide concentrate,
Hydrometallurgy, 15 (1), pp. 25 - 54, 1985.
- Munoz P. B., Miller, J. D. and Wadsworth M. E., 1979,**
Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite,
Metall. Trans., B, 10B(2), pp. 149 - 158, 1979.
- Mycroft J. R. et al., 1990,**
Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidized pyrite surfaces by X - ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy,
J. Electroanal. Chem. 292, pp. 139 - 152, 1990.
- Nemshaeva, L. A., Brainina, Kh. Z., Eliseev, N. I., 1990,**
Formation of sulfur film during anodic dissolution of sulfide minerals,
Elektron. Obrab. Mater., (3), pp. 51 - 53, 1990.
- Nemshaeva L. A., Nechaev E. A., Eliseev N. I. and Brainina, Kh. Z., 1987,**
Procedure for the selection of surfactants intensifying the electrochemical leaching of chalcopyrite in sulfuric acid solutions,
Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 30(12), pp. 87 - 90, 1987.
- Neou - Singouna P. and Fournalis G., 1990,**
A kinetic study of the ferric chloride leaching of an Iron - Activated Bulk Sulfide Concentrate,
Hydrometallurgy, 23, pp. 203 - 220, 1990.
- Nicol M.J., 1975,**
IMM, 84 (1975) C206 - 209, 1975.
- Palmer B. R., Nebo C. O., Rau M. F. and Fuerstenau M. C., 1981,**
Rate phenomena involved in the dissolution of chalcopyrite in chloride - bearing lixiviants,
Metall. Trans., B, 12B(3), pp. 595 - 601, 1981.
- Parikh R. S. and Liddell K. C, 1980,**
Mechanism of Anodic Dissolution of Chalcocite in Hydrochloric Acid Solution,
Ind. Eng. Chem. Res., vol 29, pp 187 - 193, 1980.
- Parikh R.S. and Liddell K.C., 1988,**
Anodic dissolution of chalcocite in chloride media,
Proc. - Electrochem. Soc., N°2, pp 325 - 338, 1988.
- Pascal P, 1957,**
Nouveau traité de chimie minérale,
(Masson et Cie, Éditeurs, Paris) Tome III, pp. 155, 1957.
- Paul B. C., Sohn H. Y. and McCarter, M. K., 1992,**
Model for ferric sulfate leaching of copper ores containing a variety of sulfide minerals : Part I.
Modeling uniform size ore fragments,
Metall. Trans. B, 23B(5), pp. 537 - 548, 1992.
- Paul B. C., Sohn H. Y. and McCarter, M. K., 1992,**
Model for ferric sulfate leaching of copper ores containing a variety of sulfide minerals : Part II.
Process modeling of in situ operations,
Metall. Trans. B, 23B(5), pp. 549 - 555, 1992.
- Paynter, J.C, 1973,**
A review of copper hydrometallurgy,
Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, Vol.74, N° 4, pp. 158 - 170, 1973.

- Peters E., 1973,**
The physical chemistry on hydrometallurgy,
Proceeding of Intern. Symp. on Hydrometallurgy, Chicago (Ed. D.J.I. Evans and R.S. Shoemaker),
AIME, New York, pp. 205 - 228, 1973.
- Peters E. and Majima H., 1968,**
Electrochemistry of sulfides dissolution in hydrometallurgical systems,
VIII International Mineral Processing Congress, Leningrad, 1968.
- Peters E. and Majima H., 1972,**
Electrochemical reactions of pyrite in acid perchlorate solutions,
Can. Metall. Quart., 7 (3), pp 111 - 117, 1972.
- Prater J. D., Queneau P. B. and Hudson T. J., 1970,**
Sulfation of copper - iron sulfides with concentrated sulfuric acid,
J. of Metals 22 (12), pp. 23 - 27, 1970.
- Price D. C., 1981,**
Application of chronopotentiometric analysis to the anodic treatment of copper sulphides,
Met. Trans. B, 12 B (6), pp.231 - 239, 1981.
- Price D. W. and Warren G. W., 1986,**
The influence of silver ion on the electrochemical response of chalcopyrite and other mineral sulfide
electrodes in sulfuric acid.,
Hydrometallurgy, 15(3), pp. 303 - 324, 1986.
- Radyushkina K. A., Vigdergauz V. E., Tarasevich M. R., Chanturiya V. A., 1986**
Electrochemistry of sulfide minerals. Surface redox transformations of chalcopyrite and chalcocite in
aqueous electrolyte solutions,
Elektrokhimiya, 22 (11), pp. 1491 - 1496, 1986.
- Rimstidt J.D., Chermak J.A. and Gagen P.M., 1993,**
Rates of reaction of Galena, Sphalerite, Chalcopyrite and Arsenopyrite with Fe(III) in Acidic
Solutions, Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation, 1993.
- Ritcey G.M., LUCAS B.H. and Price K.T., 1982,**
Evaluation and selection of extractants for the separaton of Cu and Zn from chloride leach liquor,
Hydrometallurgy, 8, pp. 197 - 222, 1982.
- Saxena N. N. and Mandre N. R., 1992,**
Mixed control kinetics of copper dissolution for copper ore using ferric chloride.,
Hydrometallurgy, 28 (1), pp. 111 - 117, 1992.
- Schweitzer F.W. and Livingstone R., 1982,**
Duval's CLEAR hydrometallurgical process,
In: P.D. Parker (Editor). Chloride hydrometallurgy. TMS - AIME, New York, pp. 221 - 227, 1982.
- Shakhtakhtinskii G.B., Askerov G. R. and Askerova A. A., 1986,**
Leaching of Filizchaisk polymetallic sulfide ores with ferric chloride solution,
Azerb. Khim. Zh. (1986), (3), pp. 106 - 109.
- Sohn H. - J. and Wadsworth M.E., 1980**
J. Met. 32 (11), pp. 18 - 22, 1980.
- Srinivasan V. et al., 1993,**
Comparison of the anodic dissolution behavior of Butte and transvaal chalcocite,
Metallurgical transactions. B, Process metallurgy, 23(B) (6), pp. 879 - 882, 1993.
- Stanczyc M. H. et Rampacek C., 1963,**
Oxidation leaching of copper sulfides in acidic pulp at elevated temperatures and pressures,
U.S. Bureau of Mines, Rep. inv. 6193.

Stankovic Z. D., 1986,

The anodic dissolution reaction of chalcopyrite,
Erzmetall, 1986, Vol. 39, N° 12 , pp. 623 - 628, 1986.

Subramanian K. N. and Jennings P. H., 1972,

Review of the hydrometallurgy chalcopyrite concentrates
Can. Metall. Q., 11 pp. 387 - 400, 1972.

Thiriart J., Guébels A. et Troch P., 1981,

Grandes voies de la métallurgie extractive du cuivre,
Techniques d'Ingénieur, 4 - 1981, pp. M 2 240 - 9.

Tiwari B. L., Kolbe J. and Hayden H. W., 1980,

Leaching of high - solids, attritor - ground chalcopyrite concentrate by in situ generated ferric sulfate solution.,

Metall. Trans., B, 11B(1), pp. 89 - 93, 1980.

Turcotte S. B., Benner R. E., Riley A. M., Li, J., Wadsworth M. E. and Bodily D. M., 1993

Surface analysis of electrochemically oxidized metal sulfides using Raman spectroscopy,
J. Electroanal. Chem., 347, pp. 195 - 205, 1993.

Ushiodz S., 1972,

Raman Scattering from Photons in Iron Pyrite (FeS₂),
Solid State Communications, Vol. 10, pp. 307 - 310, 1972.

Usul A. H. and Tolun R., 1974,

Electrochemical study of the pyrite - oxygen - xanthate system,
Int. J. Miner. Process., 1(2), pp. 135 - 140, 1974.

Valentin G. and Storck A., 1988

Potential and current density distributions in fluidized - bed electrodes in the presence of multiple reactions,

Mémoire Scientifiques Revue Métallurgie, Février 1978, pp. 371 - 283.

Vargas T. and Inman D., 1981,

The anodic dissolution of chalcopyrite in water and acetonitrile solutions,
J. Electroanal. Chem., 119, pp. 25 - 40, 1981.

Venkatachalam S. and Mallikarjunan R., 1968,

Direct electrorefining of cuprous sulphide and copper matte,
Trans. Inst. Min. Metall., 77, pp. 45 - 52, 1968.

Venkatachalam S. and Mallikarjunan R., 1970,

Electrode potentials and anodic polarization of sulphides,
Trans. Inst. Min. Metall., September 1970, pp C181 - C188, 1970.

Venkatachalam S. and Mallikarjunan R. , 1971,

Laboratory scale studies on a new procedure for the recovery of electrolytic copper,
Trans. Ind. Inst. Met., 24 (2), pp. 29 - 38, 1971.

Vizsollyi A., Veltman H. Warren I.H. et Mackiw V.N., 1967,

Copper and elemental sulphur from chalcopyrite by pressure leaching,
J. Metals, N.Y., Nov 1967, pp. 52 - 58, 1967.

Vaughan D.J. and Graig J.R., 1978,

Mineral chemistry of mineral Sulphides,
Cambridge University Press, London.

Vogt H., Chattopadhyay T. and Stolz H. J., 1983,

Complete First - Order Raman Spectra of the Pyrite Structure Compounds FeS₂, MnS₂ and SiP₂,
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 44, N° 9, pp. 869 - 873, 1983.

Walker A. T. S. and Wragg, A. A., 1979,
Mass transfer in fluidized bed electrochemical reactors,
Electrochimica Acta, Vol. 25, pp. 323 - 330, 1979.

Warren G. W., Sohn H. - J., Wadsworth M.E. et Wang T. - G., 1985
The effect of electrolyte composition on the cathodic reduction of CuFeS_2 ,
Hydrometallurgy, 14, pp. 133 - 149, 1985.

Warren G. W. and Wadsworth M. E., 1984,
The electrochemical oxidation of chalcopyrite in ammoniacal solutions,
Metallurgical Transactions B, Vol. 15B, pp. 289 - 297, 1984.

Warren G. W., Wadsworth M.E. and El - Raghy S.M., 1982,
Passive and transpassive anodic behavior of chalcopyrite in acid solutions,
Metallurgical Transactions B, Vol. 13B, pp 571 - 579, 1982.

Wedepohl K. H., 1991,
The composition of the Upper Earth's Crust and the Natural Cycles of Selected Metals. Metals in
Natural Raw materials. Natural Resources,
Metals and their compounds in the environment. Ed. by Ernest Merian, 1991, p. 5.

Yashina G. M. and Olerskaya N. L., 1979,
Study of the electrochemical behavior of pyrite according to the potential drop curves,
Fiz. - Tekh. Probl. Razrab. Polezn. Iskop., (6), pp. 113 - 117, 1979.

Yin Z. L., Jiang H. Y., Shu Y. D. and Zhao R. R., 1988,
The anodic oxidation of pyrite in the solution of sulphuric acid and sulphate,
Paper presented at the *First International Conference on Hydrometallurgy (ICHM '88)*, ed. by Zheng
Yulian and Xu Jiazhong, pp. 623 - 626, 1988.

Zhu X., Li J. and Wadsworth M. E., 1993,
Kinetics of the transpassive oxidation of pyrite,
Paper presented at the TMS Annual Meeting in Denver, CO February 21 - 25, pp. 355 - 369, 1993.

Zhao Y., Li H., Cai H. Yu Y. and Zhu Y., 1993,
Simultaneous production of hydrogen and oxidation of pyrite slurries,
International Journal of hydrogen energy, 17 (10), 763 - 766, 1993.

BIBLIOGRAPHIE

Rapports :

Gaballah. I. et Ivanaj S.,

New approach for the selective concentration of valuable elements from concentrates and industrial wastes.

Contract N° : MA2M - CT90 - 0008. Report n° 1, pp. 60, October, 1991.

Gaballah. I. et Ivanaj S.,

New approach for the selective concentration of valuable elements from concentrates and industrial wastes.

Contract N° : MA2M - CT90 - 0008. Report n° 2, pp. 32, March, 1992.

Gaballah. I. et Ivanaj S.,

New approach for the selective concentration of valuable elements from concentrates and industrial wastes.

Contract N° : MA2M - CT90 - 0008. Report n° 3, pp. 35, October, 1992.

Gaballah. I. et Ivanaj S.,

New approach for the selective concentration of valuable elements from concentrates and industrial wastes.

Contract N° : MA2M - CT90 - 0008. Report n° 4, pp. 40, May, 1993.

Actes de Congrès :

Gaballah. I., Ivanaj S., Fenouillet B. and Lacoste G., 1994,

Electrochemical treatment of a natural chalcopyrite ore with a high content of pyrite in a "3PE" reactor,

Paper presented at the TMS Annual Meeting, February 27 March 4, 1994, San Francisco, California, USA. EPD Congress. Edited by G. Warren. The Minerals, Metals & Materials. pp. 109 - 123, 1994.

Gaballah .I, Ivanaj.S,and Schiffrin.D, 1994,

Electrochemical dissolution of a chalcopyrite concentrate in HCl solutions by slurry electrodes,

Paper presented at the TMS Annual Meeting, February 27 March 4, 1994, San Francisco, California, USA. EPD Congress. Edited by G. Warren. The Minerals, Metals & Materials, 1994.

Aguirre P., Gaballah I., Fenouillet B., Ivanaj S., Lacoste G. and Solozabal R., 1994,

Recovery of zinc, copper and nickel from industrial effluents generated by the electroplating units using the "3PE" technology,

Separation processes : Heavy Metals, Ions and Minerals. Edited by M. Misra. The Minerals, Metals & Materials, pp. 257 - 267, 1994.

Ivanaj S. and Gaballah I.,

Oxidation of chalcopyrite by '*in-situ*' electrogenerated Fe^{III} and Cu^{II} using an ion exchange membrane,

Separation processes : Heavy Metals, Ions and Minerals. Edited by M. Misra. The Minerals, Metals & Materials, pp. 235 - 245, 1994.

Communications :

Ivanaj S. et Gaballah I.,

Effect of electrochemistry on selectivity and dissolution rate of some chalcopyrite samples with a high content of pyrite in HCl solutions.

Deuxième Séminaire du Laboratoire Environnement - Minéralurgie , pp. 1993

Ivanaj S. et Gaballah I.,

Mécanisme de dissolution d'un concentré de chalcopyrite dans une cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions,

Troisième Séminaire du Laboratoire Environnement - Minéralurgie , pp. 38 - 41, Février, 1994.

Ivanaj S. et Gaballah I.,

Utilisation de la spectroscopie Raman '*in situ*' pendant la dissolution électrochimique de la chalcopyrite,

Quatrième Séminaire du Laboratoire Environnement - Minéralurgie , pp. 54, Février, 1995.

Ivanaj S. et Gaballah I.,

Mécanisme de dissolution d'un concentré de chalcopyrite dans une cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions,

15^e Réunion des Sciences de la Terre , pp. 117, Nancy, Avril, 1994.

Annexe II.1

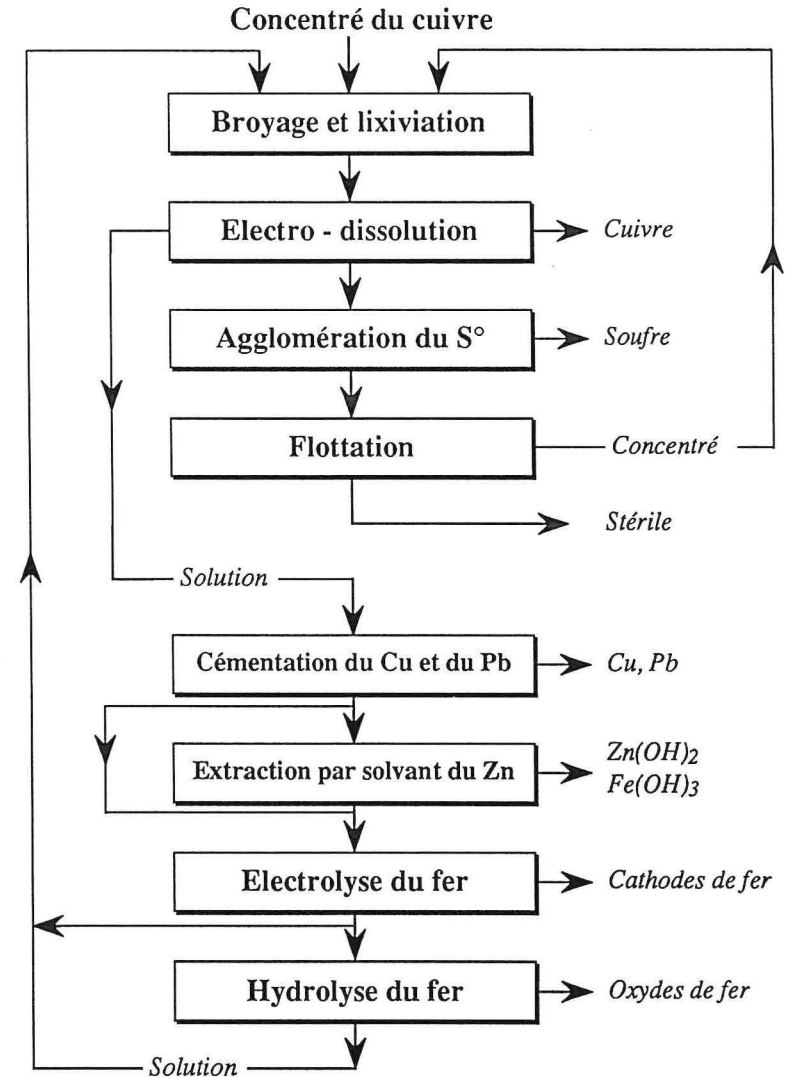
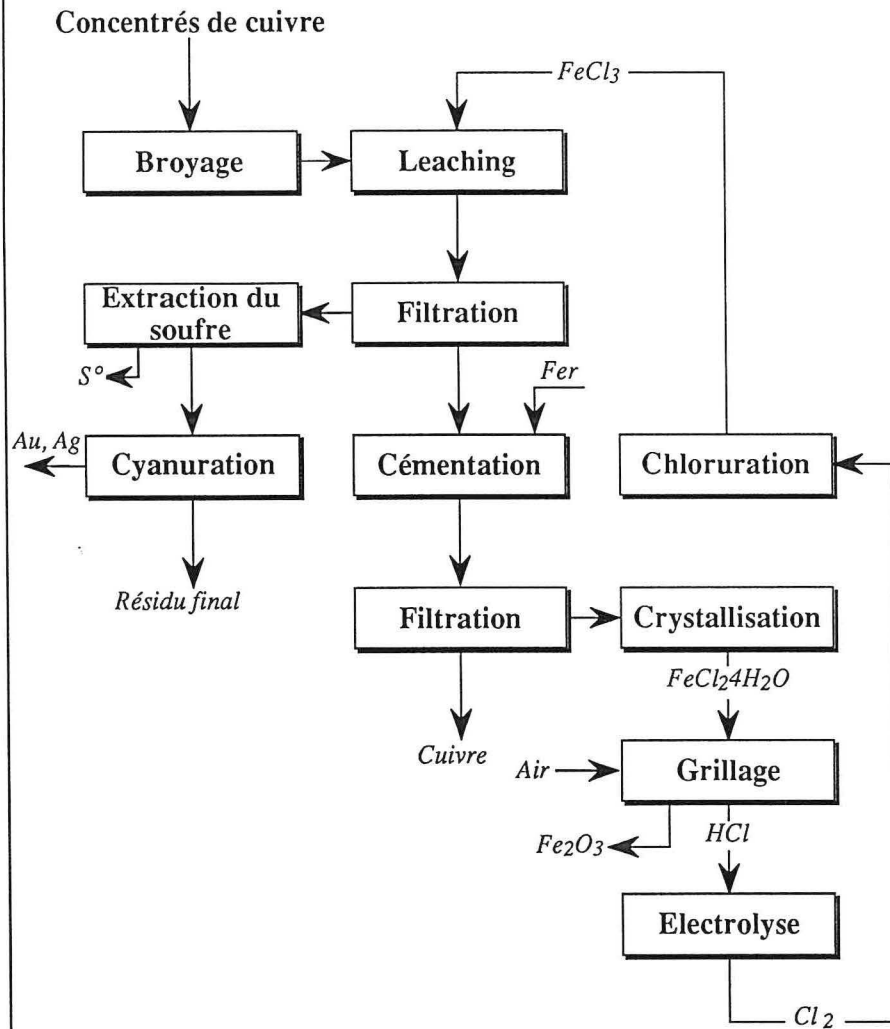
Schéma du procédé "USBM"

(D'après Haver et Wong, 1971)

Schéma du procédé "CYMET"

(D'après Allen et Cruesi, 1972, 1973)

142



Annexe II.2

Schéma du procédé "Duval"

(D'après Fletcher A. W., 1986)

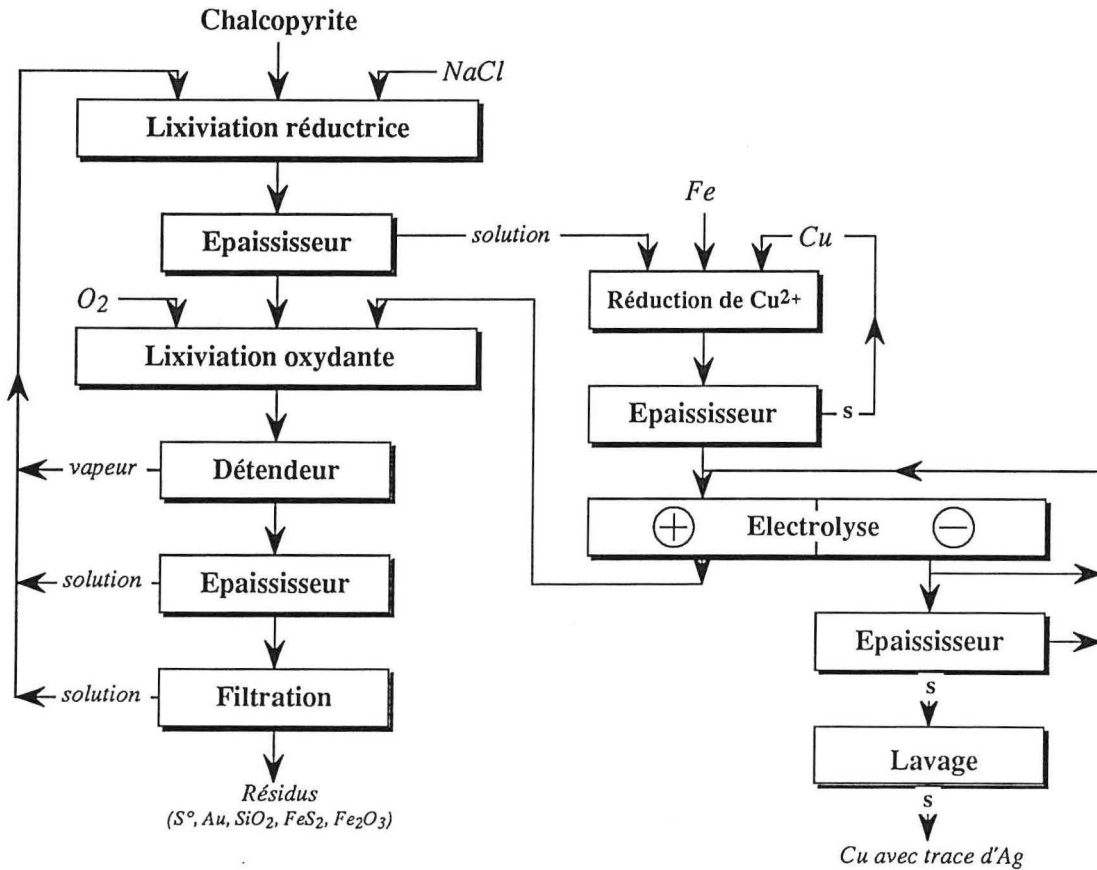
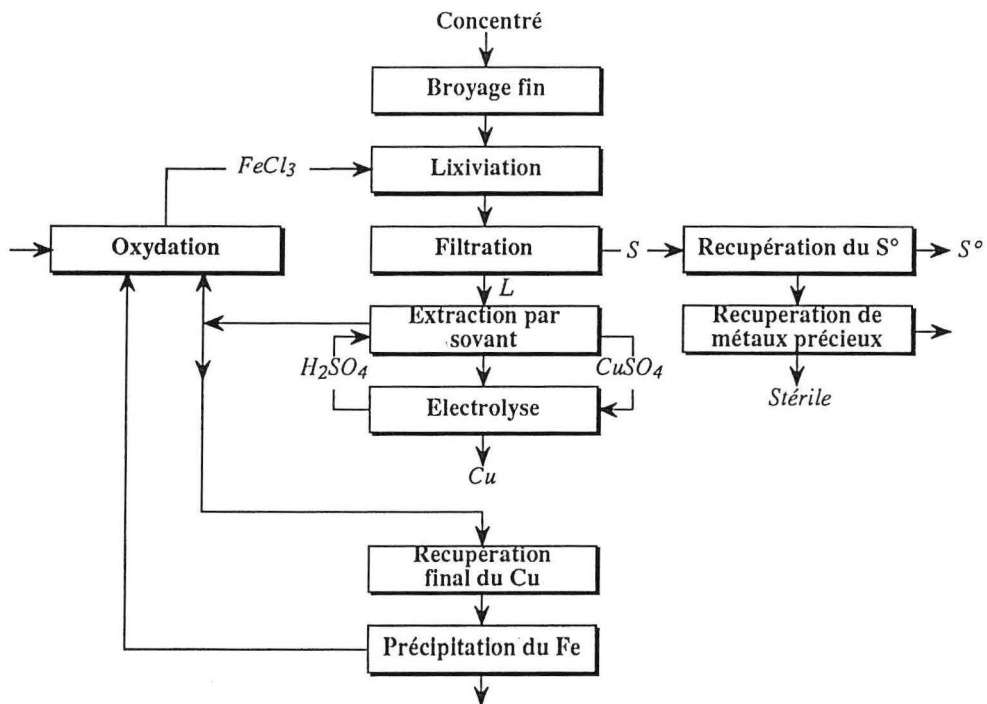


Schéma du procédé "MINTEC"

(D'après Paynter., 1973)



Annexe II.3

Schéma du procédé "CANMET"

(D'après Dutrizac, J. E., 1991)

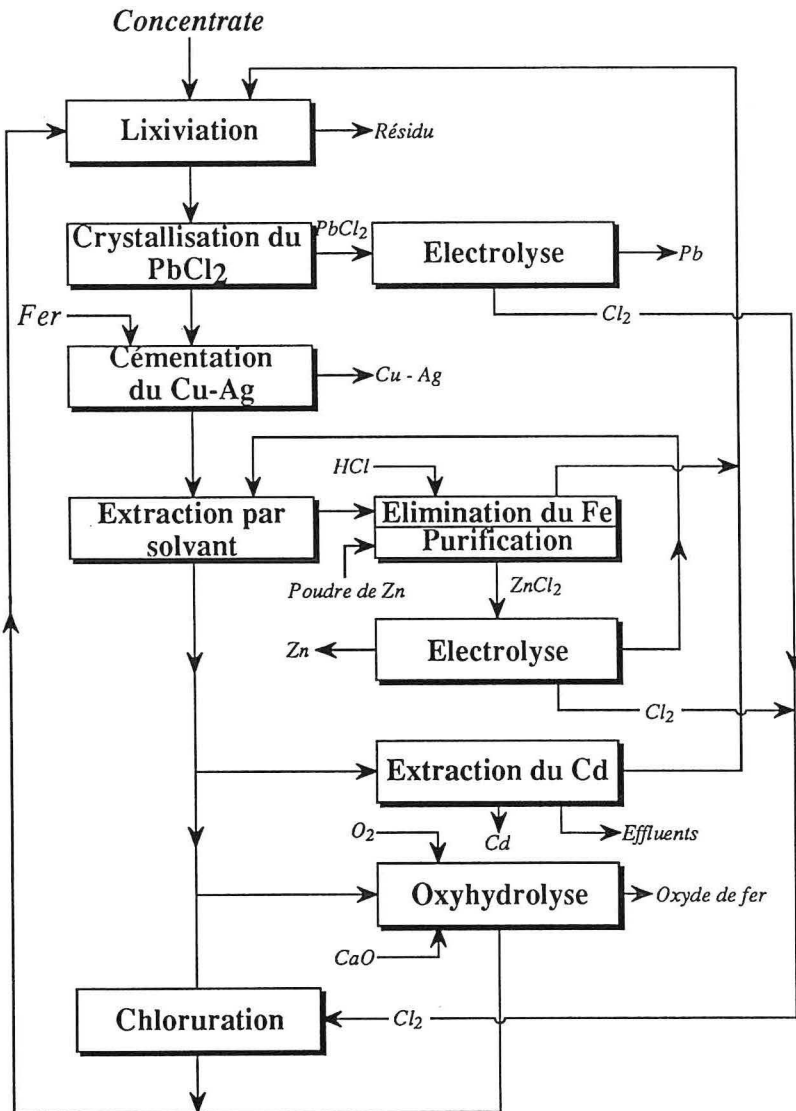
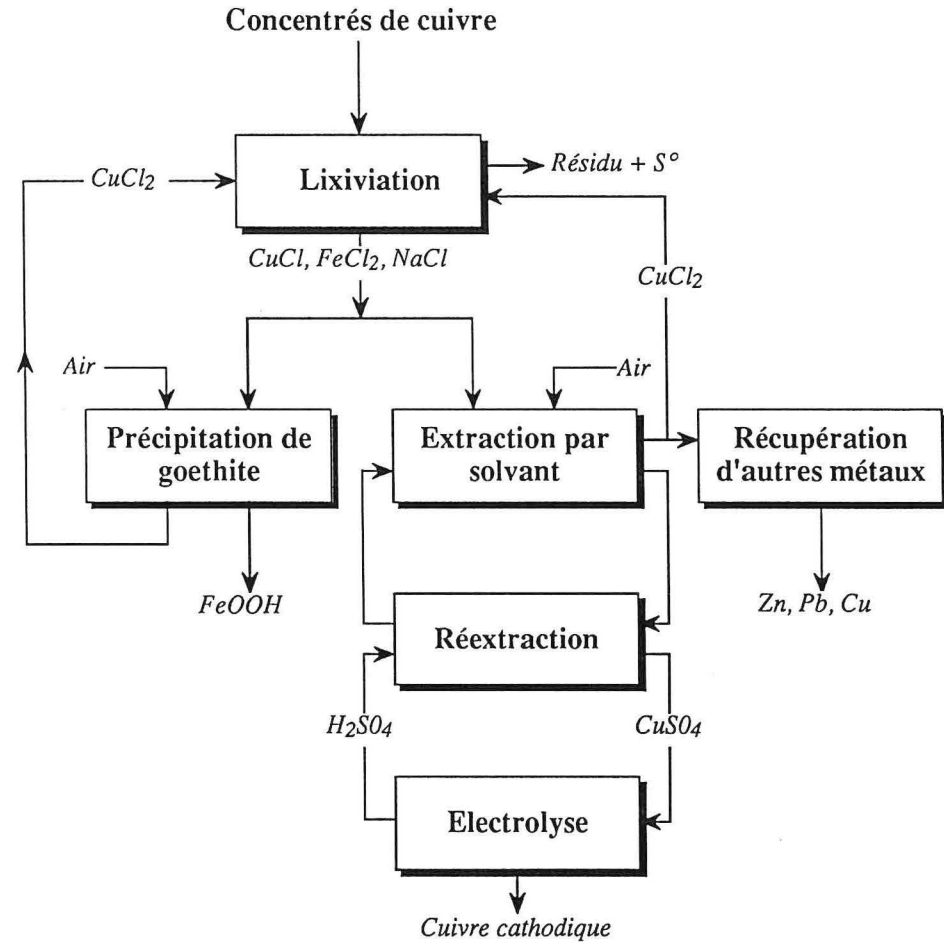


Schéma du procédé "MINEMET"

(D'après Demarthe et al., 1976)



Annexe II. 4

Schéma du procédé "GCM"

(D'après Craigen et Beattie., 1985)

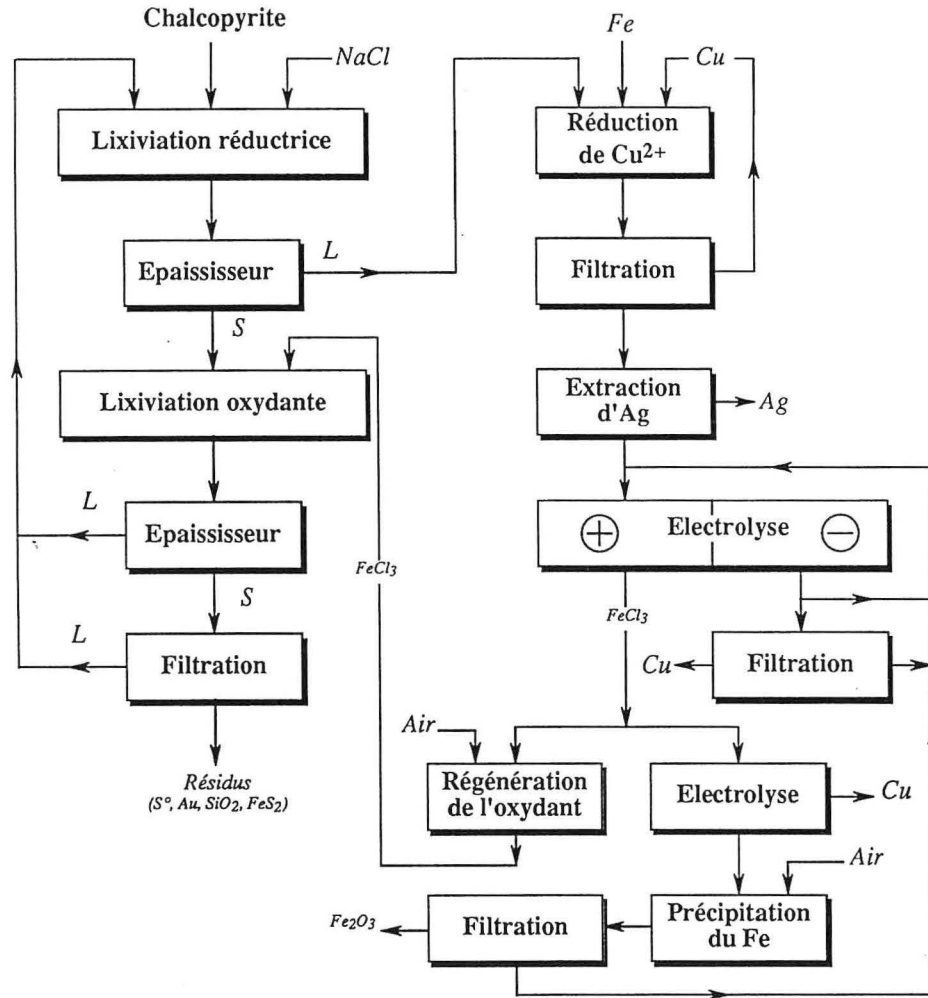
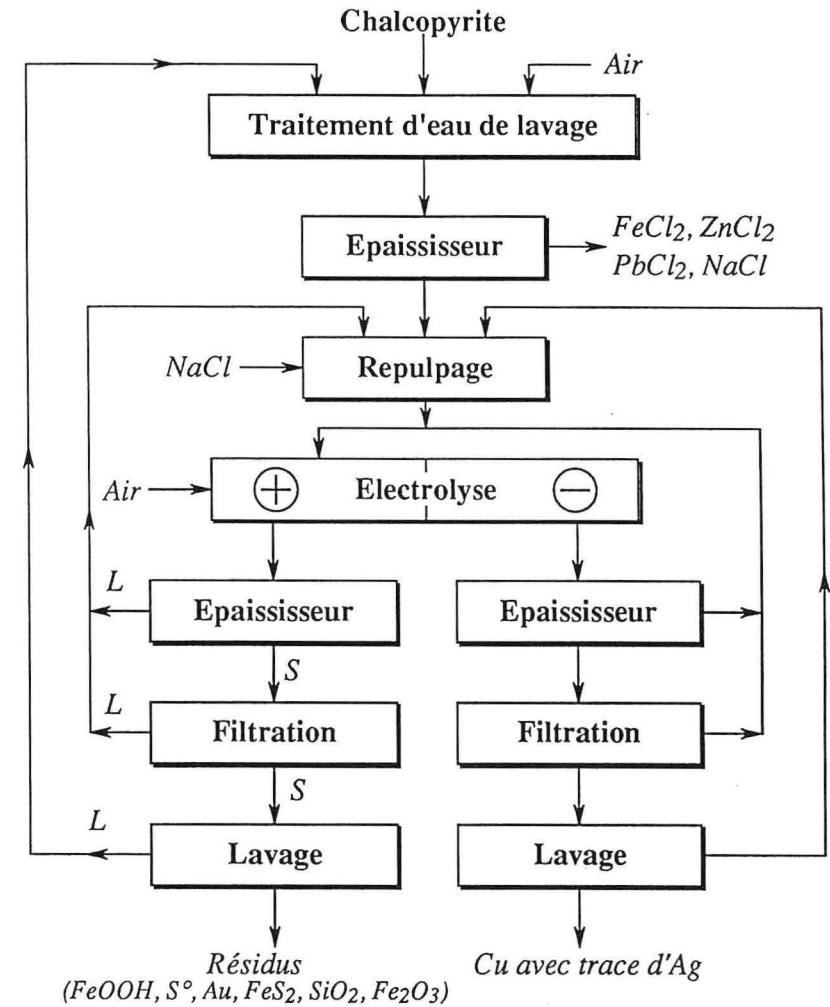


Schéma du procédé "DEXTEC"

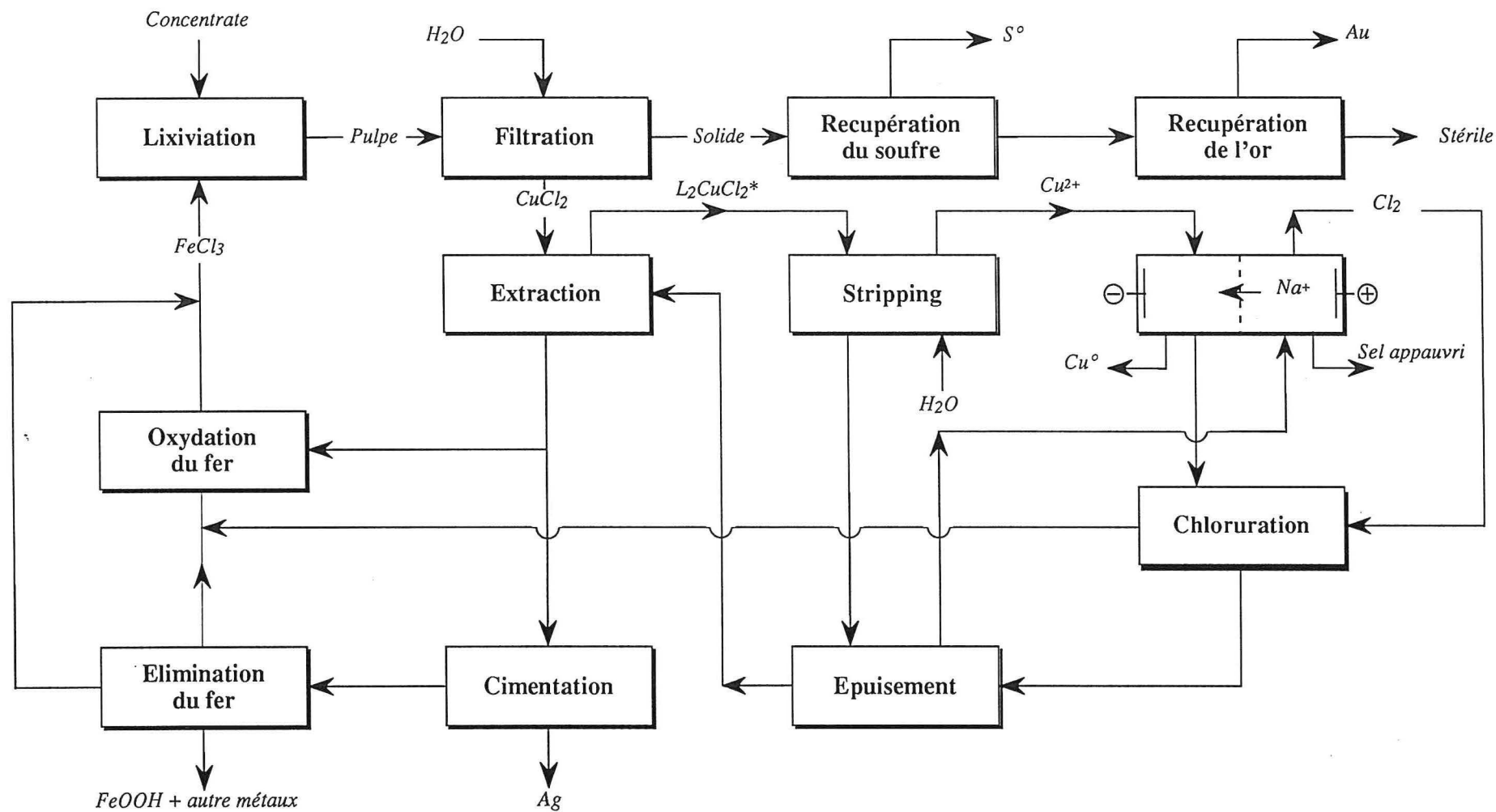
(D'après Everett, P. K., 1981)



Annexe II.5

Schéma du procédé "CUPREX"

(D'après Dalton et al., 1991)

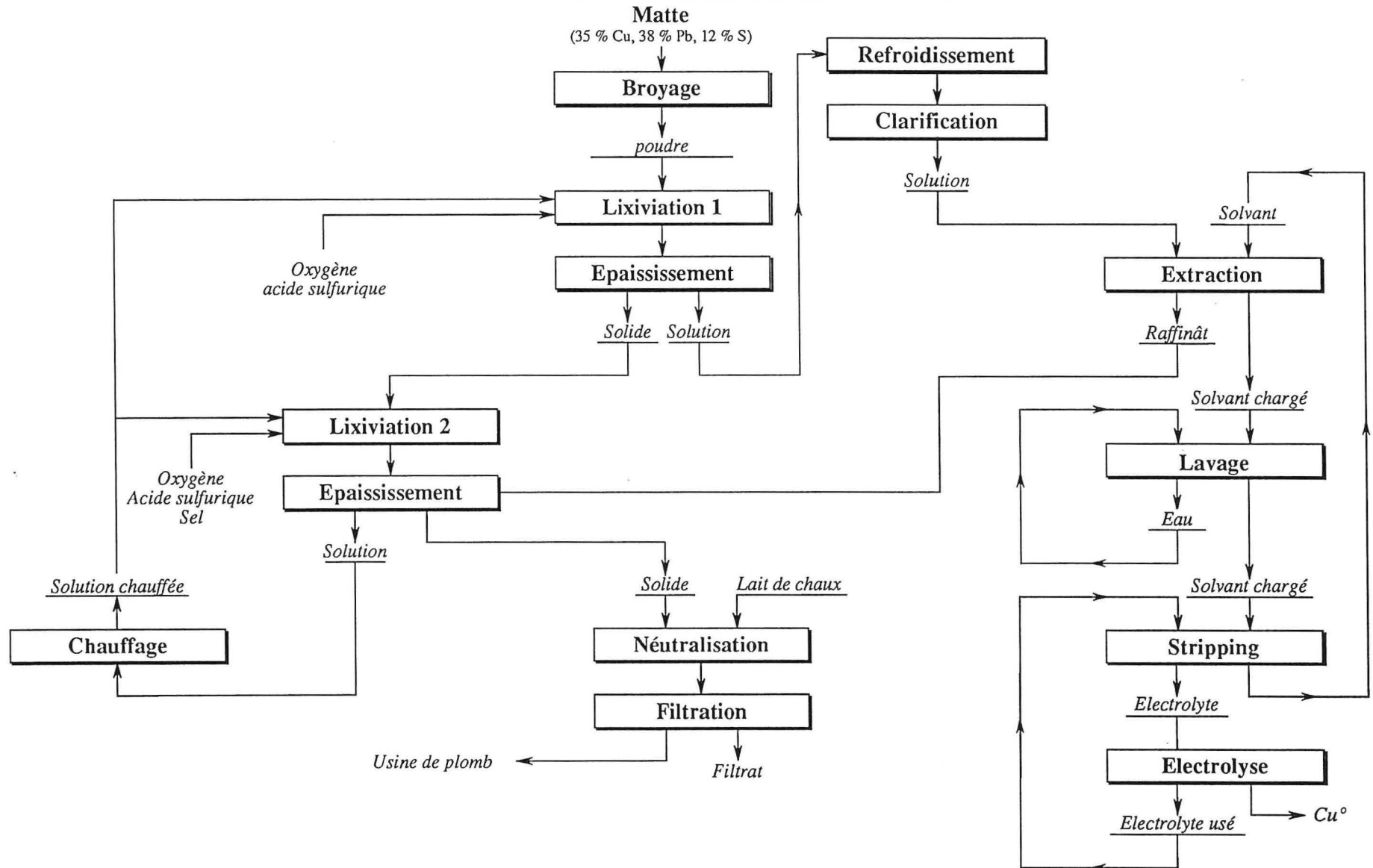


* Acorga™ CLX50

Annexe II.6

Flow-sheet du procédé "BHAS"

(D'après Meadows et Valenti et Cruesi, 1989)



TABLES DES MATIÈRES

AVANT PROPOS	2
RÉSUMÉ	4
INTRODUCTION	5
CHAPITRE I : Généralités	8
I. 1. Historique du cuivre.....	8
I. 2. Les sources de cuivre.....	8
I. 3. Production de cuivre.....	9
I. 4. Le marché du cuivre.....	11
I. 5. Utilisation du cuivre.....	12
I. 6. Méthodes classiques de traitement de minerais et concentrés de cuivre.....	12
I. 6. 1. Traitement pyrométallurgique.....	13
I. 6. 2. Traitement hydrométallurgique.....	14
I. 6. 3. Les avantages et les inconvénients de chaque méthode.....	14
I. 6. 4. Le rôle de l'électrochimie dans la métallurgie classique.....	17
I. 7. Discussion	18
CHAPITRE II : Étude bibliographique	19
II. 1. Introduction.....	19
II. 2. Dissolution électrochimique des sulfures	20
II. 2. 1. Chalcopirite.....	21
II. 2. 2. Chalcosine.....	26
II. 2. 3. Pyrite.....	28
II. 2. 4. Covelline.....	29
II. 3. Lixiviation chimique de la chalcopirite	31
II. 4. Les nouveaux procédés hydrométallurgiques en milieu chloruré.....	36
II. 5. Discussion	44
CHAPITRE III : Techniques expérimentales et analytiques	46
III. 1. Introduction.....	46
III. 2. Préparation des échantillons.....	46
III. 3. Appareillage de traitement électrochimique.....	46
III. 3. 1. Préparation de la pastille.....	46
III. 3. 2. Dispositif des mesures 'in-situ'.....	48

III. 3. 3. Réacteur 'E3P'.....	48
III. 3. 4. Cellule électrochimique à diaphragme poreux.....	51
III. 3. 5. Cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions.....	51
III. 4. L'appareillage de mesures électriques.....	53
III. 5. Examen des échantillons.....	53
III. 5. 1. Microscope Électronique à Balayage.....	53
III. 5. 2. Analyses radiocristallographiques	54
III. 5. 3. Analyses chimiques.....	54
III. 5. 4. Surface spécifique.....	54
III. 5. 5. Analyse granulométrique.....	54
CHAPITRE IV : Caractérisation physico - chimique des échantillons	56
IV. 1. Microscope Électronique à Balayage	56
IV. 2. Microscope Optique.....	56
IV. 3. Diffraction des Rayons X	56
IV. 4. Composition chimique et minéralogique.....	60
IV. 5. Analyse granulométrique.....	62
IV. 6. Conclusions.....	62
CHAPITRE V : Dissolution électrochimique de la chalcopryrite et de la pyrite sous forme de pastilles	63
V. 1. Chalcopryrite	63
V. 1. 1. Voltamétrie cyclique.....	63
V. 1. 2. Microscopie optique.....	72
V. 1. 3. Spectroscopie Raman.....	72
V. 1. 4. Microscopie Électronique à Balayage.....	77
V. 1. 5. Diffractométrie des Rayons X.....	77
V. 1. 6. Mécanisme de l'oxydation de Cu_2S	79
V. 2. Pyrite.....	79
V. 2. 1. Voltamétrie cyclique.....	80
V. 2. 2. Spectroscopie Raman.....	80
V. 3. Discussion.....	82
V. 4. Conclusions.....	83
CHAPITRE VI : Traitement du minerai par le réacteur 'E3P'.....	85
VI. 1. Généralités.....	85
VI. 2. Méthodologie de l'étude.....	85
VI. 3. Lixiviation chimique.....	86

VI. 4. Dissolution électrochimique en mode galvanostatique	87
VI.4. 1. Oxydation anodique	87
VI.4. 2. Réduction cathodique	90
VI. 5. Dissolution électrochimique en mode potentiostatique	93
VI. 6. Discussion	93
VI. 7. Conclusions	95
CHAPITRE VII : Dissolution du concentré de chalcopirite dans une cellule électrochimique à diaphragme poreux	97
VII. 1. Quelques rappels sur l'électrolyse d'une pulpe agitée	97
VII. 2. Courbes intensité - potentiel	98
VII. 3. Influence de l'attaque acide	100
VII. 4. Influence de la température	101
VII. 5. Oxydation anodique	103
VII. 5. 1. Influence du courant	103
VII. 5. 2. Influence du potentiel	106
VII. 6. Réduction électrochimique	106
VII. 6. 1. Réduction en mode galvanostatique	106
VII. 6. 2. Réduction en mode potentiostatique.....	108
VII. 7. Discussion	108
VII. 8. Conclusions	109
CHAPITRE VIII : Oxydation du concentré de chalcopirite dans une cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions	110
VIII. 1. Prévion des réactions pouvant avoir lieu dans le compartiment anodique lors de l'utilisation d'une cellule à membrane échangeuse d'ions	110
VIII. 2. Les parts des réactions chimiques et électrochimiques au cours de la dissolution du concentré de chalcopirite	112
VIII. 3. Oxydation du concentré en mode galvanostatique	114
VIII. 4. Influence du potentiel de l'amenée du courant	119
VIII. 5. Mécanisme de l'oxydation	122
VIII. 6. Discussion	123
VIII. 7. Conclusions	126
CHAPITRE IX : Conclusions générale et perspectives	127
REFERENCES	129
BIBLIOGRAPHIE	140
ANNEXES	142

LISTE DES FIGURES

Figure	I. 1	: La production minière et de la consommation de cuivre en échelle mondiale	10
Figure	I. 2	: Bilan mondial par zone géopolitique en 1992	10
Figure	I. 3	: Évolution du prix du cuivre entre 1980 et 1992	12
Figure	I. 4	: Transformation en demi-produits livrés aux diverses industries	13
Figure	I. 5	: Systèmes modernes de traitement pyrométallurgique du cuivre.....	15
Figure	I. 6	: Schéma du circuit principal de production du cuivre par voie humide	16
Figure	II. 1	: Diagrammes Eh - pH pour le système S - H ₂ O et le système Cu - Fe - S - O - H	20
Figure	II. 2	: Traitement électrochimique de la chalcopirite.....	22
Figure	II. 3	: Mécanisme de la conversion galvanique de la chalcopirite par le fer et le cuivre	25
Figure	II. 4	: Traitement électrochimique de la chalcosine	27
Figure	II. 5	: Traitement électrochimique de la pyrite	30
Figure	II. 6	: Traitement électrochimique de la covelline	30
Figure	II. 7	: Lixiviation chimique de la chalcopirite	32
Figure	II. 8	: Illustration schématique de la lixiviation de CuFeS ₂ avec FeCl ₃	34
Figure	III. 1	: Représentation schématique de la pastille utilisée	47
Figure	III. 2	: Dispositif expérimental	48
Figure	III. 3	: Cellule spéciale destinée aux mesures 'in - situ'	49
Figure	III. 4	: Dispositif expérimental comprenant le réacteur 'E3P'	50
Figure	III. 5	: Le régime hydrodynamique du réacteur 'E3P'	51
Figure	III. 6	: Cellule électrochimique à diaphragme poreux	52
Figure	III. 7	: Cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions	53
Figure	III. 8	: Appareillage de mesures électriques	54
Figure	IV. 1	: Aspects morphologiques et analyse qualitative du minerais de chalcopirite	57
Figure	IV. 2	: Aspects morphologiques et analyse qualitative du concentré de chalcopirite	58
Figure	IV. 3	: Aspects morphologiques du minerais de chalcopirite obtenus par le microscope optique	59
Figure	IV. 4	: Diffractogrammes X des échantillons	61
Figure	IV. 5	: Distribution granulométrique du concentré de chalcopirite	61
Figure	V. 1	: Voltamogrammes cycliques obtenus avec une pastille de chalcopirite	64
Figure	V. 2	: Cinétique de formation des germes au cours de l'oxydation de CuFeS ₂ à 0,9 V vers ECS.....	66
Figure	V. 3	: Aspects morphologiques obtenus au microscope optique au cours de la polarisation cathodique de la chalcopirite.....	67
Figure	V. 4	: Effet du type de réduction électrochimique sur la morphologie de la surface de CuFeS ₂	68
Figure	V. 5	: Décomposition des voltamogrammes en courbes élémentaires.....	69

Figure V. 6	: Influence de la vitesse de balayage sur l'allure des voltampérogrammes cycliques	70
Figure V. 7	: Influence du potentiel E_f sur l'allure des voltamogrammes cycliques	71
Figure V. 8	: Aspects morphologiques obtenus par microscope optique au cours du balayage du potentiel de -0,6 à 1 V vers ECS.....	73
Figure V. 9	: Aspects morphologiques obtenus par microscope optique au cours du balayage du potentiel de 1 à -0,6 V vers ECS	74
Figure V. 10	: Les spectres Raman des composés purs.....	76
Figure V. 11	: Les spectres Raman ' <i>in-situ</i> '	76
Figure V. 12	: Spectres Raman ' <i>in - situ</i> ' obtenus en mode potentiostatique	77
Figure V. 13	: L'évolution des phases en fonction du potentiel appliqué, détectées par DRX	78
Figure V. 14	: Mécanisme de l'oxydation de Cu_2S	79
Figure V. 15	: Voltampérogrammes cycliques obtenus avec une pastille de pyrite.....	81
Figure V. 16	: Les spectres Raman obtenus ' <i>in-situ</i> ' en fonction du potentiel avec une pastille de pyrite	82
Figure V. 17	: Voltamogramme cyclique obtenu avec une pastille de pyrite	83
Figure V. 18	: Courbe I - E obtenue après 15 h d'oxydation à 0,9 V vers ECS.....	83
Figure VI. 1	: Lixiviation chimique du minerai	86
Figure VI. 2	: Extraction de Cu et de Fe en fonction du courant et du temps.....	87
Figure VI. 3	: Aspects morphologiques obtenus par MEB après 72 h d'oxydation avec 4 A	89
Figure VI. 4	: Évolution du potentiel de l'amenée du courant en fonction du temps et du courant	90
Figure VI. 5	: Extraction de Cu et de Fe en fonction du courant et du temps.....	91
Figure VI. 6	: Aspects morphologiques obtenus par MEB après 72 h de réduction avec 4 A	92
Figure VI. 7	: Évolution du courant en fonction du temps et du potentiel	94
Figure VI. 8	: Extraction de Cu et de Fe en fonction du temps et du potentiel	94
Figure VI. 9	: Présentation schématique des particules ayant perdu le contact électrique	95
Figure VII. 1	: Comparaison entre les voltamogrammes obtenus avec (a) une électrode massive et (b) avec une pulpe agitée de concentré de chalcopirite.....	99
Figure VII. 2	: L'influence des ions dissous sur l'allure des courbes intensité - potentiel	100
Figure VII. 3	: Dissolution chimique du concentré : (a) en mmole; (b) en pourcentage.....	101
Figure VII. 4	: Évolution du courant anodique en fonction du temps pour différentes températures.....	102
Figure VII. 5	: Diagramme d'Arrhénius	102
Figure VII. 6	: Influence de la température sur le taux d'extraction chimique et électrochimique du cuivre et du fer	102
Figure VII. 7	: Sélectivité de dissolution	103
Figure VII. 8	: Évolution du potentiel en fonction du temps à des différents courants	104
Figure VII. 9	: Oxydation en courant constant : (a) extraction de Cu et de Fe; (b) sélectivité	104
Figure VII. 10	: Courbes potentiel - temps.....	105
Figure VII. 11	: Oxydation en potentiel constant : (a) courbes I - t; (b) extraction de Cu et de Fe	106

Figure VII. 12	: Protocole expérimental employé durant la réduction du concentré en mode galvanostatique et potentiostatique	107
Figure VII. 13	: Réduction en mode galvanostatique : (a) Courbes E - t; (b) le taux de la réduction de CuFeS_2 en fonction de courant	107
Figure VII. 14	: Réduction en mode potentiostatique : (a) Courbes E - t; (b) le taux de la réduction de CuFeS_2 en fonction de courant	108
Figure VIII. 1	: Courbes I - t obtenues avec le concentré brut, le concentré prétraité et le filtrat de lixiviation acide	113
Figure VIII. 2	: Dispositif expérimental utilisé pour étudier l'effet des ions dissous	113
Figure VIII. 3	: Résultats obtenus à l'aide du dispositif de la figure VIII. 2	114
Figure VIII. 4	: Courbes E - t pour différents courants	115
Figure VIII. 5	: Évolution de V_s et de V_e	116
Figure VIII. 6	: Aspects morphologiques (MEB) des particules de chalcopirite et de pyrite après 72 h d'oxydation à 200 mA	117
Figure VIII. 7	: Évolution du potentiel et de la charge de passivation en fonction du temps ..	118
Figure VIII. 8	: Évolution du taux d'extraction du cuivre et du rendement faradique en fonction du courant	119
Figure VIII. 9	: Évolution de I_t en fonction du courant	120
Figure VIII. 10	: Courbes potentiel - temps pour différentes densités de la pulpe	120
Figure VIII. 11	: Évolution du taux d'extraction du cuivre en fonction de la densité de pulpe au moment de la passivation	121
Figure VIII. 12	: Courbes courant - temps pour différents potentiels	121
Figure VIII. 13	: Évolution du taux d'extraction du cuivre en fonction du temps pour différents potentiels de l'amenée du courant	122
Figure VIII. 14	: Schéma proposé pour le traitement des concentrés de chalcopirite	125

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1	: Classification et localisation des gisements de cuivre	8
Tableau I. 2	: Les principaux types de minerais et de minéraux de cuivre	9
Tableau I. 3	: Taux de recyclage du cuivre dans le monde et en France pour la période 1980 - 1992	9
Tableau I. 4	: Production du cuivre par zone géopolitique et par pays en 1991 et 1992	11
Tableau I. 5	: Les types de grillage utilisés en pyrométallurgie	13
Tableau II. 1	: Les propriétés de quelques minéraux sulfurés	19
Tableau II. 2	: Les phases non-stoechiométriques formées au cours de l'oxydation de Cu_2S	28
Tableau II. 3	: Énergies d'activations proposées par différents chercheurs	34
Tableau II. 4	: Tableau récapitulatif sur les étapes utilisées par les procédés hydrométallurgiques les plus connus	37
Tableau II. 5	: Les courants limites au cours de l'oxydation ménagée de $CuFeS_2$	44
Tableau III. 1	: Dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette étude.....	46
Tableau IV. 1	: Analyse élémentaire qualitative des échantillons	56
Tableau IV. 2	: Composition chimique et minéralogique des échantillons	60
Tableau IV. 3	: Répartition de Cu et de Fe dans les phases du minerai et du concentré	60
Tableau V. 1	: La charge passée en mode potentiostatique	76
Tableau V. 2	: Pourcentage molaire et le rapport Cu/S pour différent potentiels	77
Tableau V. 3	: Données cristallographiques sur les phases détectées par DRX	78
Tableau VI. 1	: Taux d'extraction de Cu et de Fe en fonction de courant après 72 h d'électrolyse	87
Tableau VI. 2	: Valeurs de sélectivité obtenues au cours de l'oxydation anodique du minerai	88
Tableau VI. 3	: Valeurs de sélectivité obtenues au cours de réduction cathodique du minerai	91
Tableau VII. 1	: Résultats obtenus après 24 h d'oxydation du concentré de chalcopirite en mode galvanostatique	105
Tableau VIII. 1	: Résultats obtenus après 72 h d'oxydation en mode galvanostatique	116
Tableau VIII. 2	: Nombre d'électrons échangés par mole de $CuFeS_2$ dissoute	116

LISTE DES ANNEXES

Annexe II. 1	: Schéma des procédés USBM et CYMET	142
Annexe II. 2	: Schéma des procédés Duval et MINTEC.....	143
Annexe II. 3	: Schéma des procédés CANMET et MINEMET	144
Annexe II. 4	: Schéma des procédés GCM et DEXTEC.....	145
Annexe II. 5	: Schéma du procédé CUPREX	146
Annexe II. 6	: Schéma du procédé BHAS	147

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o o o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur LACOSTE Germain, Professeur, INPT/ENSIGC Toulouse,
Monsieur BESSIERE Jacques, Professeur, CNRS Villers les Nancy,
Monsieur GHALI Edouard, Professeur, Université de Laval (Canada),
Monsieur SCHIFFRIN David, Professeur, Université de Liverpool
(Grande Bretagne).**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur IVANAJ Silvester

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**" Rôle de l'électrochimie au cours de la dissolution sélective
du minerai et/ou du concentré de chalcopirite "**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GEOSCIENCES "**

Fait à Vandoeuvre le, **19 Juin 1995**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE
FORET-DE-HA
BOITE POSTALE
F - 5 4 5 0
VANDŒUVRE CEI

РЕЗЮМЕ

Современные схемы переработки халькопиритсодержащих руд и концентратов сопровождаются выбросом в атмосферу серы в форме SO_2 , который имеет негативные последствия для окружающей среды. Вследствие ужесточения норм ПДК и давления общественного мнения, проводятся многочисленные исследования для нахождения альтернативных способов переработки, способных формировать в виде конечного продукта окисления элементарную серу. В этом контексте, данное исследование заключается в селективном электрохимическом растворении халькопирита из руд и концентратов. Для этой цели были исследованы различные типы реакторов, в частности реактор "ЕЗР" с гранулированной постелью, камера с пористой диафрагмой и ячейка с ионообменной мембраной. Для физико-химической характеристики исходных объектов и продуктов химических и/или электрохимических реакций использовались следующие методы исследования: рентгено-структурный анализ, сканирующий электронный микроскоп, оптическая микроскопия, спектроскопия Раман, химический анализ и т.д.

Окисление руды в реакторе "ЕЗР" сопровождается преимущественным растворением других соединений железа по сравнению с халькопиритом, в то время как, восстановление способствует растворению железа в халькопирите. Однако, в обоих случаях, кинетика процессов является медленной, а выход по току - незначительным. Использование камеры с пористой диафрагмой существенно не улучшает результаты. Наилучшие результаты получены с использованием электрохимической ячейки с ионообменной мембраной. Показано, что растворение халькопирита протекает в основном за счет ионов трехвалентного железа и двухвалентной меди, которые генерируются "in situ" электрохимически. Степень выщелачивания меди достигает 98 %. В оптимальных условиях выход по току близок к 100 %. Растворение халькопирита является селективным, а основное количество серы получается в виде элементарной.

Përmbledhje

Trajtimi i sotëm i mineraleve dhe i koncentreve të kalkopiritit çon në prodhimin e SO_2 . Hedhja e pjesëshme ose complete e tij në atmosferë shkakton ndotjen serioze të mjedisit. Për arsye të normave të reja të mjedisit dhe të presionit të opinionit publik gjithnjë në rritje, një numër i madh studimesh po ndërmerren me qëllim që të gjëndet një metodë e re që të çojë në marrjen e squfurit në trajtë elementare. Në këtë kuadër, ky studim trajton tretjen selektive elektrokimike të kalkopiritit të mineraleve dhe koncentreve të tij. Për këtë qëllim janë kryer eksperimente me tipe të ndryshëm reaktorësh dhe në mënyrë të veçantë me një reaktor me elektrodë të granular "E3P", me një celulë me diafragëm poroze dhe me një celulë me membranë jonokëmbyese. Për të analizuar kampionet fillestare, produktet e reaksioneve kimike dhe elektrokimike janë përdorur teknika të analizës kimiko-fizike si psh : analiza difraktometrike me rreze X, mikroskopia elektronike me fshesim, mikroskopia optike, spektroskopia Raman, analiza kimike, etj.

Oksidimi i mineralit duke përdorur reaktorin "E3P" lejon tretjen më me përparësi të komponimeve të tjera të hekurit se sa të kalkopiritit, ndërsa reduktimi favorizon më shumë tretjen e hekurit të kalkopiritit. Megjithatë, në të dy rastet, kinetika është e ngadalëshme dhe rendimenti faradik është i ulët. Përdorimi i celulës me diafragëm poroze nuk përmirëson në mënyrë të ndjeshme rezultatet e oksidimit. Rezultatet më të mira janë arritur duke përdorur celulën elektrokimike me membranë jonokëmbyese. Është treguar që tretja e kalkopiritit realizohet kryesisht nëpërmjet joneve të hekurit trevalent dhe të bakrit dyvalent të prodhuar elektrokimikisht "in situ". Është arritur një shkallë ekstraktimi e bakrit deri në 98 %. Në kushtet optimale rendimenti faradik është afro 100%. Kalkopiriti është tretur në mënyrë selektive dhe shumica e squfurit është marrë në trajtë elementare.

Résumé

Les schémas actuels de traitement des minerais et des concentrés de chalcopirite aboutissent à la formation du SO₂ dont le rejet partiel ou complet dans l'atmosphère pose des problèmes pour l'environnement. Suite aux nouvelles réglementations sur l'environnement et à la pression de l'opinion publique, de nombreuses recherches se poursuivent afin de trouver d'autres alternatives qui auraient l'avantage de produire le soufre élémentaire. Dans ce contexte, cette étude porte sur la dissolution électrochimique sélective de la chalcopirite à partir d'un minerai et d'un concentré de flottation. Différents types de réacteurs électrochimiques et notamment un réacteur à lit granulaire 'E3P', une cellule à diaphragme poreux et une cellule à membrane échangeuse d'ions ont été testés. Des techniques de caractérisation physico-chimique telles que la DRX, le MEB, la Microscopie Optique, la Spectroscopie Raman, l'Analyse chimique, etc., ont été utilisées pour caractériser les échantillons initiaux et les produits des réactions chimiques et/ou électrochimiques.

L'oxydation du minerai dans le réacteur 'E3P' permet une dissolution préférentielle du fer tandis que la réduction favorise la solubilisation du cuivre. Cependant, dans les deux cas, la cinétique est lente et le rendement faradique est faible. L'utilisation de la cellule à diaphragme poreux n'a pas sensiblement amélioré les résultats de la dissolution. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant la cellule électrochimique à membrane échangeuse d'ions. La dissolution de la chalcopirite est essentiellement réalisée par les ions ferriques et cuivriques générés électrochimiquement '*in-situ*'. Un taux d'extraction de cuivre atteignant 98 % a été obtenu. Dans les conditions optimales, les rendements faradiques sont proches de 100 %. La chalcopirite est dissoute sélectivement et la majorité du soufre est obtenue sous forme élémentaire.

MOTS - CLÉS

Chalcopirite, Dissolution sélective, E3P, Électrochimie, Membrane, Oxydation, Réduction, Raman.

Abstract

The actual processes used for the treatment of chalcopirite ores and concentrates lead to the formation of SO₂. Its partial or complete emission to the atmosphere causes many problems for the environment. Following the new environmental regulations and the public opinion pressure, a great number of research works are being carried out in order to find other alternatives leading to the production of sulfur in its elemental form. Within this context, the present study concerns the selective electrochemical dissolution of chalcopirite from a natural ore and a flottation concentrate. Different types of electrochemical reactors such as a '3PE' granular bed one, a diaphragm cell and an ion exchange membrane cell have been tested. Physico - chemical characterization techniques such as XRD, SEM, Optical Microscopy, Raman Spectroscopy, Chemical analysis, etc., have been used to characterize the initial samples and the products of chemical and/or electrochemical reactions.

The oxidation of chalcopirite ore by using the '3PE' reactor permits preferential dissolution of iron whereas its reduction favors the solubilization of copper. However, in both cases, the kinetics was slow and the current efficiency was low. Using the diaphragm cell does not improve appreciably the dissolution's results. The best results have been obtained using the ion exchange membrane cell. It has been demonstrated that the chalcopirite dissolution is essentially performed by the '*in - situ*' electrogenerated ferric and cupric ions. A copper dissolution extent of up to 98 % has been obtained. In optimal conditions, the current efficiency was close to 100 %. The chalcopirite was dissolved selectively and the majority of sulfur was obtained in its elemental form.