

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT M.M



PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Comparaison entre
différentes méthodes
de traitement du minerai
de cuivre de CAVALLO.

Proposé par :

C. MAZANEK

Etudié par :

M. MEKARZIA

Dirigé par :

C. MAZANEK

PROMOTION : Janvier 1986 .

Je remercie vivement Mr C.MAZANEK mon promoteur , Mr SAADA chef du département Mines et métallurgie , et tous les enseignants qui ont contribué à ma formation .

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mme DERRICHE chef du département de génie chimique et à son adjoint ; ainsi qu' à tous ceux qui m'ont de près ou de loin , aidé dans mon travail .

Je remercie également mon frère Mokhtar et sa petite famille , pour leur aide inestimable .

سكارزة .

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

--- SOMMAIRE ---

PARTIE THEORIQUE :

- Introduction	Page 1 .
CHAPITRE 1 : La flottation	" " 4 .
- Flottation des minerais de cuivre oxydés	" " 7 .
CHAPITRE 2 : Le grillage	" " 12 .
- Principe du grillage des minerais de cuivre	" " 14 .
CHAPITRE 3 : La lixiviation	" " 25 .
- Paramètres de la lixiviation	" " 28 .
- Lixiviation sulfurique	" " 34 .
- Autres lixiviations	" " 36 .
- La purification	" " 39 .
- Récupération du métal	" " 44 .
CHAPITRE 4 : Pyrometallurgie du cuivre	" " .
CHAPITRE 5 : Analyse de la thèse: "Traitement hydrometallurgique du minerai de cuivre de CAVALLO ."	Page 47 .
CHAPITRE 6 : Analyse de la thèse: "Essai de réduction directe sur le minerai de cuivre oxydé."	Page 54 .
CHAPITRE 7 : PARTIE EXPERIMENTALE	
- Introduction	" " 59 .
- Traitement du minerai de Oued-Kebir	" " 61 .
- Résultats de la classification	" " 65 .
- Résultats du grillage	" " 68 .
- Résultats de la lixiviation	" " 75 .
- Minerai de CAVALLO (oxydé)	" " 79 .
- Résultats de la classification	" " 80 .
- Résultats de la lixiviation	" " 83 .
- CONCLUSION GENERALE	" " 84 .

INTRODUCTION /

La teneur totale de l'écorce terrestre en cuivre est relativement petite. Dans la nature on trouve le cuivre à l'état natif, plus souvent que les autres métaux. C'est son existence à cet état, ainsi que la facilité de son usinage qui déterminèrent son utilisation par l'homme avant tout autre métal.

Actuellement l'extraction du cuivre, selon la nature des constituants, se fait à partir des minerais, des résidus de minerais et aussi par la récupération des ferrailles de cuivre.

Les minerais sont subdivisés en minerais d'oxydes et en minerais sulfurés; ce sont ces derniers qui sont les plus importants puisqu'ils fournissent environ 80% du cuivre produit.

Les principaux minéraux entrants dans la composition des minerais de cuivre sont:- La Chalcosine Cu_2S , la chalcopyrite (ou la pyrite de cuivre) $CuFeS_2$, et la Malachite $(CuOH)_2CO_3$.

En général les minerais de cuivre renferment beaucoup de roches stériles, de sorte qu'une extraction directe du cuivre n'est pas avantageuse. Aussi dans la métallurgie du cuivre, un rôle important revient à l'enrichissement du minerai, ce qui permet d'exploiter des minerais pauvres.

Grace à ses bonnes propriétés de conductibilité thermique et électrique, à son aptitude à la fonderie, à sa haute résistance à la rupture et à sa bonne tenue chimique, le cuivre trouve de nombreuses applications techniques. On utilise aussi largement les alliages de cuivre dans la construction mécanique, en électrotechnique et dans divers autres branches d'industrie.

Position géographique du gisement de Cavallo /

Le gisement de Bou-Soufa est situé à 2Km de la mer à vol d'oiseau, au centre du massif de Cavallo qui a une superficie de 30 Km² environ, dans la wilaya de Djidjel.

Le gisement est relié au village de Cavallo par des pistes de 6 à 7 Kms. Il se trouve à l'est de Djidjel dont il est distant de 20 Km, et à l'ouest de Bédjaïa (à 76 Km).

Formation géologique /

La carte géologique de la région de Cavallo, nous montre dans le pourtour, rarement au bord de la mer, des intrusions périphériques formées de microgranodiorites quartzi-férese, parfois microdiorite, parfois des roches très altérées à aspect semblable.

Au sud du village de Cavallo et le long de la vallée de l'oued-El-Kebir on a la formation de Bou-Soufa.

En bordure de la mer, au sud ouest, et au centre de la formation de Bou-Soufa, on a la formation de Port-Maria, formée par des roches andésitiques basiques avec un caractère très proche des basaltes, des roches andésitiques avec les amphiboles et la calcédoine et des roches andésitiques avec biotites et amphiboles.

La zone éruptive de Cavallo s'intègre dans le volcanisme côtier qui est situé dans des espaces assez réduits le long du littoral de la méditerranée de l'Afrique du nord.

Etude minéralogique de Bou-Soufa :

La paragenèse comprend les minéraux suivants dans l'ordre :

Barytine - Pyrite, Marcassite, Bornite, Blend, Chalcopryrite, Cubanite, Enargite, amantinite - Chalcopryrite - Chalcosine - Plombs antimoniés, Bournonite, zinkérite - Néodigénite, Bornite - Sidérose - Pyrite, Quartz, Or - Néodigénite - Chalcosine - Covelline - Cuivre natif - Cuprite - Tenorite - Orpichite, Azurite, Limonite, Goethite.

Le caractère dominant du gisement est la présence cuivre natif et surtout de la cuprite; la malachite est abondante.

CHAPITRE PREMIER

LA FLOTTATION

CHAPITRE PREMIER: -LA FLOTTATION-;

La flottation est l'un des aspects industriels de la tension-activité. C'est un procédé de séparation de particules solides finement divisées, les unes des autres. ON l'utilise surtout pour la concentration des minerais pauvres.

A une boue de minerai finement pulvérisés, on ajoute une substance dite "collecteur" capable de s'adsorber sur le composé métallique et de le rendre hydrophobe en augmentant l' angle de contact du solide avec le liquide.

Lorsqu'on injecte de l' air au sein de la boue dans un appareil de flottation, les particules rendues hydrofuges par additoin de collecteurs appropriés se collent aux bulles et montent à la surface où elles sont immobilisées par une écume. La gangue dépose au fond de l'appareil.

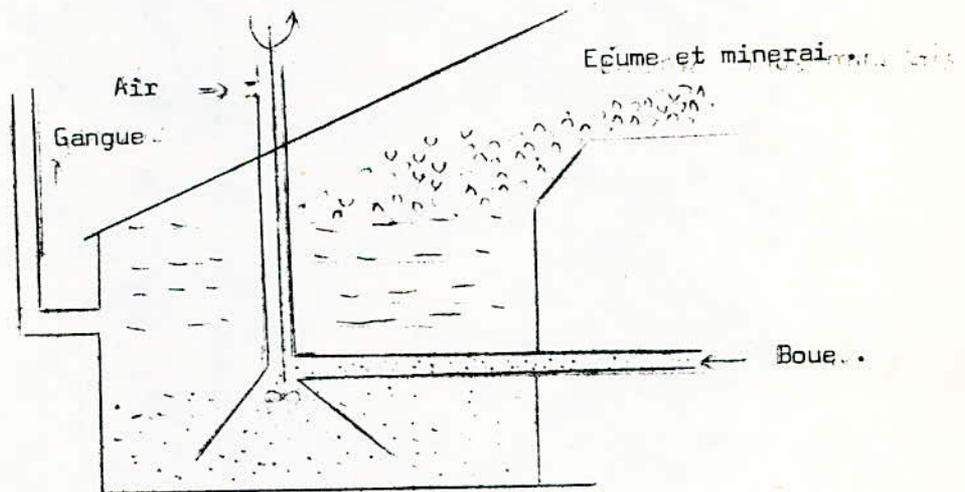


Schéma de l'appareil de flottation

Le mécanisme de la collection /

Le mécanisme de la collection des minerais est sans doute le problème central de la théorie de la flottation. Il fait l'objet de nombreuses recherches durant ces dernières années.

En cherchant à établir pourquoi les particules solides s'accrochent aux bulles d'air, BAINS a suggéré que les phénomènes électrostatiques générés lors des frottements par agitation étaient la cause principale du mécanisme.

Des points de vue plus modernes ont été introduits et les premières hypothèses furent abandonnées. IRVING LANGMUIR suggéra que les substances collecteurs formaient des couches monomoléculaires à la surface des particules solides. Ainsi le procédé par lequel le collecteur est fixé par le minerai fut appelé "ADSORPTION".

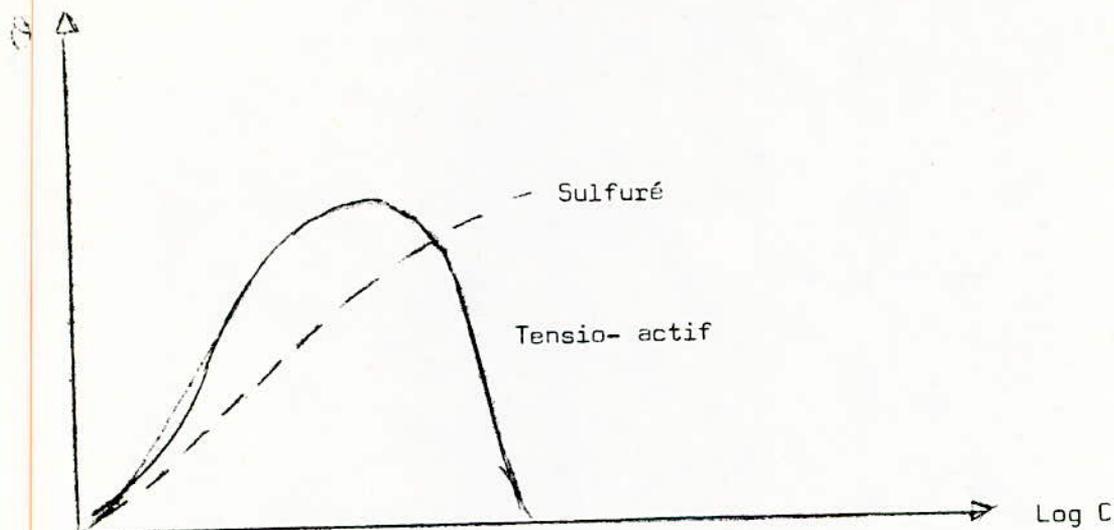
TAGGART et ses collaborateurs ont montré également l'existence d'un mécanisme d'échange d'ions entre les particules de minerais en suspension dans l'eau et la substance "collecteur" à l'état ionique dans la solution.

Il est important de savoir choisir non seulement la substance collecteur, mais aussi la concentration, car une forte teneur en collecteur tensio-actif rend la surface à nouveau hydrophyle.

La flottation est surtout utilisée pour la séparation des minerais sulfurés et pour la séparation de l'or.

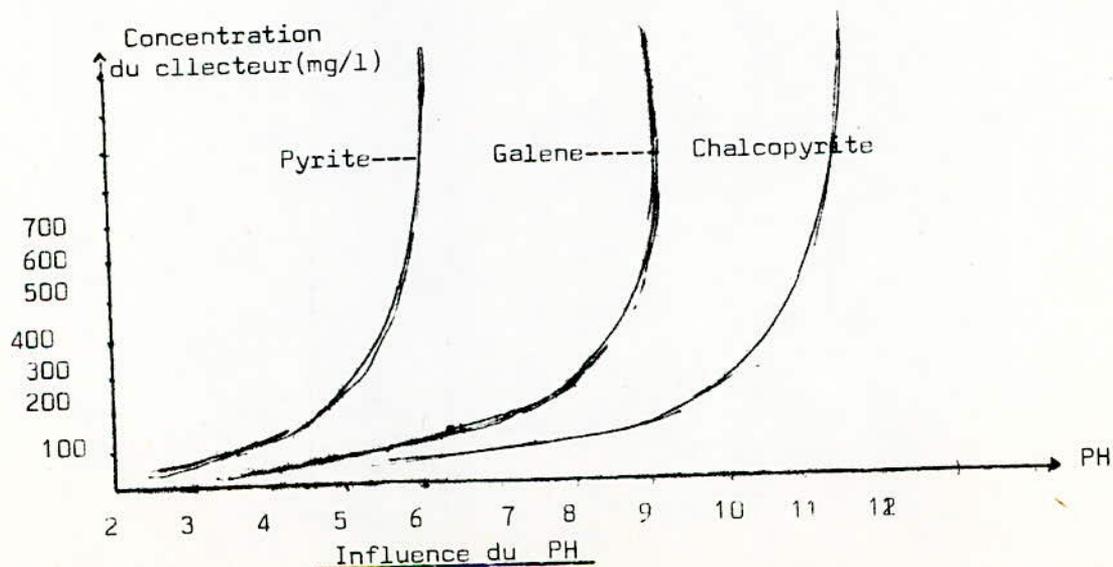
Action de l'angle de contact /

La figure suivante montre la variation de l'angle de contact en fonction de la concentration du collecteur; dans le cas des collecteurs tensio-actifs et sulfurés.



- Lorsque le minerai contient plusieurs constituants utiles, il est parfois possible de les faire flotter l'un après l'autre en modifiant les conditions. Dans certains cas ce flottage s'obtient en jouant sur le PH de la solution en ajoutant un acide ou une base. Dans d'autres cas, on ajoute un agent modifiant spécifique: un déprimant. Par exemple l'addition des ions CN^- laisse flotter le PbS mais non FeS et ZnS .

- La plupart des agents tensio-actifs collecteurs agissent aussi comme moussants. On utilise aussi, l'huile de pin, le terpinéol, les crésols et les Alcool à 5-8 carbones comme moussants.



Flottation des des minerais oxydés de cuivre /

Les minéraux oxydés de cuivre les plus fréquents , sont l'Azurite et la Malachite; ce sont des minéraux basiques carbonatés. On trouve aussi des minéraux oxydés de cuivre sous forme de silicates comme la Chrysocolle, ou la diopside qui est relativement plus rare. Dans certaines régions arides, on trouve divers sulfates et des sels de cuivre solubles dans l'eau. Les constituants de la gangue sont généralement le quartz et l'argile; d'autres silicates renferment fréquemment des ions d'oxydes hydratés. La quantité de limonite ou d'Hématite peut atteindre des proportions substantielles. Dans certaines autres régions on trouve aussi des minerais de cuivre avec une gangue calcitique ou dolomitique. Les minerais oxydés cuivre-uranium sont exceptionnels comme ceux du Plateau du Colorado. Et en général ce type d'oxydes de cuivre n'est pas économiquement exploitable .

Les problèmes présentés par le traitement des minerais oxydés peuvent être classés selon le type de gangue : Siliceuse, carbonatée, argileuse ou ferrugineuse.

Cinq méthodes en général, ont été proposées pour le traitement des différents minerais oxydés de cuivre :

- 1- Sulfurer les minéraux oxydés , puis appliquer la flottation comme si c'étaient des minéraux sulfurés.
- 2- Utiliser les acides carboxyliques comme collecteurs.
- 3- Utiliser les collecteurs sulfuriques.
- 4- Utiliser les longues chaînes primaires d'amines et les alcali-sulfures pour l'activation, puis flotter sélectivement les minéraux métalliques.
- 5- Dissoudre les métaux principaux, après leurs précipitations comme des métaux libres , ou composés insolubles.

1-La méthode de sulfuration /

C'est la plus vieille méthode . Dans le cas du cuivre la sulfuration et son degré, ne semble pas avoir été bien

étudiés. Avec les carbonates de cuivre, il est possible que les mauvais résultats soient dus soit à un défaut dans la distribution des atomes entre la sous-couche et la couche, soit au caractère microcristallin de la sous-couche, soit au changement du PH dans le sens croissant d'alcalinité, soit à plusieurs de ses facteurs pris ensemble.

Les recherches sur la sulfuration des oxydes sont probablement meilleurs; le traitement de la chrysocolle est moins performant que le traitement de l'azurite et de la malachite.

Les chercheurs russes ont proposé de sulfurer les carbonates de cuivre et de zinc, en chauffant le minerai sec avec le soufre ou l'hydrogène sulfuré à la température de 250-300°C à 400°C. Ils ont aussi trouvé qu'il est possible de sulfurer la Smithsonite sous forme de pulpe, à une température modérée de 50°C à 60°C. Dans les deux cas c'est suivi par une flottation avec les collecteurs conventionnels.

2- La méthode de l'acide carboxylique /

Cette méthode est applicable avec succès si la gangue est siliceuse ou argileuse. Mais elle donne de mauvais résultats avec une gangue carbonatée. La marge d'application est limitée si la gangue est hautement ferrugineuse. Le processus convient pour les carbonates et les oxydes de cuivre, mais est impropre pour la chrysocolle.

Le problème n'est tant de faire flotter le minéral désiré, que de prévenir et d'empêcher la flottation de la gangue. Puisque le quartz pur ne flotte pas avec les collecteurs carboxyliques, que les silicates ne sont flottables que s'il arrive à leurs surfaces suffisamment de métal-ions métalliques capables de former des carboxylates insolubles - ce serait suffisant pour déprimer la gangue siliceuse, en vue de réduire la concentration des silicates qui activent les ions de Ca et Mg (les plus fréquents), ainsi que les ions ferreux de Zinc, de Plomb et de Cuivre.

Les précipitants, incluent les carbonates, les silicates, les metaphosphates et les pyrophosphates. Les agents complexants, incluent les alcali-cyanides, certains phosphates, l'ethylènediamine, les citrates tartrates et l'acide d'ethylènediamine tetracétique.

Comme exemple, on peut citer les travaux de l'union minière du Haut Katanga (ZAIRÈ) :- Les minéraux de cuivre oxydés sont variés ; ils consistent premièrement en Malachite à gangue siliceuse avec du Mg (Magnésium), ainsi que d'autres minéraux tels que la pseudo-malachite et la chrysocolle; d'autres minerais contiennent des minéraux hydratés d'oxyde de cobalt.

Au début, les minéraux de cuivre étaient collectés par l'acide oleique, mais à cause de son prix élevé, il a été remplacé par l'huile de palme hydrolysée qui est un acide palmétique mélangé avec un peu d'acide oleique et très peu de linoléique. Le (mélange) reactif est ainsi constitué de glucides et d'acides; mais n'étant pas aussi fluide que l'acide oleique seul, on l'utilise dans une pulpe chauffée à (90°f - 105°f). Les agents émulsionnants, nécessitent premièrement des cendres de soude et de l'eau; le total est dépendant de la dureté de l'eau et du minerai à traiter.

3- Méthode du collecteur sulfurique /

Les composés sulfuriques collectent les minéraux de Cuivre, de Zinc et de Plomb. En général le groupe hydraté a quatre atomes de Carbone ou plus. Parmi les collecteurs sulfuriques les plus importants, on a les xanthates, les dithiophosphates, les produits de réactions d'amines avec les pentasulfures phosphoreuses, les thio-carbonates, les mercaptobenzothiazoles, les dithiocarbonates, les mercaptans et les thiophenols.

Les alkyls xanthates, spécialement ceux qui ont quatre à six (4-6) atomes de carbone en chaîne, ensemble avec les benzyl-xanthates et les alkyls de mercaptans, sont de satisfaisants collecteurs

pour les minéraux carbonatés de cuivre et cela même si la gangue est carbonatée elle aussi. La quantité de collecteurs sulfuriques doit être grande pour les flottations standards usuelles, ainsi le processus manque d'attrait économique. Anderson a montré que les besoins en collecteurs peuvent être réduits considérablement en utilisant la propriété de l'attraction des carbonates de cuivre par un sel de plomb; mais cette méthode reste mauvaise en pratique.

4- Collecteurs variés /

L'étude de l'utilisation des collecteurs cationiques tels que les longues chaînes primaires d'amines pour la récupération des minéraux oxydés de cuivre n'a pas été très poussée. Les substituts de teintures d'alkyles ^{de} triphenylmethane ont été utilisés pour la flottation des silicates de de cuivre, de l'hydroxyquinoline de zinc et des carbonates de plomb. Parmi les multiples agents connus, utiles à la récupération des minéraux métalliques oxydés, on trouve les gaz éclairants, tels l'acétylène, les alcali-chromates et les fluosilicates éclairants; l'ion collecteur est capable de s'adsorber sur la surface des minéraux grâce à ses coordonnants dans un certain échelonnement convenable. Il se fixe à la surface sans tension avec la sous-couche.

5- Collection après précipitation /

Les minéraux oxydés ne diffèrent pas assez entre eux pour fournir un maximum d'opportunité pour leur séparation par flottation. Et les minéraux oxydés cuivre-plomb étant relativement réactifs, l'idée de convertir ces minéraux en métal ou en quelques autres formes flottables, est une voie de traitement par flottation pleine de promesses. Cette méthode a été testée et a donné des récupérations intéressantes, avec un coût assez élevé,

Ceci a empêché jusqu'à présent son utilisation à l'échelle industrielle.

CHAPITRE DEUXIÈME.

LE GRILLAGE

Le grillage/

C'est une opération qui consiste à soumettre le minerai à l'action oxydante de l'air à haute température, tout en jouant sur l'instabilité des sulfures. Les minerais sulfurés sont transformés en sulfates et en oxydes.

On distingue trois types de grillages:

A- Le grillage chlorurant/

Il est possible de transformer les sulfures en chlorures solubles, lors d'un grillage par l'air en excès en présence de chlorures alcalins ou alcalino-terreux.

Si on dépasse la température de 600°C, les chlorures formés peuvent être entraînés par les gaz chlorés du four.

A la température de 700°C, en présence d'un minerai oxydé ou complexe contenant du plomb, du cuivre, du zinc et des métaux précieux et additionné de NaCl et de Ca, on a 75 % de l'Argent (Ag) qui se volatilisent, et moins de 10 % de cuivre et de plomb. Entre 650°C et 1000°C, le plomb est vite volatilisé, suivi du cuivre, alors que le zinc se volatilise mal.

B- Le grillage sulfatant /

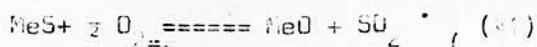
IL s'effectue à basse température, 500°C à 600°C en présence de très peu d'air pour que la concentration de SO₂ et de SO₃ dans les gaz soit élevée et facilite la sulfatation. La sulfatation n'est d'ailleurs jamais complète car les réactions entre sulfate et sulfure s'y opposent.

C- Le grillage oxydant/

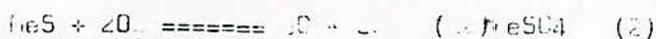
C'est le plus classique des grillage, il se fait à l'air, ou à l'air enrichi (jusqu'à 20 % à 50 %) en volume d'oxygène du volume total.

Avec le cuivre on obtient généralement CuO et Cu₂O en proportions variables avec la pression et la température.

Conditions pour le grillage oxydant et (sulfatant) :

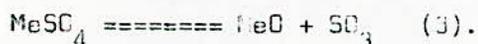


- Le processus est basé sur cette réaction.



- On peut obtenir aussi des sulfates.

- Au chauffage on peut avoir la décomposition du sulfate formé:



- L'équilibre de la réaction (3) est déterminé par la pression de SO₃ : $K_p = P_{SO_3}$. Si P_{SO_3} est la pression d'équilibre et P'_{SO_3} la pression du système, à un moment donné on aurait :

- 1- P'_{SO_3} est supérieur à P_{SO_3} : - formation de sulfates.
- 2- P'_{SO_3} est inférieur à P_{SO_3} : - dissociation du sulfate.
- 3- P'_{SO_3} est égal à P_{SO_3} : - l'équilibre établi.

Donc le grillage sulfatant est gouverné par la proportion de SO₃ dans le gaz du four.

Les différences de pression de dissociation des sulfates des différents métaux permettent la sélectivité de sulfatation des métaux.

Exemple: à 700°C on trouve en même temps du Cu₂O et ZnSO₄, et à 800°C on a CaSO₄ et du ZnO.

Principe du grillage des minerais de cuivre/

Les minerais de cuivre sont en général des sulfures de cuivre et de fer: Cu_2S , $CuFeS_2$, et Fes_2 ainsi que les complexes pouvant contenir de l'Arsenic (As) et de l'antimoine (Sb). De plus il y'a malgré les séparations sélectives, des sulfures de plomb, de zinc, de nickel, des métaux précieux etc... La gangue pourra contenir de la silice, des aluminates, de la baryte et des calcaires.

Le sulfure de cuivre est composé relativement stable; l'Hydrogène n'en enlève que lentement le soufre. Or lors du chauffage des mixtes fer-cuivre, il apparaît du cuivre; cela semble provenir de la décomposition pyrogénée du sulfure de fer, donnant du fer. L'action principale est celle de l'oxygène libre ou combiné,

Dés $300^{\circ}C$, le sulfure de cuivre se combine à l'oxygène pour former le sulfate Cu_2SO_4 . Celui ci peut être décomposé en $(SO_2 + 2CuO)$ ou bien être oxydé par un excès d'air $:(CuO + CuSO_4)$; le sulfate Cu_2SO_4 peut lui même réagir sur les sulfures voisins, l'action oxydante se portant sur le soufre et sur le métal.

L'oxyde Cu_2O , surtout à l'état naissant passe facilement grâce à l'air, à l'état d'oxyde CuO . Ces réactions s'accomplissent non seulement par l'oxygène libre, mais aussi et mieux par l'anhydride sulfurique, qui peut se former dans le milieu à cause du gaz sulfureux. Si la température dépasse $800^{\circ}C$, les oxydes de cuivre réagissent sur les sulfures de cuivre, et l'on peut obtenir du cuivre métallique.

La pyrite est décomposée vers $400^{\circ}C$, et le soufre s'enflamme immédiatement, laissant du sulfure de fer bivalent qui s'oxyde en donnant finalement, vers $600^{\circ}C$ des gaz sulfureux et sulfuriques

en faible quantité, ainsi que l'oxyde de fer trivalent. Ces réactions qui dégagent 1750 calories par gramme de pyrite font de ce sulfure un combustible capable de maintenir le four de grillage à une température optimum, à la condition toutefois qu'il soit en quantité suffisante dans le minerai et qu'il n'y ait pas trop de perte de chaleur, en particulier, pas trop d'air de grillage à échauffer: Le minerai ne devra donc pas être trop long à griller. Dans le cas contraire on mélange à l'air de grillage des fumées chaudes provenant des foyers auxiliaires à combustion ordinaires.

Les sulfures complexes ayant tendance à se scinder en leurs constituants, on les envisage comme si ces derniers étaient seuls.

On grille le sulfure de cuivre aussi facilement que le sulfure de fer mais il faut pousser la température au moins à 750°C (surtout en atmosphère sulfureuse) pour que le sulfate formé soit transformé en oxyde. En dessous de cette température, il pourra en rester dans les cendres. Les sulfures de plomb et de zinc, donneront encore plus facilement (à côté d'oxydes), leurs sulfates plus stables. Les composés As_2O_3 , Sb_2O_3 , et aussi les arsénates et les antimonates sont très fixes, qu'on ne pourra décomposer ensuite qu'après les avoir réduits.

Les gangues peuvent être gênantes; ce sont surtout les gangues basiques qui auront à intervenir réagissant sur l'atmosphère sulfureuse, et les carbonates, alcalino-terreux ou magnésiens, pourront se décomposer. La silice peut également réagir sur les oxydes métalliques naissants; mais en fait, aux températures pratiques du grillage, cette réaction ne peut prendre de l'importance qu'avec l'oxyde de plomb.

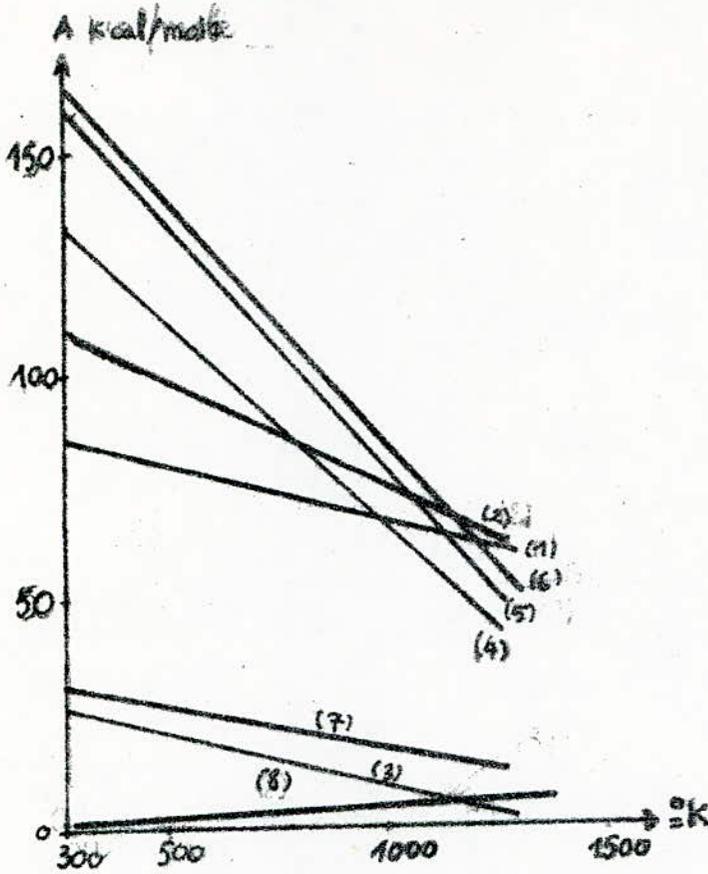


Fig 1 :

Réactions $\text{Cu}_2\text{S} - \text{O}_2$

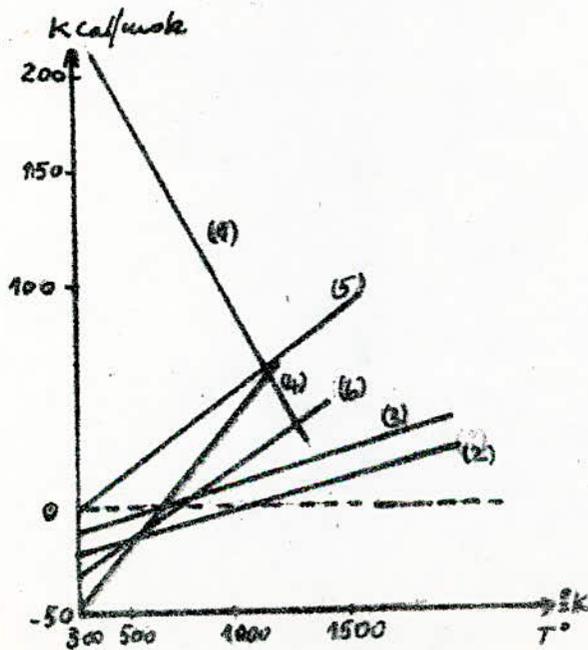
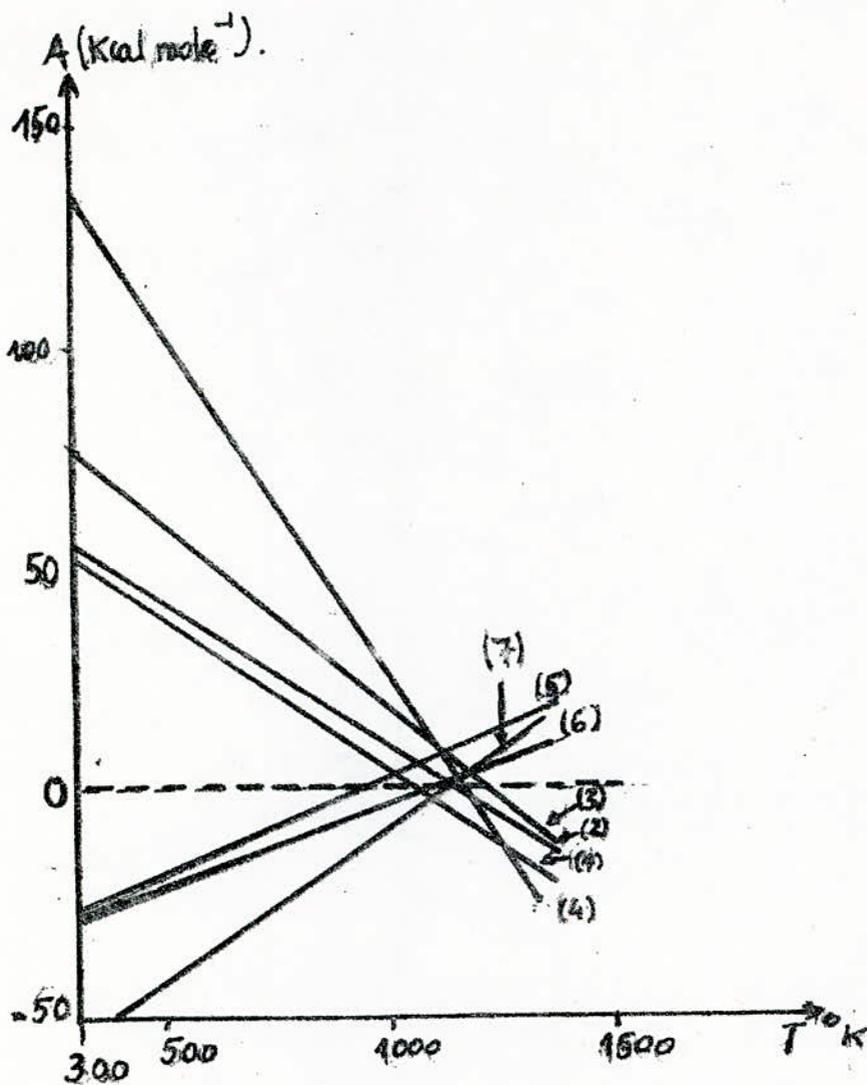


Fig 2 :

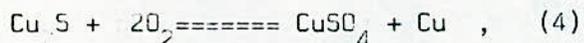
Réactions $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Produits d'oxydation}$
directes



Réactions entre les Produits d'oxydations de Cu_2S .

Fig 3 -

La réaction :

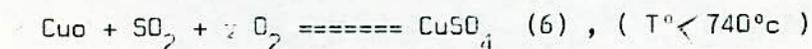


peut se produire , son affinité étant inférieure à celle de la réaction au dessus de 585°C environ , et à celle de la réaction (1) au dessus de 765°C ; mais le cuivre métallique s'oxyde immédiatement par l'O₂ en excès .

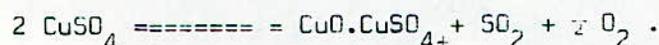
En un second stade , il peut y avoir formation de CuO.CuSO₄ selon la réaction:



Si la température dépasse 770°C , il peut y avoir la formation de CuSO₄ selon la réaction:



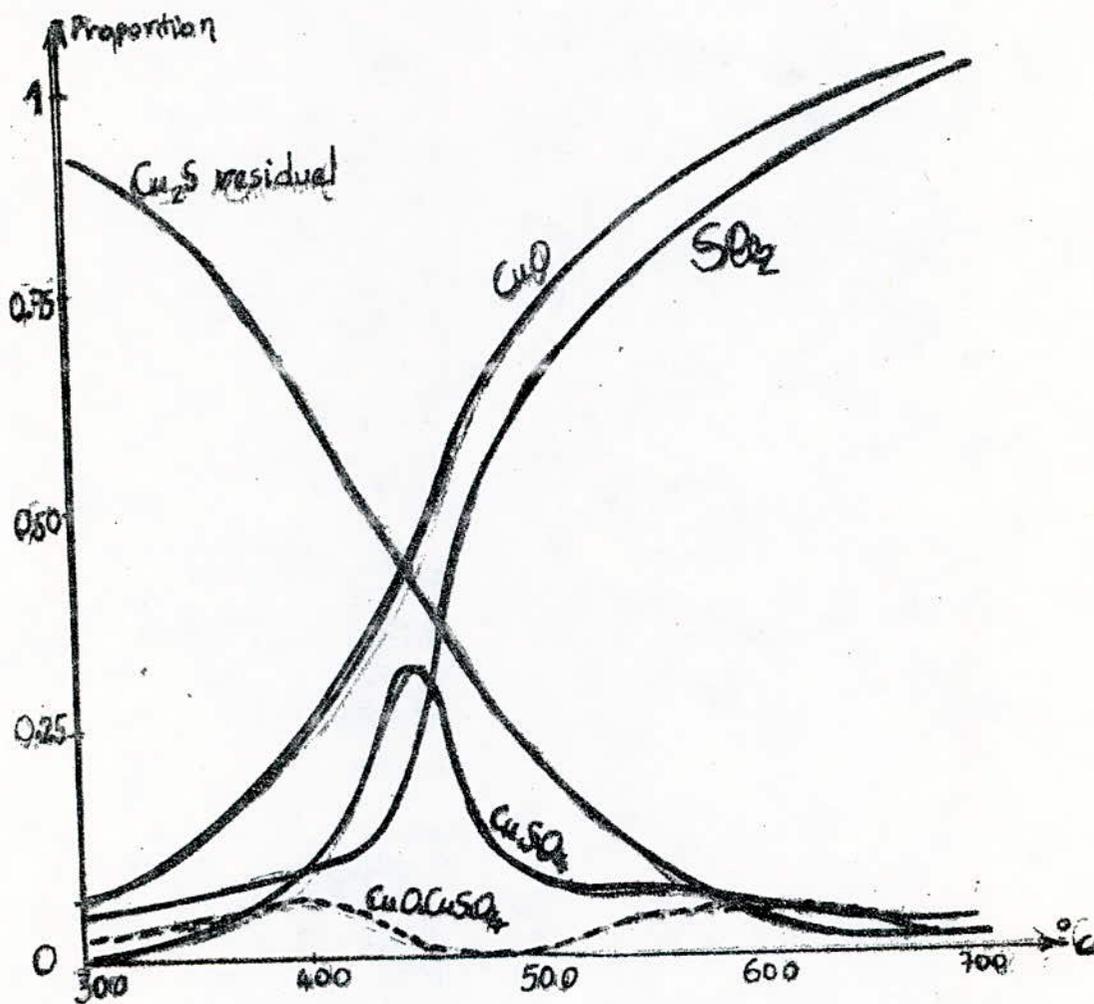
Le sulfate de cuivre formé peut se transformer en sulfate basique dès 710°C ; environ , par la réaction :



Les produits stables obtenus en fonction de la température:

- $T < 710^\circ\text{C}$: CuSO₄;
- $710^\circ\text{C} < T < 740^\circ\text{C}$: CuSO₄ et CuO.CuSO₄ ;
- $740^\circ\text{C} < T < 770^\circ\text{C}$: CuO.CuSO₄ et CuO ;
- $770^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$: CuO ;
- $T > 1000^\circ\text{C}$: Cu₂O ;

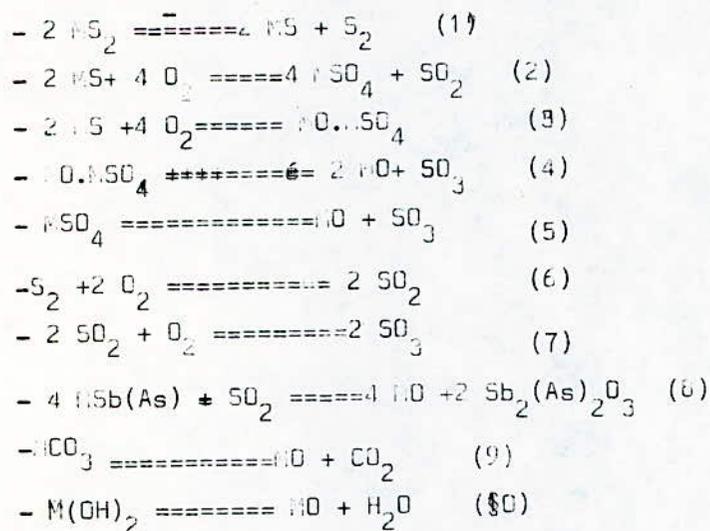
...\$...\$...\$...



Grillage de Cu_2S par l'air

- Fig 4 -

Reactions générales du grillage/



- Les réactions (2 , 3 , 7 et 9) sont exothermiques.

L'élimination totale de l'eau quand elle est adsorbée dans une matière poreuse ou contenue dans un mélange colloïdal, chevauche sur la dissociation des hydrates qui se produisent jusqu'à 550°C.

La dissociation des carbonates des sulfates a lieu entre 200°C et 700°C ; (ainsi que l'inflammation des sulfures).

Au dessus de 650°C on a surtout des sulfates.

Et pour une température supérieure à 750°C on a uniquement des oxydes.

L'élimination de l'anhydride carbonique des carbonates alcalino-terreux se termine ,et la réaction entre les oxydes métalliques et la gangue siliceuse commence au voisinage de 1000°C.

Entre 1000°C et 1300°C l'oxydation est extrêmement rapide et elle est complète dans certaines conditions appropriées; sinon les sulfures non attaqués fondent et forment des masses inertes par suite d'un frittage global du reste de la charge

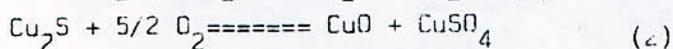
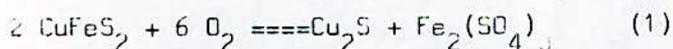
Grillage des sulfures mixtes de fer et de cuivre/

Les deux sulfures naturels

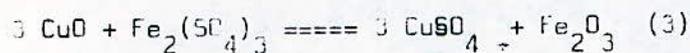
de cuivre et fer les plus importants sont: - la Chalcopryrite CuFeS_2
(ou $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}_2$), et la Bornite Cu_5FeS_4 .

Grillage de la Chalcopryrite:

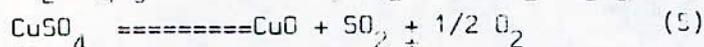
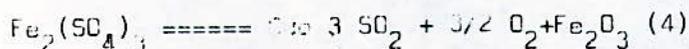
Pendant le grillage le fer est sulfaté préférentiellement
aux basses températures ; le maximum de formation de sulfate ferrique
se fait à 450°C.



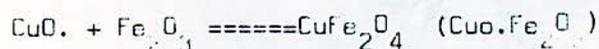
Entre 450°C et 600°C, il se forme de plus en plus de CuSO_4
au dépend du sulfate ferrique.



Au dessus de 600°C, on a la formation des oxydes par la
décomposition des sulfates ; le sulfate ferrique est celui qui
se décompose le plus vite;



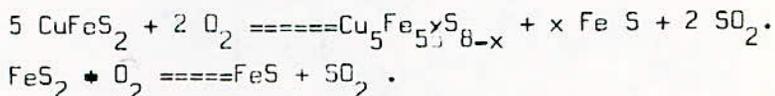
Enfin à 900°C, il se forme du ferrite de cuivre :



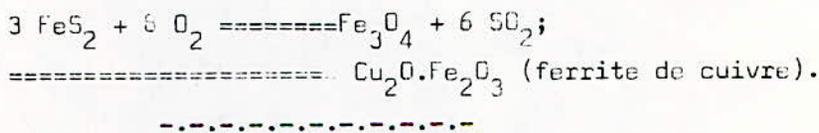
Généralités sur les ferrites /

Entre 650° et 550°c on a théoriquement

les réactions suivantes :



Dans la pratique ces réactions sont incomplètes, car lorsque la quantité de soufre éliminé approche de la moitié, une certaine quantité de fer subit une oxydation en magnétite, suivie d'une formation de ferrite de cuivre qui rend le cuivre difficile à extraire :



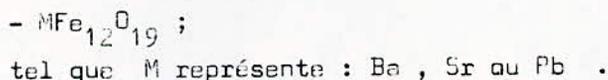
-Entre 600°c et 800°c, en présence de ZnO et Fe₂O₃, il se forme les ferrites de zinc (metaferrites) : ZnO.Fe₂O₃; leur formation se fait rapidement .

Pour une température supérieure à 800°c: La réaction de formation des ferrites de zinc est complète.

Les ferrites de zinc sont para-magnétiques .

- - - - -

- Lors du grillage on peut avoir des ferrites de divers métaux , sous la forme générale de:



- En solution solide on peut avoir le fer trivalent Fe⁺⁺⁺ remplacé par : Al , Bi , As, Fe⁺⁺, Zn, ..., Cd, Cu, Co, Ni Mg, B, Cr, Ge, Si, et Zr.

CHAPITRE TROISIEMME

LA LIXIVIATION

alors à chaque fois que cela est possible la lixiviation sulfurique est recherchée. Si l'attaque par l'acide sulfurique est suffisamment sélective, c'est généralement ce procédé qui est utilisé; mais si les minerais contiennent de la dolomie ou du calcaire, l'utilisation du procédé devient prohibitive du fait des carbonates contenus dans la gangue (globalement 1 Kg de carbonate de calcium consomme 1 Kg d'acide sulfurique). Il peut dans ce cas, être plus économique de rechercher un procédé alcalin. L'acide

L'acide sulfurique est assez largement utilisé dans les procédés hydrometallurgiques du traitement de cuivre, du zinc, du cobalt, du cadmium, de l'uranium et du vanadium.

L'utilisation de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique posent quelques problèmes. Tout en étant bons dissolvants de beaucoup d'oxydes ou d'autres composés métalliques; la volatilité des deux acides entraîne des pertes, et de plus, les vapeurs corrosives endommagent l'installation. L'acide chlorhydrique est utilisé pour le traitement des résidus de pyrite pour en extraire cuivre, nickel, cobalt, zinc, plomb etc....

Le traitement acide peut nécessiter dans certains cas l'adjonction d'un oxydant ou d'un réducteur. Dans une solution sulfurique, l'oxydant peut être le sulfate ferrique, utilisé par exemple pour dissoudre la chalcosine (Cu_2S) ou des minerais d'uranium quadrivalent. Le réducteur peut être le sulfate ferreux comme par exemple dans la dissolution de UO_2 , mais l'acide sulfureux ($SO_2 + H_2O$) peut jouer le même rôle.

.....

La lixiviation basique /

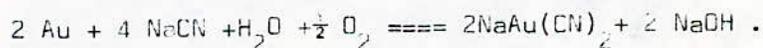
D'une manière générale les métaux sont plus solubles en milieu acide qu'en milieu basique, malgré ce comportement on trouve un certain nombre de métaux soit de caractère amphotère, soit de valence élevée, qui ont la tendance à former des anions solubles en milieu basique.

Aussi on peut dissoudre dans une solution de soude, sous forme anionique, l'alumine des bauxites, et Mo, W, Ti, V, Ta et Nb.

Les minerais d'uranium peuvent également être traités en milieu carbonate-bicarbonate de sodium (ou d'ammonium); en effet l'uranium hexavalent donne un complexe soluble en milieu carbonate, $UO_2(CO_3)_2^{4-}$. Cette propriété de l'uranium rend possible une grande sélectivité dans cette opération.

D'autres métaux comme le cuivre, le nickel, le cobalt, le zinc donnent en milieu ammoniacal des ions complexes solubles (comme $Ni(NH_3)_4^{++}$), d'où une très grande sélectivité dans la lixiviation de ces métaux en solution d'ammoniacale - carbonates d'ammonium.

Certains oxydes sont directement solubles dans les solutions ammoniacales. Dans le cas du nickel et du cobalt, une réduction préalable facilite leurs dissolutions (en présence d'oxygène). La formation des complexes en milieu basique est exploitée dans la lixiviation de l'or en présence de cyanures:



En milieu basique l'oxygène de l'air ou l'oxygène gazeux sont des oxydants suffisamment puissants pour oxyder beaucoup de métaux. On accélère l'oxydation en augmentant la pression partielle de l'oxygène et, par suite sa solubilité dans la solution de lixiviation (en milieu acide, à la pression atmosphérique, il faut utiliser un oxydant plus énergique que l'oxygène de l'air).

Lixiviation biologique/

Depuis la fin de la Première guerre mondiale, des bactéries qui trouvent leur source d'énergie dans le soufre élémentaire, l'anhydride sulfureux ou le thiosulfate, ont été isolées. Ces bactéries utilisent le carbone de l'anhydride carbonique pour l'édification de leur organisme. Elles survivent dans une solution relativement acide et sont capables de fabriquer de l'acide sulfurique à partir du soufre ou des sulfures. L'espèce la mieux connue est le Thiobacillus thiooxidans.

Vers 1949, on a isolé dans les eaux des mines de charbon de "pennsylvanie" et de "virginie" un autre thiobacillus, le thiobaëillus ferrooxidans qui oxyde le fer ferreux en fer ferrique. D'autres bactéries ayant la même propriété ont été mises en évidence plus tard : Les ferrobacillus ferrooxidans, et les ferrobacillus sulfuroxidans. Actuellement, différentes souches plus ou moins semblables aux groupes précédents, ont été isolées.

Au point de vue de la lixiviation biologique, l'important est de savoir qu'il existe des bactéries qui oxydent soit les sulfures, soit le fer ferreux ; et qui survivent en milieu acide, créant ainsi les conditions de solubilité d'un certain nombre de sulfates métalliques.

Paramètres de la lixiviation /

L'optimisation d'un procédé de lixiviation consiste à définir les conditions rendants la vitesse de dissolution et de rendement de l'opération maximaux pour un prix de revient minimal.

Les paramètres les plus importants influants sur le rendement de l'opération de lixiviation sont :

- La concentration des réactifs .
- La température et la pression .
- La taille des particules de minerais.
- L'agitation .

Concentration des réactifs /

Le but de la lixiviation étant d'obtenir une solution contenant le métal à extraire, la solution finale doit être stable. Cela nécessite une quantité minimale de réactif (par exemple quantité d'acide pour assurer le PH, ou quantité d'ions complexants pour maintenir en solution le métal à extraire). A cette quantité minimale, il faut additionner celle qui va être consommée dans les différentes réactions (réaction soit avec le métal soit avec la gangue).

A cette quantité indispensable, un excès peut être ajouté pour augmenter le potentiel chimique de la solution et, augmenter et accélérer ainsi, la dissolution ou augmenter le rendement.

Si des oxydants sont nécessaires la quantité à utiliser doit être déterminée avec précision car ce sont des produits chers (par exemple détermination au moyen de la mesure du potentiel d'oxydo-réduction de la solution et ajustage de ce potentiel à une valeur de consigne).

Température et pression /

Comme la vitesse de la plupart des réactions chimiques augmente avec la température, la vitesse de dissolution des minerais coûte aussi.

Les minerais contenant des espèces difficilement solubles peuvent nécessiter une température de lixiviation élevée.

Dans le cas général, l'augmentation de la température accroît la consommation des réactifs; en effet, une plus grande quantité de la gangue se dissout aussi.

Il faut également tenir compte de l'augmentation de la corrosion de l'installation.

Par contre si la préparation de la solution de lixiviation se fait avec dégagement de chaleur (comme la dilution de l'acide H_2SO_4) on a souvent intérêt à profiter de cette augmentation de température.

Dans le cas d'une lixiviation en autoclave , la pression est régie soit par la température du réacteur , soit par la pression partielle d'un réactif gazeux (souvent l'oxygène de l'air).

Un processus contrôlé par la diffusion est légèrement sensible à la température , tandis qu'un processus contrôlé chimiquement est fortement affecté par la température . En effet , les coefficients de diffusion dépendent linéairement de la température

$$D = \frac{RT}{N \cdot 2\pi \eta} \quad (\text{Equation de Stokes-Einstein}) ; \eta = \text{viscosité}$$

tandis que les constantes de vitesse chimiques dépendent exponentiellement de la température .

$$K = A_0 e^{-E/RT} \quad (E \text{ est supérieure à } 10 \text{ Kcal/mol}) .$$

Dans le premier cas l'énergie d'activation E est de l'ordre de 1 à 3 Kcal/mole;

Role de l'agitation/

Dans une réaction solide-liquide , l'agitation augmente la vitesse de dissolution lorsque le processus est contrôlé par la diffusion.

$$\text{Vitesse} = \frac{D}{d} k$$

d : épaisseur de la couche limite ;

D : coefficient de la diffusion

En effet , si l'épaisseur de la couche limite diminue par suite de l'agitation , la vitesse de dissolution augmente puisque ce terme intervient au dénominateur . Toutefois le phénomène est limité par une diminution de la vitesse à la suite de poches d'air dans la solution.

les cas,
Dans tous les cas, lorsque le processus est contrôlé chimiquement, l'agitation n'a aucun effet.

Taille des particules

La finesse du broyage du minerai est un paramètre très important de la lixiviation.

La finesse augmentant , la vitesse de dissolution et le rendement s'élèvent du fait de la meilleure accessibilité des grains à dissoudre, et de la plus large surface d'attaque.

La structure du minerai influé beaucoup sur la finesse de broyage nécessaire. L'espèce minérale à dissoudre peut se trouver sous différentes grosseurs dans le minerai , et la gangue qui l'entoure peut être compacte ou poreuse . Le role du broyage est de libérer les grains de l'espèce minérale à dissoudre . Si ces grains sont assez gros , on assure leur libération en broyant le minerai jusqu'à la taille de ces grains.

S'il s'agit de minerai dispersé , le broyage doit être très fin. Si la gangue est poreuse un broyage plus grossier est suffisant .

La lixiviation acide accepte en général des grains plus gros que la lixiviation basique ; en effet , l'acide attaquant plus fortement la gangue, facilite la dissolution du métal désiré.

La finesse de broyage acceptable ou nécessaire dépend également de la méthode de lixiviation utilisée. Ainsi lorsque la lixiviation se fait avec agitation , la taille des particules doit être suffisamment petite pour permettre leur maintien en suspension, .

.....

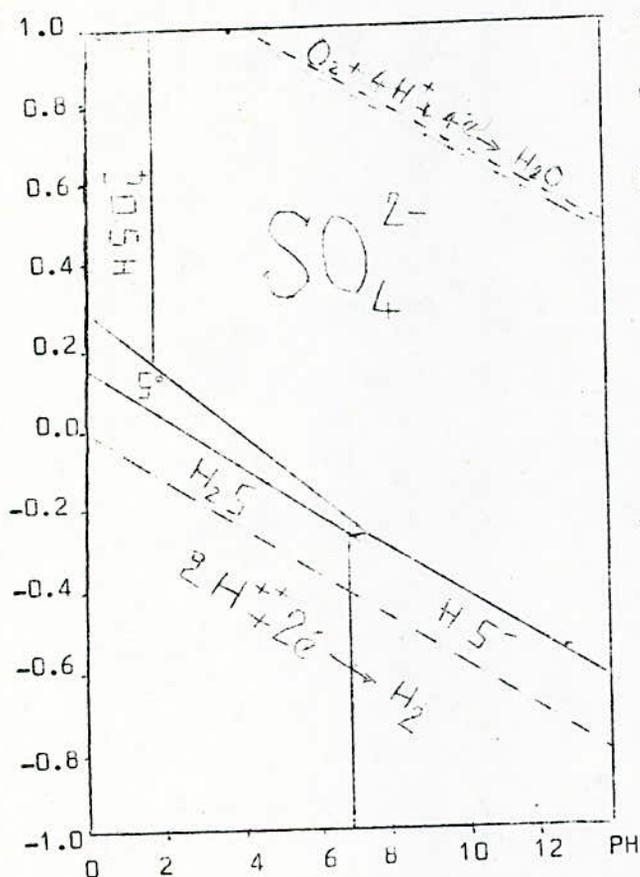
Facteurs thermodynamiques de la lixiviation sulfurique /

Etant donné l'intervention

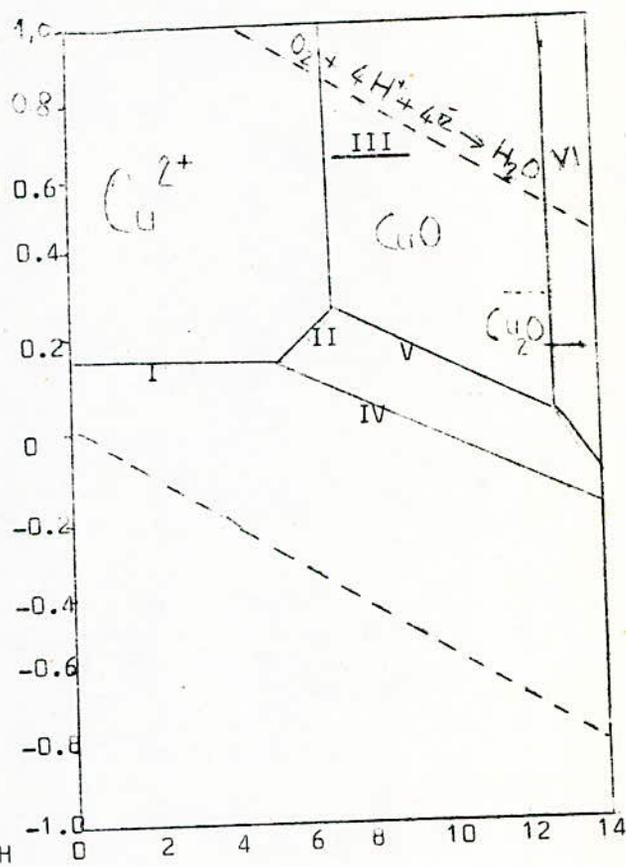
du milieu aqueux dans les réactions, la plupart de celles-ci peuvent s'écrire de façon à mettre en évidence l'influence du PH de la solution, du potentiel d'oxydo-réduction et des activités de substances réactives sur la possibilité d'existence de ces réactions. Les données thermodynamiques sont mises sous la forme de diagrammes E_H -PH ou diagramme de Pourbaix.

-Diagramme E_H -PH du Soufre

- Diagramme E_H -PH du cuivre



Système à 25 °c ,
sous la pression atmosphérique.



Système à 25°C;
sous la pression atmosphérique .

Diagramme E_H -PH du Soufre :

L'examen du diagramme E_H -PH du soufre montre que l'espèce stable dans les conditions acides et réductrices est H_2S qui se transforme en HS^- lorsque le PH s'élève. De même l'oxydation de H_2S à PH constant conduit

à HSO_4^- ou SO_4^{--} et HS^- s'oxyde en SO_4^{--} . Inversement, la réduction d'une solution de SO_4^{--} pour un PH compris entre 1.9 et 7.6 engendre du soufre élémentaire S^0 , lequel donne du H_2S ou HS^- respectivement pour un PH inférieur ou supérieur à 7 lorsque le potentiel devient encore plus négatif. Il y'a donc une zone de stabilité du soufre élémentaire en milieu acide tel que les conditions ne soient ni très oxydants ni trop réductrices. Ce diagramme est tracé pour une activité du soufre égale à 0.1 mole/litre. Le domaine de stabilité du soufre élémentaire S^0 disparaît lorsque cette activité diminue.

Diagramme E_H -PH du cuivre :

C'est le diagramme d'équilibre des oxydes et des sulfures de cuivre, en présence d'eau à 25°C et la pression atmosphérique. L'activité des ions de cuivre en solution a été égale à 10^{-6} mol/litre, celles des ions de soufre est supposée égale à 0.1 mol/litre.

Sur ce diagramme les lignes en tirets montrent les limites de stabilité de l'eau, c'est à dire la réduction de l'oxygène et l'oxydation de l'hydrogène ;

- Lignes I et IV : Le potentiel d'oxydation du cuivre métallique est au dessus de celui de l'hydrogène ; le cuivre est stable au contact de l'eau pour autant qu'il n'y'ait pas d'oxygène ou d'autres oxydants présents. La mise en solution ne peut avoir lieu qu'en milieu acide et oxydant si l'on fait abstraction de la zone alcaline du diagramme.

- Les lignes I et IV sont au dessus de la ligne de réduction de l'oxygène ; le cuivre sera facilement oxydé par l'oxygène gazeux.

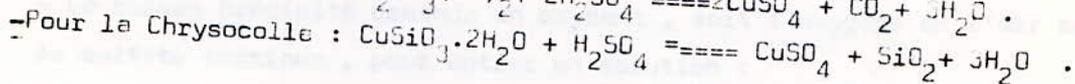
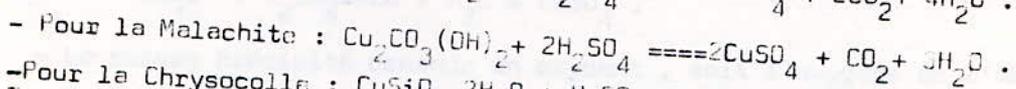
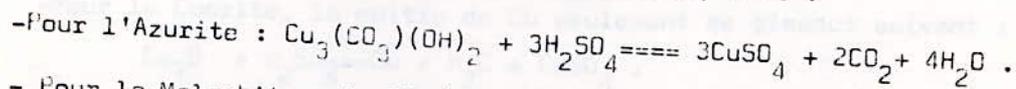
- A des PH inférieurs à 7 (ligne III) et supérieurs à 13 (ligne VI) les insolubles Cu_2O et CuO peuvent former respectivement les ions Cu^{++} et CuO^{--} .

- Les lignes I et IV indiquent qu'il est possible, thermodynamiquement, de réduire les formes oxydées du cuivre à l'état métallique sous une pression d'hydrogène de 1 bar à 25°C.

Lixiviation des minerais de cuivre/

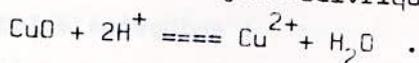
Lixiviation sulfurique :

Les réactions les plus importants de la lixiviation sulfurique des minerais oxydés (les plus répandus), sont :

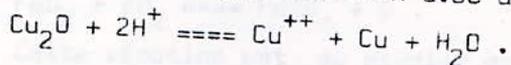


Les principales réactions de lixiviation des minerais de cuivre par des solutions diluées d'acide sulfurique, avec ou sans sulfate ferrique, sont les suivantes :

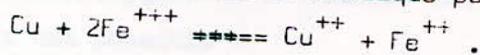
-1- Dissolution de l'oxyde cuivrique :



-2- Dissolution de l'oxyde cuivreux avec dismutation :



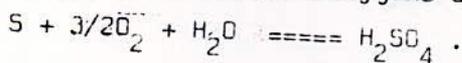
-3- Dissolution du cuivre métallique par le fer ferrique :



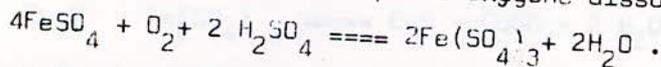
-4- Oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous :



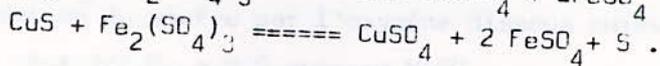
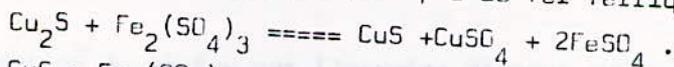
-5- Oxydation du soufre par l'oxygène dissous :



-6- Oxydation du sulfate ferreux par l'oxygène dissous :



-7- Oxydation des sulfures de cuivre par le fer ferrique :



Pour la brochantite, qui est un sulfate basique existant à Chuquicamata (CHILI), ou qui peut être obtenu par précipitation d'une

Le sulfate ferrique s'hydrolyse en milieu acide . L'oxydation du sulfate ferreux se fait par l'air ou par un oxydant tel que le dioxyde de manganèse; Cette oxydation est d'autant plus aisée que la solution est moins acide . Aussi la neutralisation et l'oxydation sont-elles pratiquées , en général ensemble .

Précipitation par addition d'un réactif gazeux ou autre :

Cette méthode est utilisée pour précipiter un sulfure ou un chlorure.

Ainsi, le chlore provenant des chlorures de certains minerais, est gênant parcequ'il risque de se dégager à l'anode en plomb passivé . Généralement, il y'a alors destruction du film de passivation et réduction de la durée de vie de l'anode ainsi que la contamination du bain par le plomb (Pb) . Il peut aussi se former un film non conducteur de chlorures cuivreux sur les cathodes . Ces inconvénients peuvent être évités en traitant la solution avec du cuivre métallique en poudre qui précipite le chlore sous forme de $CuCl$, la teneur résiduelle en Cl étant de 0.05 g/litre.

Une autre impureté des solutions de lixiviation-électrolyse est constituée par le sélénium, qui est particulièrement nocif quand sa teneur dans le cuivre métallique dépasse quelques ppm ($\mu g/g$) . On a résolu le problème en réduisant Se^{4+} et en le précipitant sous forme de Cu_2Se .

Extraction liquide-liquide :

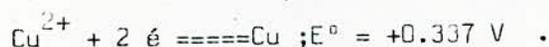
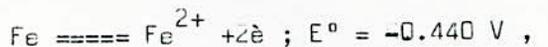
L'extraction liquide-liquide pour le cuivre , s'opère par mise en contact en continu de la solution mère impure et peu concentrée avec le solvant organique et son diluant dans un agitateur ou mélangeur; la phase aqueuse et la phase organique sont ensuite séparées dans des décanteurs. La phase organique est ensuite régénérée par une solution d'acide sulfurique d'environ 100 g/l dans la quelle le cuivre est restitué sous forme suffisamment concentrée pour subir une électrolyse. Les cathodes obtenues sont très pures.

Comme réactifs , il y'a le LIX64N de General Mills à base d'hydroxobenzophénone , ou le Kelex 120 ou 100 de Ashland Chemical Co.

Récupération du cuivre mis en solution /

Précipitation par cémentation :

Le procédé le plus simple qui est appliqué aux solutions diluées de sulfate de cuivre (1 à 2 g/l) consiste en la cémentation par le fer métallique, utilisé industriellement sous forme de petites ferrailles (boîtes de conserves).



Le fer agit comme réducteur pour le cuivre. Il se forme une véritable pile en court-circuit sur le fer (+0.76 V). La quantité théorique de fer dissout est de 0.88 Kg/Kg de Cu; par contre on dissout, en pratique, plus de fer (1.4 à 2 Kg Fe / Kg Cu cémenté).

Un cas particulier de la cémentation est à signaler, c'est le procédé L.P.F (Leaching-precipitation-flotation), qui s'applique à des minerais mixtes oxydés-sulfurés finement broyés. Les oxydes sont lixiviés par l'acide sulfurique, puis le sulfate de cuivre est précipité dans la pulpe au moyen de poudre de fer. Le tout passe ensuite dans des cellules de flottation dans les quelles on flotte à pH 4 à la fois le cuivre cémenté et le cuivre sulfuré qui n'a pas été dissout au cours de la phase précédente.

Electrolyse du cuivre - Electro-extraction:

Pour le traitement des solutions concentrées en sulfate de cuivre, le procédé le plus utilisé pour la récupération du métal est l'électrolyse. L'électrodéposition du cuivre comporte comme étape finale la précipitation du métal aux dépens de la solution ionique. En électro-extraction la solution à électrolyser résulte des opérations hydrométallurgiques préalables; en électroraffinage, on a comme point de départ des anodes de cuivre, coulées, à raffiner, et qui subissent une dissolution anodique.

L'électrolyse du cuivre est facile étant donné sa position dans la série des potentiels normaux. La solution peut être franchement acide ce qui améliore sa conductivité sans qu'il y ait danger de dégagement de H₂.

Caractéristiques des électrodes :

L'anode :

En électro extraction , l'anode est du type insoluble. En milieu sulfaté , elle est en plomb dur passivé à 6% de Sb et parfois 0.5% d'Ag. Elle donne lieu à un dégagement d'oxygène qui relève le potentiel oxydo-réducteur de la solution et provoque l'agitation de celle-ci .Il régénère l'acide sulfurique qui était combiné au métal déposé. Il ne reste comme consommation d'acide que celle provoquée par la gangue.



Le potentiel normal d'oxygène est de + 1.23 v .

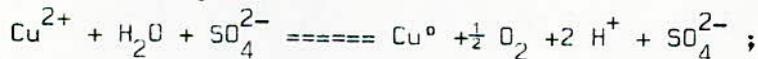
La cathode :

Le dépôt de cuivre à la cathode se fait selon la réaction :



Cette réaction appauvrit la solution en cuivre . Le potentiel du cuivre est égale à 0.34 v.

La réaction globale est donc :



d'où le potentiel normal de la cellule :

$$E^0 = 1.23 - 0.34 = 0.89 \text{ V}$$

Sous peine d'obtenir un dépôt de mauvaise qualité , l'électrolyse ne permet qu'un épuisement partiel. Il en résulte que l'électro-extraction du cuivre entraîne la réalisation d'un circuit fermé entre la lixiviation et l'électrolyse.

CHAPITRE QUATRIEME

PYROMETALLURGIE

Metallurgie du cuivre/

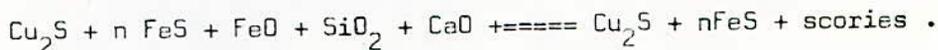
Après que le minerai ait subi les opérations mécaniques classiques de concassage, broyage et tamisage, puis l'enrichissement par flottation, le concentré obtenu (plus de 20% de Cu) est dirigé vers les opérations de metallurgie d'extraction thermique.

A- Grillage :

Cette opération a pour but d'éliminer une partie du soufre et quelques éléments comme : As, Sb ou Bi (si c'est nécessaire).

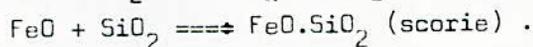
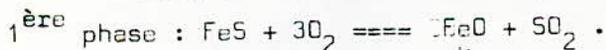
B- Fusion pour matte :

Le minerai enrichi est chauffé à 1150° C avec la silice et du carbonate de calcium. Une matte fusible, composé ternaire de Cu, Fe et S de densité égale à 5, se sépare par gravité de la scorie de densité égale à 3. La scorie est constituée de fer et d'autres constituants oxydés de la gangue. La matte contient généralement 35 à 55% de cuivre.



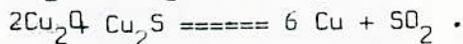
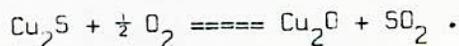
C- Convertissage de la matte :

La matte est soumise à un grillage partiel en présence de silice;

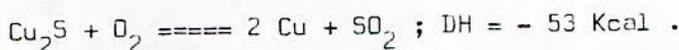


2^{ème} phase : Il reste uniquement une matte blanche sous forme de Cu_2S .

On continue l'oxydation et on obtient le cuivre par grillage et réaction :



et en définitive :



Ces réactions portent le métal à 1250° C, grâce à leur caractère exothermique.

Le métal obtenu, appelé cuivre "Blister" contenant 1% d'impuretés.

D- Raffinage du blister :

D'abord on effectue le raffinage igné qui a pour but d'éliminer le reste de la scorie .

Ainsi, une partie est affinée par affinage thermique , consistant en une refusion oxydante de la charge dans un four à revêrbère . Les impuretés plus oxydables que le cuivre s'éliminent par volatilisation (S, Sb , As) ou par combinaison avec le laitier silicaté (Fe , Pb , Zn) .

Par contre , une grande partie du cuivre produit (environ 90%) est affinée par électrolyse avec récupération des métaux précieux .

;

CHAPITRE CINQUIEME

ANALYSE DE LA THESE DE A. KHELODIA

"Traitement hydrometallurgique du minerai de cuivre de Cavallo"

-1974-

EXTRAITS DE LA THESE .

La flottation /

Une flottation bien soignée donne lieu à un concentré de 20% en cuivre et une récupération de 70%. ~~Sixt~~ on essaye d'augmenter la teneur du concentré on a diminution de la récupération. Ceci est dû à 3 caractéristiques dans le minerai :

1- La finesse extrême du minerai (dans) de 10 à 30 µm renferme de la pyrite et de la marcassite fortement altérées et activées du gisement. La compénétration entre les minéraux métalliques et ceux de la gangue d'une part, et entre les minéraux de cuivre et de pyrite d'autre part sont très serrés.

2- Une proportion importante du cuivre est présente sous forme d'oxydes et de carbonates.

3- Une légère proportion de cuivre est sous forme de sulfures.

- Analyse rationnelle des échantillons étudiés ;

Répartition	C _I	C _{II}	C _{III}	Mélange
Cu total	4.20	1.36	2.05	2.40
Cu sulfaté	0.07	0.10	0.008	0.092
Cu carbonaté	0.98	0.16	0.79	0.59
Cu sulfuré	3.15	1.10	1.25	1.71

Les minéraux qui prédominent sont la chalcosine et la chalcopyrite et en proportion réduite la covelline, la bornite, la luzonite et l'énergite qui sont des sulfoarséniures de cuivre.

On a des difficultés pour déprimer la pyrite, son degré d'activation est assez élevé causé par le sulfate de cuivre.

En plus, la présence on a des minerais oxydés de cuivre de 20-30 %

Résultats de flottation obtenus en laboratoire (1971) /

Catégorie du minerai	Produits	extraction en poids %	Teneur en %			Rendement en Cu %!
			Cu	Soufre	As	
I	concentré	24.28	15.55	27.90	0.69	84.04
	Cu	75.72	0.833	1.34	-	15.06
	Stéril	100.00	4.45	7.78	0.27	100.00
II	I. Venant					
	Concentré	9.07	10.80	35.80	10.50	70.70
	Stéril	80.93	0.445	7.90	--	29.30
III	t. venant	100	1.384	10.43	00.20	100.0
	Concentré	9.56	28.10	20.35	0.34	79.80
	STéril	90.44	0.54	0.422	-	20.20
	T.V	100.0	2.41	2.30	0.073	100.0

La catégorie II est la plus difficile à traiter; on a 11 - 10 % de concentré en cuivre et le rendement est de 70% en cuivre .

En conclusion on peut dire que le minerai de Bou-Soufa (de Cu) est difficile à traiter étant donné le degré d'oxydation et la compénétration très étroite entre les minéraux de cuivre et la pyrite ($< 30 \mu$ m).

Un essai de flottation à l'échelle pilote , pour un mélange de minerai (catégories I et III), avec une teneur moyenne en cuivre de 2.3% à 2.8 et une teneur en soufre de 6 à 8% , a donné les résultats suivants :

	Extraction en poids	Teneurs en %	Récupération métal
Concentré de cuivre	9.17 %	18.9 % Cu	72.20 % Cu
		31.75 % S	69.70 % S

Donc , étant donné la grande diversité minéralogique du minerai, de la pyrite activée dans le , de son acidité (pH = 4) et sa compénétration étroite (-30μ), on s'est trouvé dans l'impossibilité de traiter le minerai à rendement valable , par flottation .

Grillage du minerai/

Le grillage est fait en lit mince dans des nacelles ensilice contenant chacune 6 g de minerai . La durée du grillage est de 4h.

Le grillage a été effectué à des températures allant de 200°C jusqu'à 700°C, pour les classes granulométriques suivantes :

-1 mm ; -0.5mm ; -0.08 mm .

La lixiviation /

Le réactif utilisé est de l'acide sulfurique dilué à 2 et 5 % .

a- Lixiviation à froid :

Elle est appliquée pour le minerai grillé aux températures suivantes: 200°C , 300°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C et 750°C.

f- Granulométrie -1mm : (% Cu =3.7)

L'expérience montre que le maximum de récupération est donné pour une température de grillage de 500°C :

- T° = 500°C ; % H₂SO₄ = 2 % ; Récupération R = 78 % .

- La récupération est fonction de la concentration de l'acide .

2- Granulométrie -0.5 mm : (% Cu = 4.1)

La récupération maximale :

- R = 81 % ; T° = 500°C ; % H₂SO₄ = 2 % .

- R = 81 % ; T° = 500°C ; % H₂SO₄ = 5 % .

3- Granulométrie -0.08 mm : (% Cu =4.6)

La variation de la température se fait pour ce cas toutes les 50°C. On remarque ici l'influence de la granulométrie sur le rendement de la lixiviation;

- T° = 500°C ; % acide = 2% ; R=82 % -- % H₂SO₄ = 5% ; R = 85% .

- T° = 450°C ; % H₂SO₄ = 2% ; R = 90% -- % H₂SO₄ = 5 % ; R = 79% .

- T° = 550°C ; % H₂SO₄ = 2% ; R= 82.5 %-- % H₂SO₄ = 5% ; R =81 % .

La quantité de Cu dans les résidus est due à la formation de ferrite de cuivre CuFe₂O₄ insoluble . A 450°C , on a une bonne récupération à froid de 90% pour un acide dilué à 2% .

b- Lixiviation à chaud : (60°C)

1- Granulometrie -1mm :

- T° = 500°C ; %H₂SO₄ = 2% ; R= 76 % . --T % H₂SO₄ = 5% ; R= 73 % .

les valeurs de récupérations sont faibles , à cause de l'évaporation de la solution lors de la lixiviation .

2- Granulometrie -0.5mm ;

-T°: 500° et 600°C ; R = 76% pour les deux concentrations d'acide . L'effet de la concentration est null à cause de l'évaporation. L'humidité diminue et avec elle diminue la diffusion de l'acide dans le minerai .

3- Granulometrie -0.08 mm: (60°C)

- T°= 450°C : %H₂SO₄ = 2% ; R= 84% . --- %H₂SO₄ = 5% ; R= 86 % .

- T°= 500°C : %H₂SO₄ = 5% ; R= 83 % .---- % H₂SO₄ = 5% ; R= 87 % .

La diminution de la température de lixiviation de 80°C à 60°C entraine une certaine amélioration dans la récupération .

Discussion :

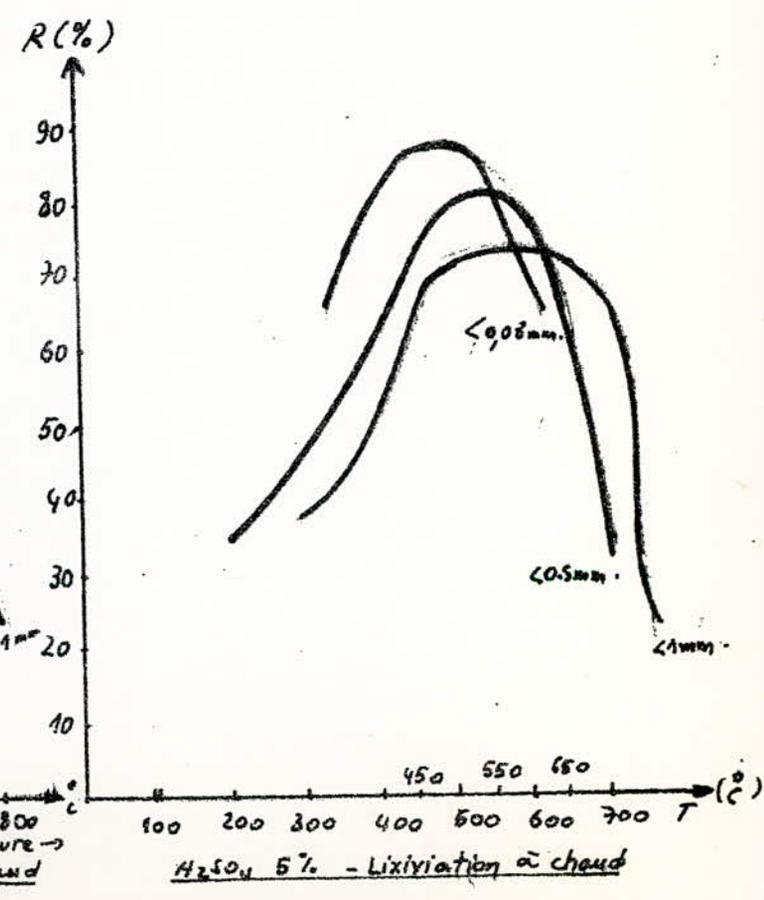
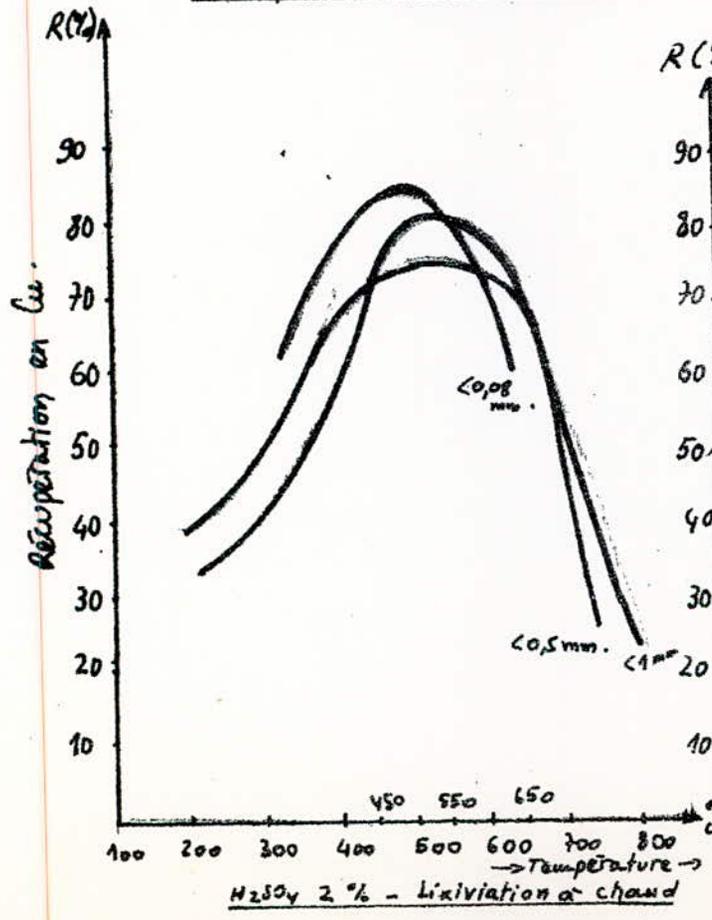
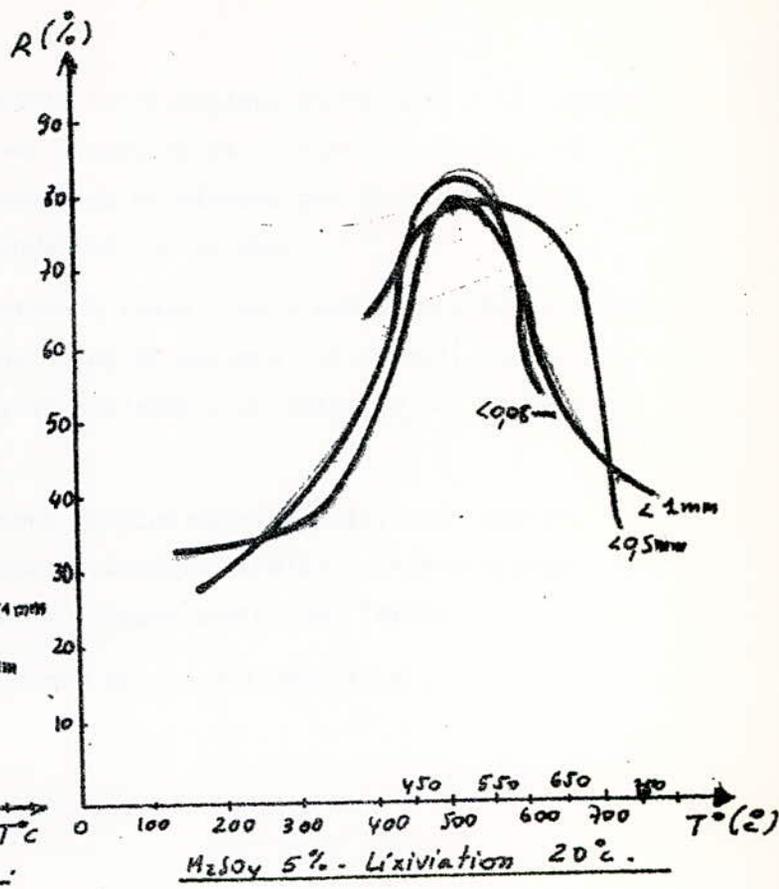
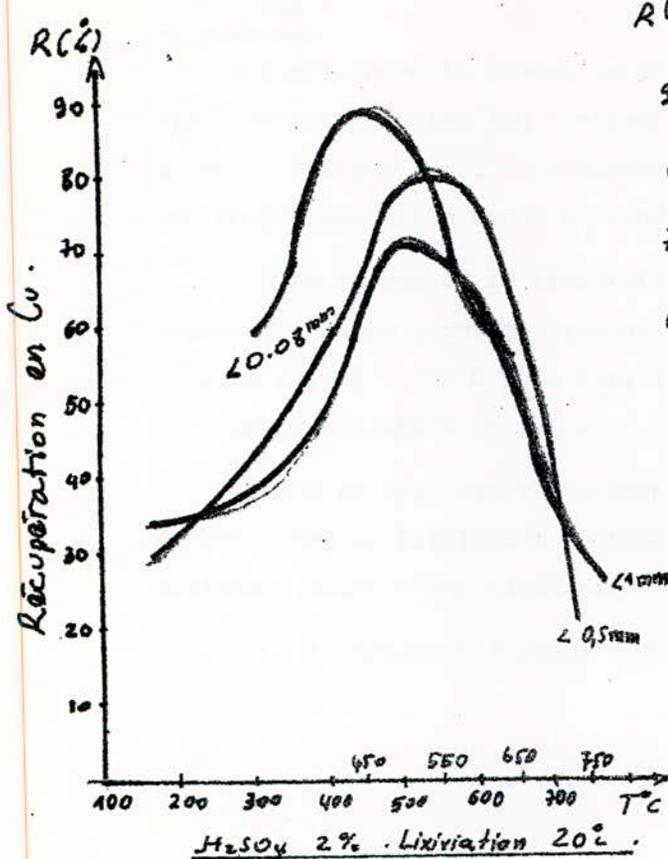
La dissolution du cuivre semble être inversement proportionnelle à la granulometrie du minerai .

On doit faire une analyse rigoureuse de la teneur du tout-venant et des résidus en cuivre . Cette dernière paraît importante ; elle varie de 0.40 à 0.80% pour une bonne récupération . Elle peut tomber jusqu'à 0.30% Cu si l'opération de grillage et lixiviation a été bien menée ; Ces teneurs en cuivre correspondent aux grillages à 450°C et 500°C .

Pendant ces dissolutions , on a une augmentation de fer dans les résidus de lixiviation . Elle est fonction croissante de la température de grillage.

L'important est de diminuer le plus possible de cuivre dans les résidus , donc d'éviter la formation de CuFe₂O₄ , en essayant de diminuer la température de grillage et de la régler entre 450°C et 500°C .

52A



C H A P I T R E S I X I E M E

ANALYSE DE LA THESE DE S.GUEHAR /

"ESSAI DE REDUCTION DIRECTE SUR LE MINERAL
DE CUIVRE OXYDE DE CAVALLO " . JUIN 1985 -

EXTRAITS DE LA THESE

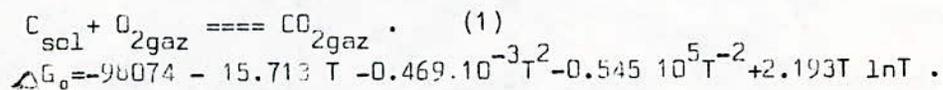
Partie théorique /

L'étude théorique a eu pour but de montrer qu'il est théoriquement possible de procéder à la réduction directe d'un minerai oxydé de cuivre . L'étude s'est basée sur la réduction par l'oxyde de carbone CO et par l'hydrogène .

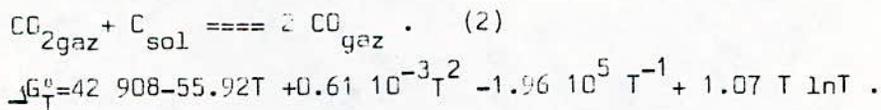
La réduction directe par CO :

1-Cinétique des réactions entre carbone et oxygène élémentaire :

Pour expliquer l'action de l'oxygène sur un lit de combustion on imagine la théorie des deux zones, selon laquelle l'air arrivent sur le carbone donne d'abord la réaction :

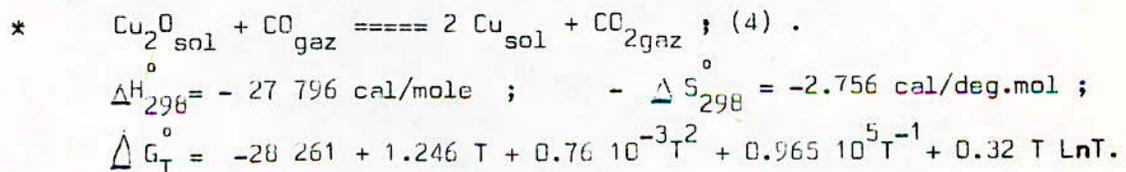
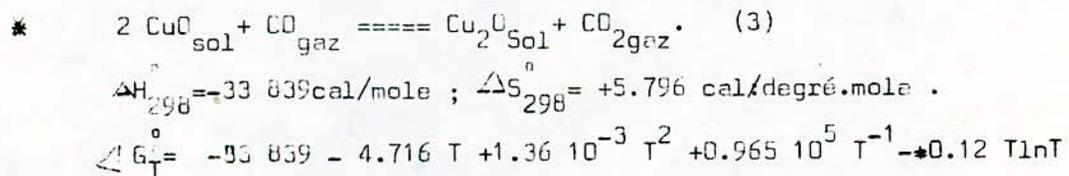


Si la couche de combustion cesse lorsque tout l'oxygène est consommé la combustion est complète . Si la couche se prolonge , le CO₂ formé est réduit selon la réaction :

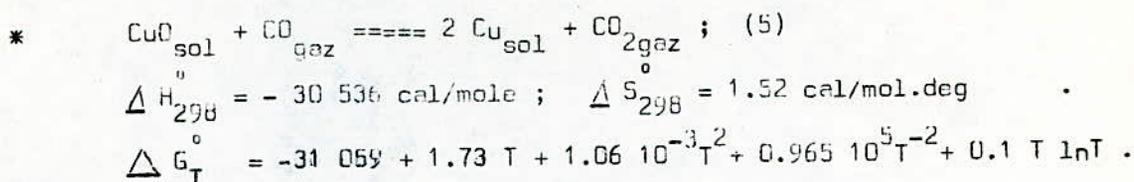


Au dessus de 700°C la formation de CO est impossible . Ceci n'est vrai qu'à la pression atmosphérique, P(CO)=1.

2- Bases thermodynamiques de la réduction:



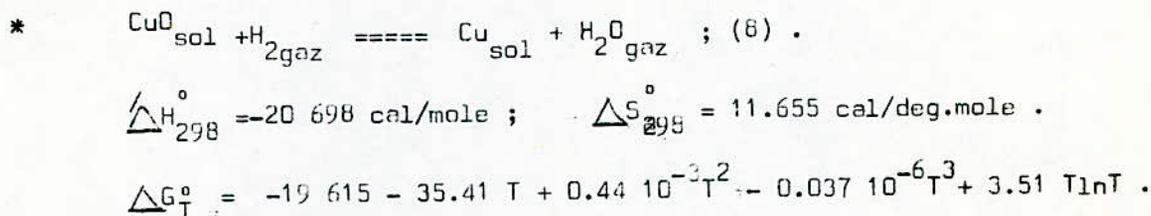
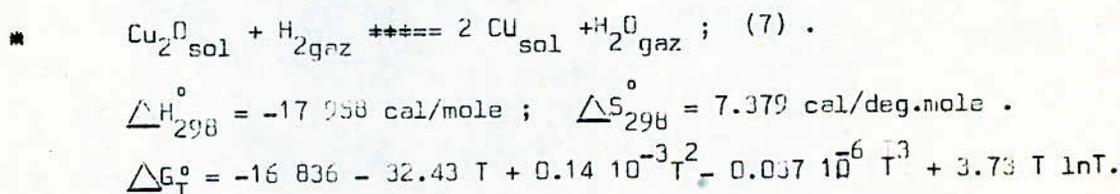
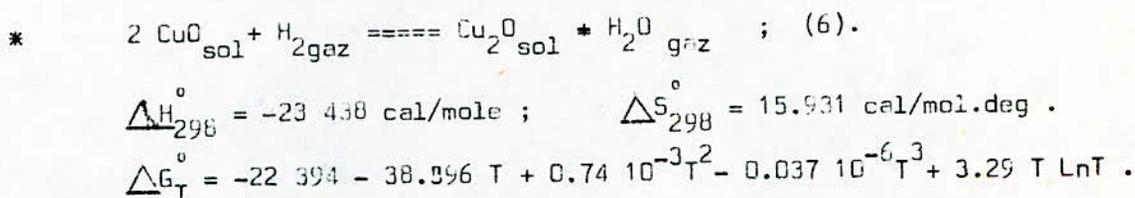
x



- L'oxyde de cuivre est ré duit en cuivre à toute température par une simple trace de CO ; dans la représentation utilisée , sa courbe de réduction est confondue avec l'axe des températures .

Réduction directe par l 'hydrogène :

Bases thermodynamiques de la réduction par H_2 :



L'oxyde de cuivre est ré duit en cuivre par H_2 à toutes températures.

Partie expérimentale /

L'étude a porté sur un minerai oxydé qui provient du gisement de "Cavallo". Le minerai contient de la Malachite .

Composition du minerai : (Analyse spectrale)

Elément - Teneur %	Elément - Teneur %	Elément - Teneur %
Cu 0.6	Zn 0.8	Pb 0.1
Mn 0.04	Ni $2.5 \cdot 10^{-3}$	Co $2.5 \cdot 10^{-3}$
Ag $0.6 \cdot 10^{-3}$	As 0.1	Ti 0.3
Si 10^{-3}	Sr 0.1	V 0.40

Le cuivre est considéré comme sous produit. Ce minerai polymétallique est en premier lieu un minerai de zinc.

L'essai de concentration :

Après broyage , il a été procédé a une flottation en deux étapes. Il a fallut six opération de flottation -vue la faible teneur en cuivre- pour obtenir une quantité suffisante de concentré .

Les résultats de cette concentration sont les suivants :

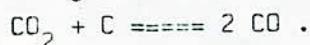
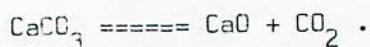
Teneur en Cu : > 1 % (environ 2%) .
Teneur en Zn > 1 % (environ 5.5%) .
Teneur en Pb = 0,4 % .

D'après ces résultats , le minerai de cuivre oxydés se prête mal à la concentra tion par flottation .

La réduction directe :

Le concentré obtenu par flottation , a été mélangé avec du carbone actif et une quantité de carbonate de calcium . Le tout est mis dans un creuset et enfourné à 1250°C pendant trois heures dans un four du type "Eurahus" .

Le rôle du carbone est de réagir avec l'oxygène du métal pour amorcer la réaction ; puis la réaction se poursuit par CO . Après l'opération de réduction , la gangue fusible se sépare du cuivre qu'on obtient au fond du creuset, sous forme métallique .



- Co jouera le rôle de réducteur . CaO forme des liaisons avec la gangue siliceuse dans le minerai , ce qui fait diminuer la température de fusion de cette gangue, et permet ainsi la coulée à même la température de manipulation .

Résultats :

La fusion du produit enfourné , a permis d'obtenir une quantité de cuivre métallique , titrant environ 60 à 70 % Cu . Une quantité de cuivre métallique reste piégée dans la gangue .

Conclusion:

La réduction directe des minerais de cuivre oxydé est possible ; mais pour que l'opération soit plus économique ça nécessite des teneurs riches afin d'obtenir de bons rendements .

Conclusion générale/

L'enrichissement du minerai oxydé de Cavallo donne de très mauvais résultats , lors de la concentration par flottation, ceci est dû au fait que le minéral métallique de base est oxydé (Malachite) , ainsi qu'à la présence de sulfures .

On remarque aussi que l'extraction du cuivre de ce minerai par réduction directe est possible, quoique peu rentable , à cause de la faible teneur en cuivre et à la présence des autres éléments valorisables tels que le zinc et le plomb .

Par contre, la réduction par l'hydrogène , pourrait donner de meilleurs résultats (côté rendement) : L'utilisation du gaz naturel (CH₄), qui est l'une des richesses du sous-sol algérien , serait toute indiquée pour cette méthode d'extraction .

CHAPITRE DERNIER .

PARTIE EXPERIMENTALE .

- 1 - Etude du minerai de OUED-EL KEBIR .
- 2 - Etude du minerai oxydé de CAVALLO ;

partie expérimentale

Partie expérimentale /

Introduction /

Normalement , avant de procéder à l'étude des possibilités de traitement de n'importe quel minerai , on doit au préalable savoir sa composition minéralogique , sa composition chimique quantitative et la nature de la gangue qu'il contient.

On doit, en plus connaître la valeur de la maille de libération des éléments valorisables , pour effectuer la fragmentation nécessaire.

Une connaissance détaillée des constituants du minerai , permettrait de choisir les réactifs à utiliser durant les opérations de flottation et de lixiviation , ainsi que de déterminer d'une façon plus précise la température de grillage .

Dans le cas de mon étude , je n'ai pas reçu les résultats de l'analyse du minerai qu'après la fin des essais expérimentaux , et encore c'étaient des résultats partiels et non définitifs .

Ceci a eu pour résultat de perturber la réalisation de mon étude et de gêner la discussion des résultats obtenus lors des essais expérimentaux .

.....

But des expériences /

Le but des expériences est de bien connaître les possibilités de valorisation du minerai étudié ; il faut obligatoirement faire des essais de grillage et des mises en solutions des éléments valorisables, parce que le reste des opérations d'extraction dépend de ces facteurs .

1- But des différents essais de grillage :

- Détermination de la température du grillage à mort ;
- Détermination des classes granulométriques à lixivier ;
- vérification du rendement du grillage .

2- But du grillage à mort :

- Obtenir un minerai totalement oxydé .

3- But de la lixiviation à différentes concentrations d'acide :

- Comparer la récupération par lixiviation des fines et des grosses granulométriques ;
- Comparer entre la récupération par lixiviation du minerai grillé , avec fusion partielle et sans fusion partielle ;
- Vérifier si la récupération est appréciable en fonction du cuivre passé en solution .

; ;

Partie expérimentale /

I- Minerai de Oued-Kebir /

Notre première étude a porté sur le minerai sulfuré de Oued El-Kebir .

L'observation micrographique a montré une minéralisation constituée essentiellement de pyrite et de galène; avec une faible proportion de blende et de chalcopyrite . La gangue est siliceuse .

L'analyse quantitative chimique d'un échantillon du minerai de Oued-Kebir , effectuée à l'EREM de Boumerdes , a donné les résultats suivants :

Analyse spectrale :

Cu : 0.5 % .	Co : 0.03 % .
Pb : > 1 % .	As : $60 \cdot 10^{-2}$.
Zn : 1 % .	-----

Analyse chimique (par absorption atomique):

Elément - Teneur %	Elément - Teneur %	Elément - Teneur %
Cu 0.38 %	Zn 0.70	Pb 3.13
Cd 0.041	Si 15.44	Ca 0.71
Fe 2.73	Mg 0.11	Na 0.28
K 1.14	S sulfates 1.13	S sulfures 7.05
P ₂ O ₅ 0.09	Ti 0.23	Pertes au feu : 8.84 %

On remarque la faible teneur en cuivre dans le minerai étudié ; et une plus grande proportion de zinc et surtout de plomb .

L'analyse effectuée à l'U S T H B par Mme Kara , pour différentes classes granulométriques , a donné les résultats suivants :

a- Dosage du cuivre :

1 ^{ère} classe : -1 mm	- Classe 1 : % Cu = 0.299 ;
2 ^{ème} classe : -1.25 + 1 mm .	- Classe 2 : % Cu = 0.250 ;
3 ^{ème} classe : -1.60+1.25 mm .	- Classe 3 : % Cu = 0.298 ;
4 ^{ème} Classe : -2 + 1.6 mm .	- Classe 4 : % Cu = 0.356 .

b- Dosage du zinc :

- Classe 1 : % Zn = 0.67 ;
- Classe 2 : % Zn = 0.53 ;
- Classe 3 : % Zn = 0.75 ;
- Classe 4 : % Zn = 0.60 .

c- Dosage du plomb :

- Classe 1 : % Pb = 4.34
- Classe 2 : % Pb = 5.06
- Classe 3 : % Pb = 5.17
- Classe 4 : % Pb = 5.46

On remarque que plus la classe granulométrique est "grosse", plus le minerai est riche en éléments métallique valorisables .

Acclassification granulométrique :

L'étude a porté sur 4 Kg de minerai .

Le broyage a été effectué à l'aide d'un broyeur Hazemag (à barres) .

Une fois le broyage terminé, on a effectué le tamisage nécessaire à la classification granulométrique . Les tamis utilisés sont les suivants :

1.25 mm ; 1 mm ; 0.701 mm. ; et 0,4 mm .

La durée de chaque tamisage a été de 10 mns .

Résultats :

a- Broyage fin :

Classe (mm)	Masse du refus (g)	% Refus	% Cumulé	% Passant
+ 1.25	420	12.19	12.19	100
-1.25 + 1	230	6.67	18.86	87.81
-1 + 0.701	391	11.35	30.21	81.14
-0.701+0.4	523	15.18	45.39	69.79
-0.4	1882	54.61	100	54.61
Total	3446	100	---	---

b- Broyage grossier :

Résultats obtenus par Mme Kara (USTHB)

Classe (mm)	Masse du refus (g)	% Refus	% Cumulé	% Passant
+ 4mm	2462.1	22.18	22.15	100
-4 + 3.15	1848.2	16.62	38.77	77.85
-3.15+ 2.50	1061.2	9.54	48.31	61.23

Suite ; Broyage grossier :

Classe mm	Masse du refus	% refus	% cumulé	% passant
-2.50+ .2	936.2	8.42	56.73	51.69
- 2 + 1.60	861.1	7.75	64.48	43.27
- 1.6 + 1.25	736.6	6.63	71.11	35.52
- 1.25 + 1	406.6	3.66	74.77	28.89
- 1 mm	2804.9	25.23	100	25.23

C- Représentation graphique:

a- Voir les graphes représentant le % cumulé et le % passant en fonction de la granulométrie ; (graphes 1 et 2) .

b- Conclusion :

La classe granulométrique -2 + 1.6 mm, compose environ 7.7 % . Elle titre environ 6.4 % d'éléments valorisables (Pb+Zn+Cu) .

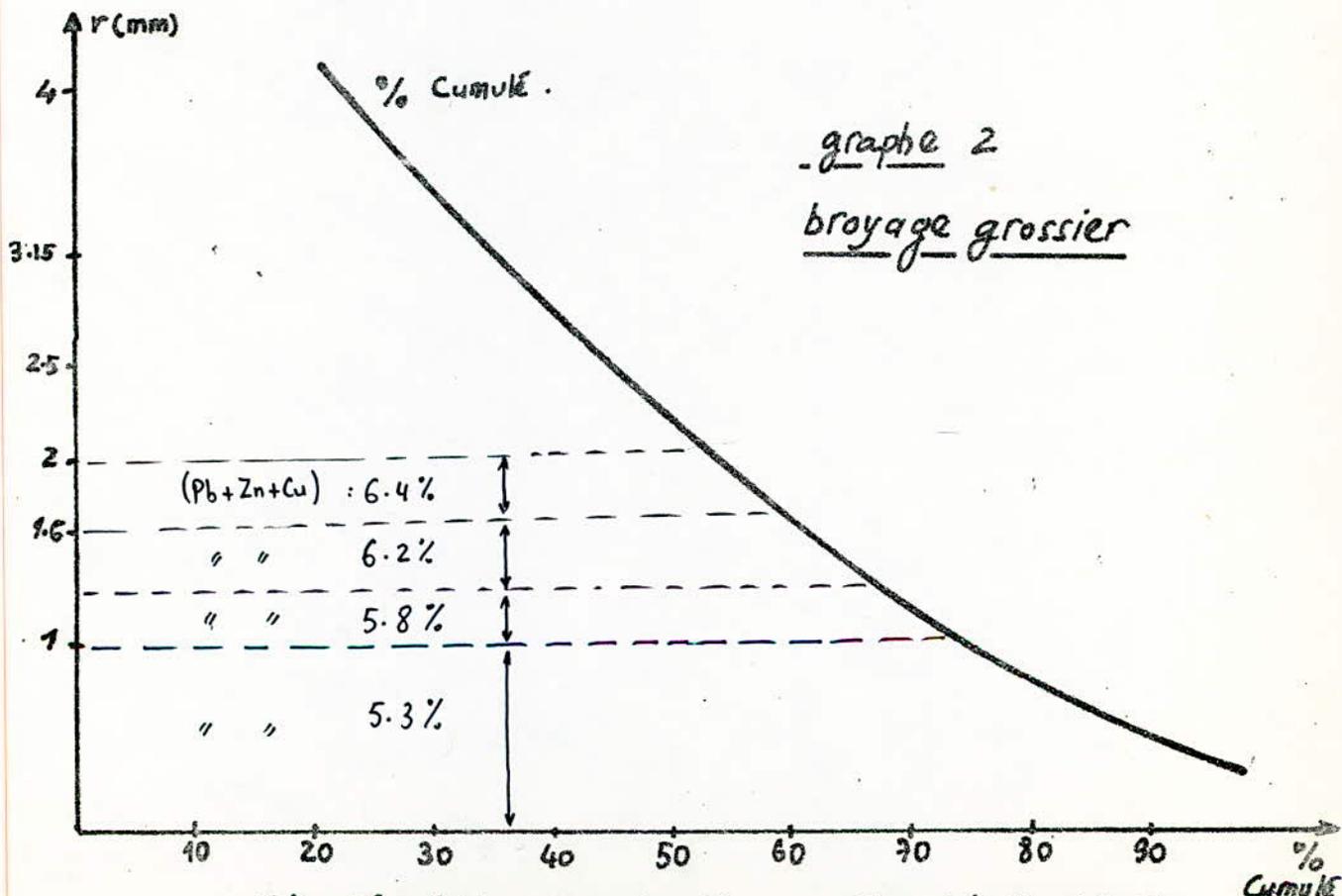
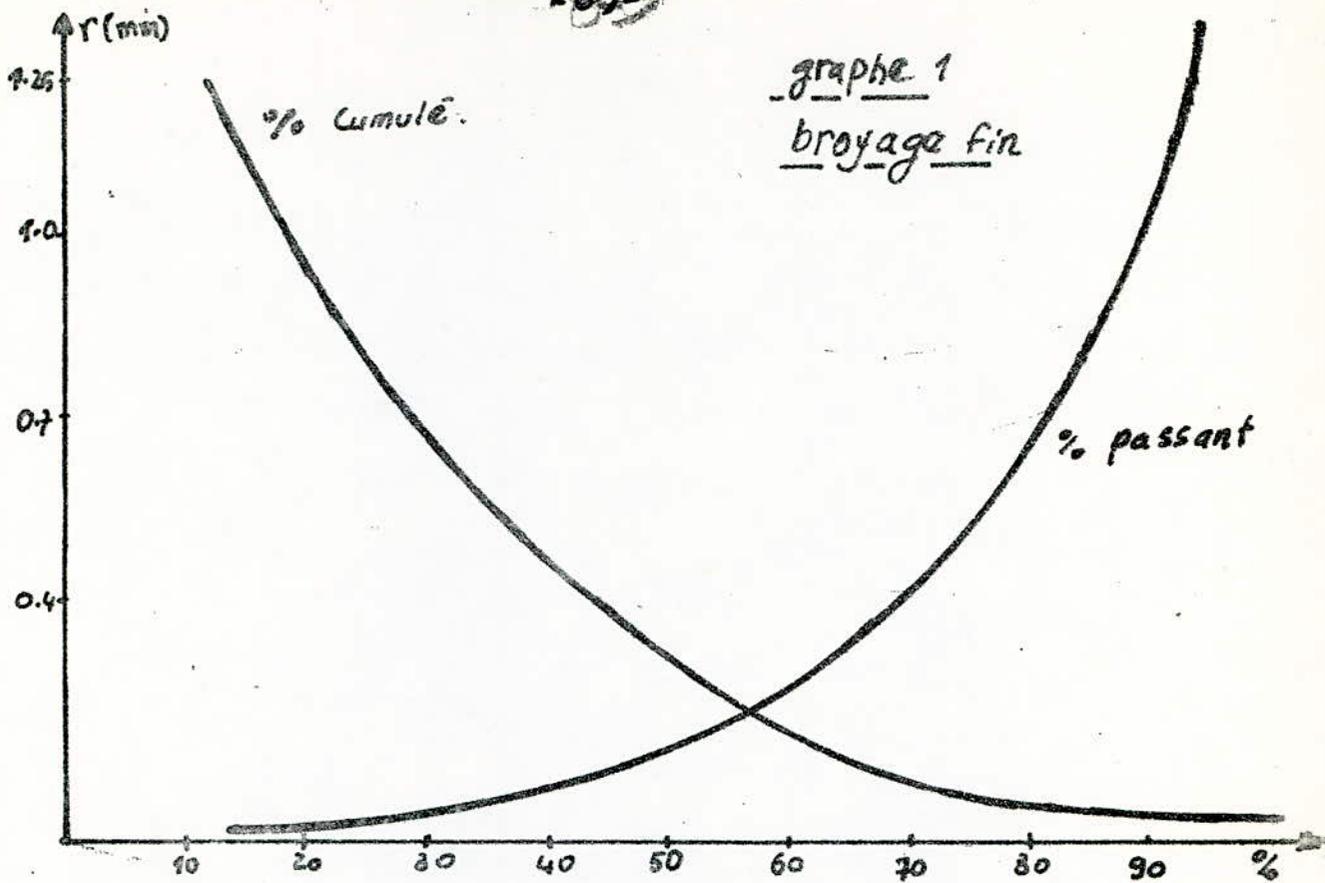
La classe -1.6 + 1.25 mm , compose 6.63% , et elle titre environ 6.2% d'éléments valorisables .

La classe -1.25 + 1mm , compose 3.66 % du minerai, et elle titre environ 5.5% d'éléments valorisables .

La classe -1mm , compose environ 25% du minerai broyé ; elle titre 5.3% en éléments valorisables .

Les classes les plus fines étant les moins riches en éléments de base (métalliques) , il serait donc , intéressant de récupérer les résidus de classification , lors du traitement du minerai à l'échelle industrielle .

-655



Classification granulométrique : Minerai de Oued-Kebir

II- Grillage du minerai :

Le grillage est un grillage oxydant . Son but est de nous indiquer la température du grillage à mort (à mort & cobalt) pour obtenir l'un des deux cas suivants :

- Un minerai grillé avec une fusion partielle ;
- un minerai grillé sans aucune fusion .

Mode opératoire :

Le four utilisé pour le grillage est un four à moufle du type Heraeus . La température est captée par un thermocouple en Pt/Pt.Rh .

Le minerai est placé dans des nacelles plates , puis est porté au four . La durée de chaque grillage est de 20 minutes .

Le minerai grillé est mis, ensuite , dans un dessiccateur pour qu'il refroidisse à l'abri de l'humidité .

Les classes granulométriques utilisées lors du grillage :

- Classe A : + 1.25 mm ;
- Classe B : - 1.25 + 1 mm ;
- Classe C : - 1 + 0.701 mm ;
- Classe D : - 0.701 + 0.4 mm ;
- Classe E : - 0.400 mm .

Les températures de grillage :

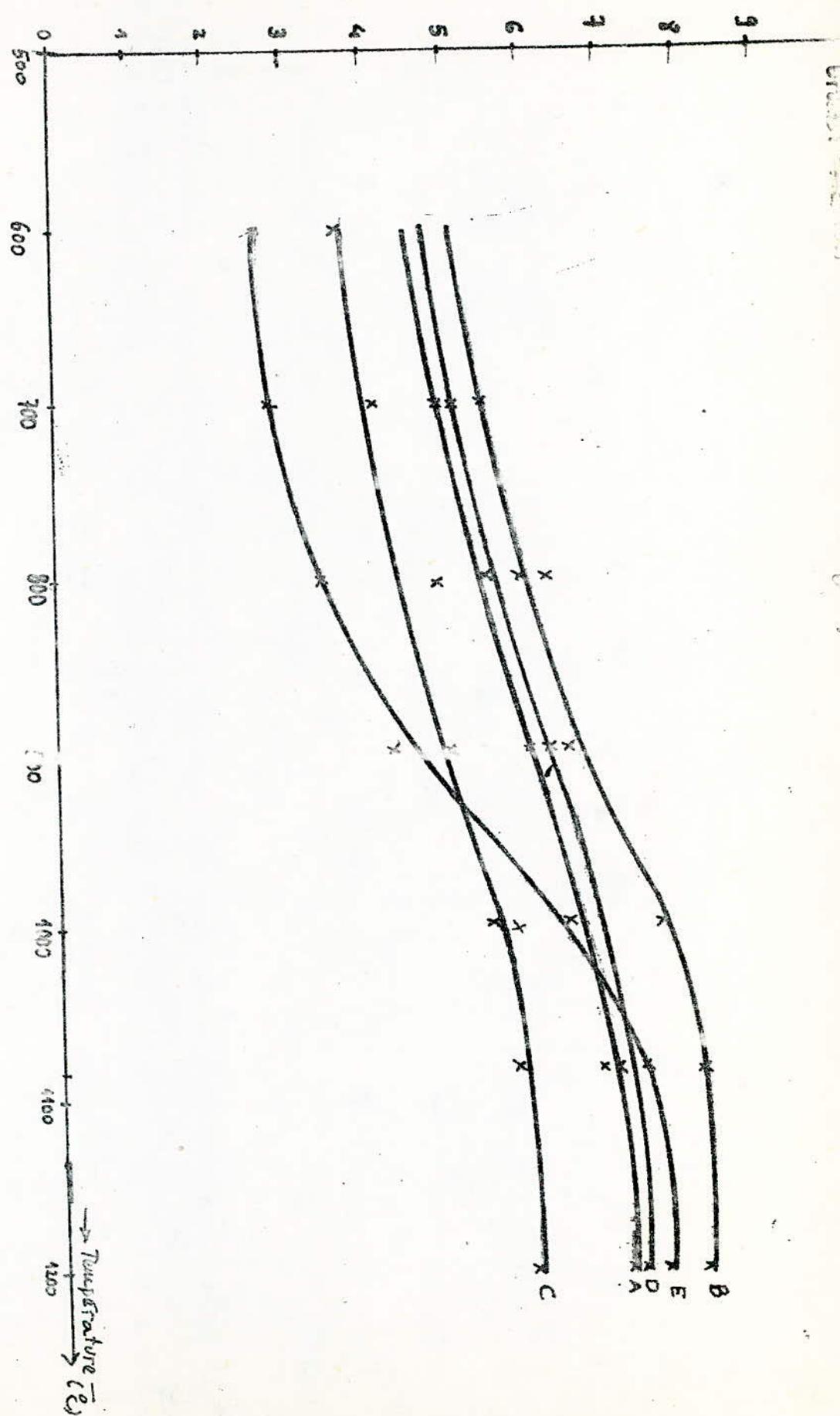
- 600°C , 700°C , 800°C , 900°C , 1000°C , 1100°C et 1200°C .

Résultats :

- Voir le tableau N° I .
- Voir le graphe N°3 .
- L'observation de la fusion partielle du minerai s'est faite après la température de 900°C .
- On remarque sur le graphe , un meilleur grillage pour la granulométrie B , puis (dans l'ordre décroissant) , E , D , A et C .

Tableau 1 :

Classe (mm)	A	B	C	D	E
Masse du creuset (g)	6.023	5.718	94.823	4.910	6.018
Creuset m	m = 10.013	10.748	9.833	9.962	11.060
Creuset chargé m+M	M = 6.449	6.00	5.070	5.052	5.042
TEMPERATURES					
600°C	m = 10.795 $\Delta m = 0.218$ $\frac{\Delta m}{m} = 4.36\%$	10.464 0.254 5.08%	9.650 0.183 3.65%	9.723 0.239 4.73%	10.927 0.133 2.64%
700°C	m = 10.773 $\Delta m = 0.240$ $\frac{\Delta m}{m} = 4.84\%$	10.444 0.274 5.48	89.627 0.200 4.11%	9.704 0.258 5.10%	10.924 0.136 2.70%
800°C	m = 10.743 $\Delta m = 0.271$ $\frac{\Delta m}{m} = 5.43\%$	10.406 0.312 6.24%	9.588 0.245 4.89%	9.660 0.302 5.97%	10.924 0.136 2.70%
900°C	m = 10.721 $\Delta m = 0.289$ $\frac{\Delta m}{m} = 5.79\%$	10.393 0.385 7.50%	9.556 0.253 5.04%	9.645 0.317 6.27%	10.842 0.218 4.32%
1000°C	m = 10.682 $\Delta m = 0.331$ $\frac{\Delta m}{m} = 6.63\%$	10.333 0.385 7.70%	9.556 0.277 5.52%	9.627 0.338 6.69%	10.765 0.295 5.85%
1100°C	m = 10.667 $\Delta m = 0.346$ $\frac{\Delta m}{m} = 6.93\%$	10.308 0.410 8.20%	89.541 0.292 5.83%	9.599 0.363 7.18%	10.687 0.373 7.39%
1200°C	m = 10.652 $\Delta m = 0.361$ $\frac{\Delta m}{m} = 7.32\%$	10.299 0.419 8.38%	9.529 0.304 6.06%	9.587 0.275 7.42%	10.673 0.387 7.67%



Courbes de grillage pour différentes classes
- granulométriques -

Discussions des résultats /

Plusieurs facteurs peuvent avoir influé sur la nature des résultats obtenus :

1- Facteur composition chimique des différentes classes granulométriques(*):

-Classe -2+1.6 mm :

% Cuivre + %Zn + % Pb = 6.4 %

-Classe -1.6 + 1.05 :

%Cu + %Zn + %Pb = 6.2 % .

-Classe -1.25 + 1 mm :

%Cu + %Zn + %Pb = 5.84%.

-Classe - 1 mm :

%Cu + %Zn + %Pb = 5.3 % .

On remarque que les grosses granulométries sont plus riches en éléments valorisables que les petites granulométries . Vu que la teneur en soufre du minerai est reliée à celle du Cu , Zn et Pb , et vu les résultats précédents, on peut observer une plus grande diminution de masse (un degré de transformation plus élevé), pour la grosse granulométrie, lors du grillage .

2- Influence de la diffusion :

a- La diffusion de l'oxygène est plus **grande** dans un petit grain que dans un gros grain de minerai .

b- La diffusion de l'oxygène est plus facile dans une couche de minerai à gros grains que dans une couche de minerai à grains fins .

3- Facteur fusion partielle :

Le commencement de fusion partielle est observé pour la grosse granulométrie, avant la petite granulométrie lors de l'augmentation de la température .

(*): Voir analyse chimique de Mme KARA, (page 62) .

4- Influence du temps :

Pour une même température , le temps nécessaire au grillage d'une quantité de minerai à gros grains , n'est pas le même que celui nécessaire au grillage d'une même quantité de minerai finement broyée .

Conclusion :

- La perte en masse du minerai s'arrête après 1000°C à 1100°C .
- Dès qu'on dépasse la température de 900°C on observe un commencement de fusion partielle de certains grains du minerai (frittage), surtout au niveau des grosses granulométries .
- On choisit la température de grillage à mort à 900°C pour éviter la fusion partielle .

.. .. .

Grillage à mort :

Le grillage à mort dure une heure , dans le même four à moufle déjà utilisé .

Les classes granulométriques choisies pour ce grillage sont :

- A' : -2 + 1.25 mm ;
- B : -1.25 + 1 mm ;
- D : -0.701 + 0.4 mm ..

Le grillage effectué ~~durant~~ une heure , a montré un début de fusion partielle . Alors on a choisi une autre température supplémentaire pour le grillage sans fusion partielle (800°C) .

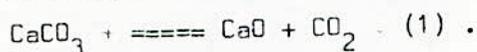
.. .. .

Essais de grillage :

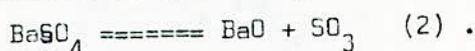
Discussions et calculs :

En supposant , que les éléments constitutants du minerai, se sont transformés en oxydes lors du grillage , les réactions finales les plus importantes , qui auraient probablement eu lieu , sont :

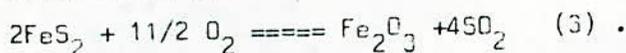
1- Décomposition du carbonate de calcium :



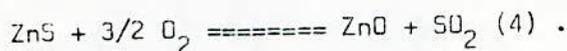
2- Décomposition de la barytine :



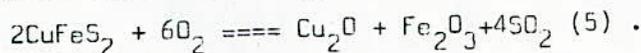
3- OXYDATION de la pyrite :



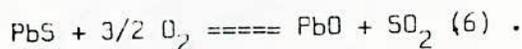
4- Oxydation de la blende :



5- Oxydation de la chalcopryrite :



6- Oxydation de la galène :



En plus de ces réactions on a l'évaporation de l'eau contenu dans le minerai sous forme d'humidité ; et l'oxydation du soufre qui serait sous d'autres formes .

Calcul :

Connaissant la teneur probable de chaque élément constituant , on peut en déduire le degré de transformation du minerai après le grillage ;

1- La perte en masse totale lors du grillage serait égale à :

$$\sum x_i y_i + \%S_1 + \text{H}_2\text{O}_v .$$

x_i : Teneur du composé i dans le minerai .

y_i : Perte en masse du composé i après sa transformation en un oxyde .

- Détermination du % Fe (pyrite) et % Fe (chalcopryrite):

On suppose que tout le cuivre est sous forme de chalcopryrite ;

$$\% \text{ Fe (sous forme de chalcopryrite) } = \frac{\% \text{ Cu} \times M(\text{Fe})}{M(\text{Cu}) \times 2} = 0.94 \% .$$

$$\% \text{ Fe (sous forme de pyrite) } = 2.73 - 0.94 = 2.39 \% .$$

Calcul des y_i et des x_i :

$$- y_1 = \frac{100 M(\text{SO}_3)}{M(\text{BaSO}_4)} = 34.35 \%$$

$$x_1 = \frac{\% \text{ Sulfates} \times M_{\text{BaSO}_4}}{M(\text{S})} = 8.24 \% .$$

$$- y_2 = \frac{100 M_{\text{CO}_2}}{M(\text{CaCO}_3)} = 39.97\%$$

$$x_2 = \frac{\% \text{ Ca} \times M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{Ca})} = 1.8 \%$$

$$- y_3 = 100 \frac{4M(\text{SO}_2) - 11/2M(\text{O}_2)}{2M(\text{FeS}_2)} = 33.44\% ;$$

$$x_3 = \frac{\% \text{ Fe} \times M(\text{pyrite})}{M(\text{Fe})} = 5.14\% .$$

$$- y_4 = 100 \frac{M(\text{SO}_2) - 3/2M(\text{O}_2)}{M(\text{ZnS})} = 16.48\% ;$$

$$x_4 = \frac{\% \text{ Zn} \times M(\text{ZnS})}{M(\text{Zn})} = 1.04\% .$$

$$- y_5 = 100 \frac{4M(\text{SO}_2) - 6M(\text{O}_2)}{M(\text{CuFeS}_2)} = 17.44\% ;$$

$$x_5 = \frac{\% \text{ Cu} \times M(\text{CuFeS}_2)}{M(\text{Cu})} = 1.1 \%$$

$$- y_6 = 100 \frac{M(\text{SO}_2) - 3/2 M(\text{O}_2)}{M(\text{PbS})} = 6.7 \% ;$$

$$x_6 = \frac{\% \text{ Pb} \times M(\text{PbS})}{M(\text{Pb})} = 3.61 \%$$

$$\sum x_i y_i = 5.87 \% .$$

2- Détermination du taux de soufre sous forme de sulfures et sulfates :

$$\text{CuFeS}_2 : \% \text{ S} = \frac{\% \text{ CuFeS}_2 \times 2 M(\text{S})}{M(\text{CuFeS}_2)} = 0.38 \% .$$

$$\text{FeS}_2 : \% \text{ S} = \frac{\% \text{ FeS}_2 \times 2 M(\text{S})}{M(\text{FeS}_2)} = 2.74 \% .$$

$$\text{ZnS} : \% \text{ S} = \frac{\% \text{ ZnS} \times M(\text{S})}{M(\text{ZnS})} = 0.34 \% .$$

$$\text{PbS} : \% \text{ S} = \frac{\% \text{ PbS} \times M(\text{S})}{M(\text{PbS})} = 0.48 \% .$$

$$S_{\text{sulfaté}} = 1.13 \% .$$

$$S_s = 1.13 + 0.38 + 2.74 + 0.34 + 0.48 = 5.07 \% .$$

$$S_{\text{total}} = 7.05 \% .$$

$$S_1 = 7.05 - 5.07 = 1.98 \% .$$

Le degré de transformation = d ;

$$\%S_1 + x_i y_i + (H_2O)_V = 2 + 5.9 + \% H_2O_V .$$

$$d = \% H_2O_V + 7.9 \%$$

Comme la perte au feu est égale à environ 8.8 % (effectuée à 1000°C durant deux heures) , on a le pourcentage probable d'humidité dans le minerai égale à : $\% H_2O_V = 8.84 - 7.9 = 0.94 \%$.

On peut supposer que l'on avait initialement environ 1% d'humidité dans le minerai .

Conclusion :

Le degré de transformation théorique qui est de 8.8 % environ est donc proche du degré de transformation pratique qui est environ de 8.38 % (grillage de la classe B) .

D'où on peut conclure que l'opération de grillage à mort effectuée , a donné d'assez bons résultats .

.. .. .

III- LIXIVIATION

La lixiviation a été effectuée à l'aide de l'acide sulfurique, utilisé à différentes concentrations en masse :

10%, 15 %, 20 %, 25 % et 30 % .

Mode opératoire :

La quantité à lixivier est égale à 10g de chaque classe granulométrique .

La quantité d'acide utilisé pour chaque opération de lixiviation est de 100 cm³ . Le temps de lixiviation est de 1 heure .

On a utilisé des bechers de 800 ml .

L'agitation a été effectuée grâce à des agitateurs magnétiques .

Après la lixiviation , on laisse décanter la solution obtenue , puis on procède à la filtration avec du papier filtre sans cendres .

Une fois la filtration , terminée , on sèche le met dans un creuset et on le calcine dans le four à la température de 400 à 500°C .

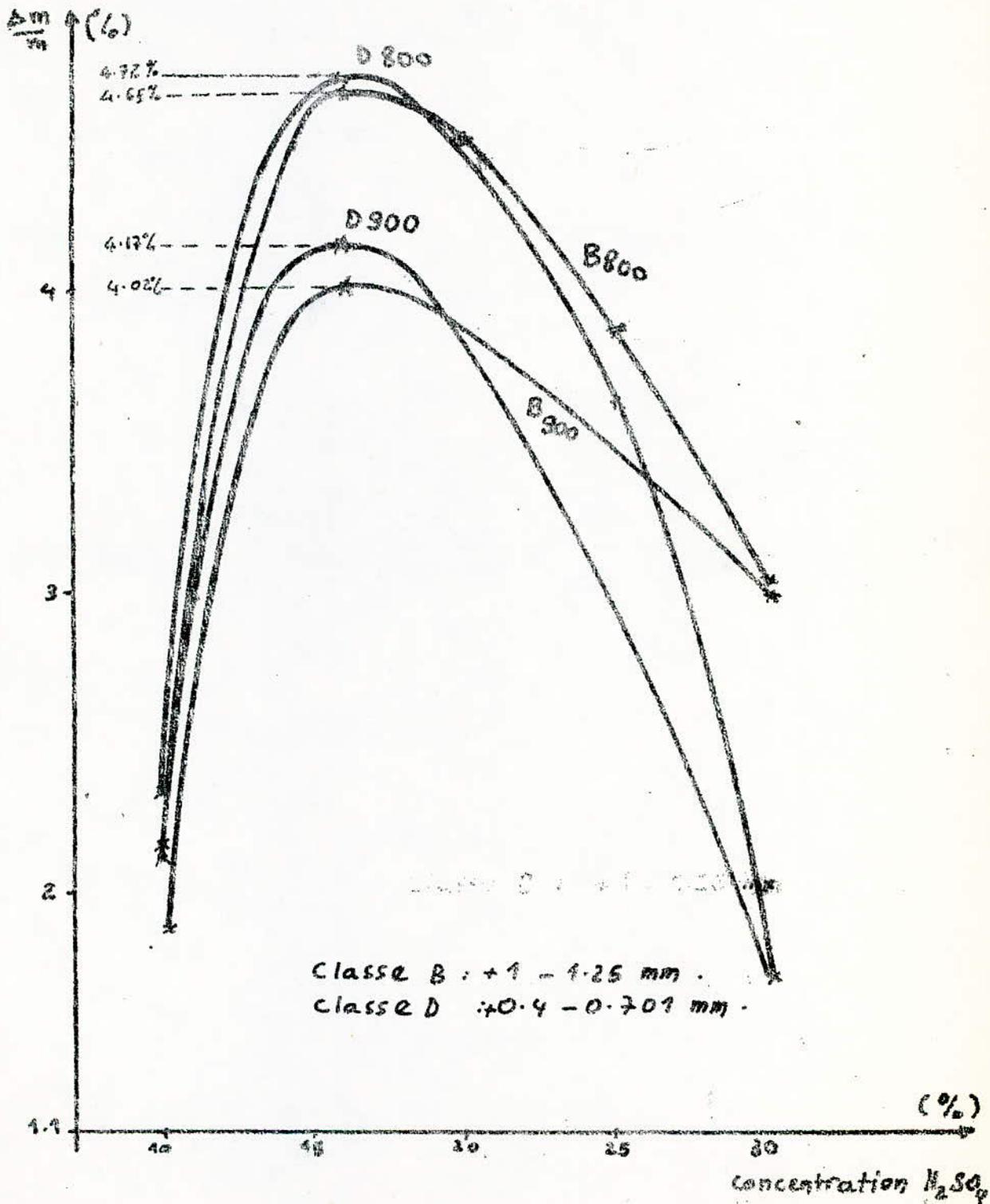
Le creuset est pesé avant et après la calcination à l'aide d'une balance analytique .

Résultats :

Les résultats sont donnés par le tableau suivant :

Concentration en H ₂ SO ₄ (%)		10	15	20	25	30
Perte en masse : $\frac{\Delta m}{m}$	B-800°C	2.16	4.65	4.51	3.87	3.04
	B 900°C	1.88	4.02	3.88	3.41	2.90
Perte en masse : $\frac{\Delta m}{m}$	D 800°C	2.33	4.72	3.97	3.62	2.01
	D 900°C	2.13	4.17	3.10	2.89	1.72

- 27-5
- graphe 6 -



Lixiviation du minerai de Oued-Kebir

La représentation graphique est comme suit :

- 1- Courbes de lixiviation de toutes les classes (graphe N°4).
- 2- Courbes de comparaison entre la lixiviation de la classe granulométrique fine et celle de la grosse classe , pour la température de 800°C (graphe A-5).
- 3- Courbes de comparaison entre la lixiviation de la classe fine et celle de la grosse classe , pour la température de 900°C (graphe b-5)
- 4- Comparaison entre la lixiviation d'une même classe aux différentes températures de grillage 800°C et 900°C :
 - Granulométrie B : graphe c-5 .
 - Granulométrie D : graphe d-5 .

Conclusion :

On remarque une plus grande récupération pour la fine granulométrie que pour la grosse granulométrie .

Le maximum de récupération par lixiviation est obtenu pour une concentration d'acide se situant entre 15 et 20 % (plus proche de 15 % que de 20%).

Pour des concentrations d'acide plus élevées , c'est la grosse granulométrie qui donne de meilleurs résultats de lixiviation .

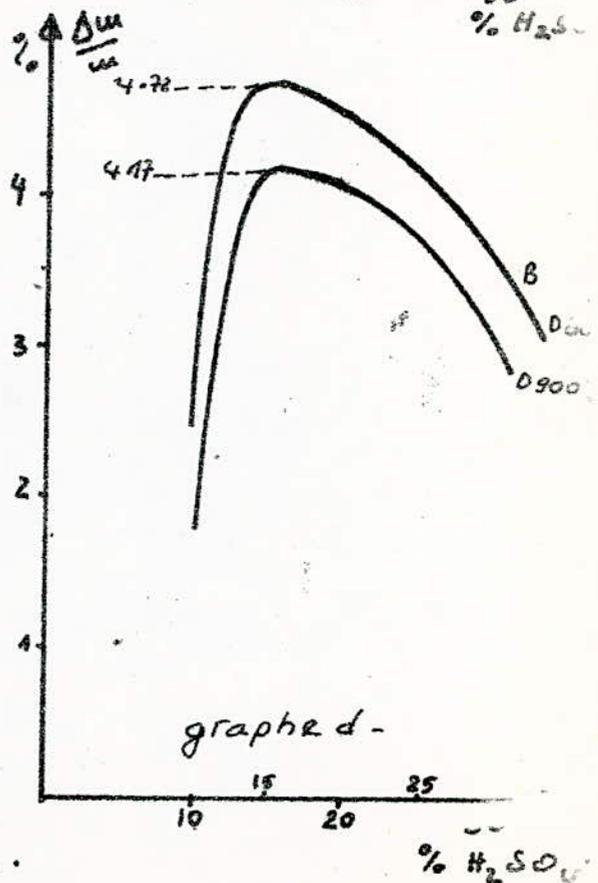
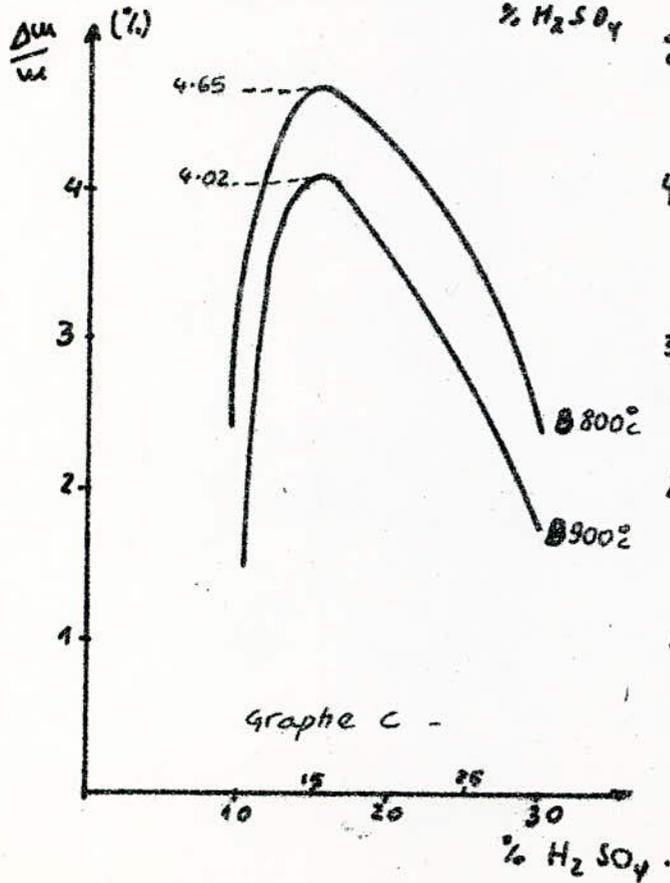
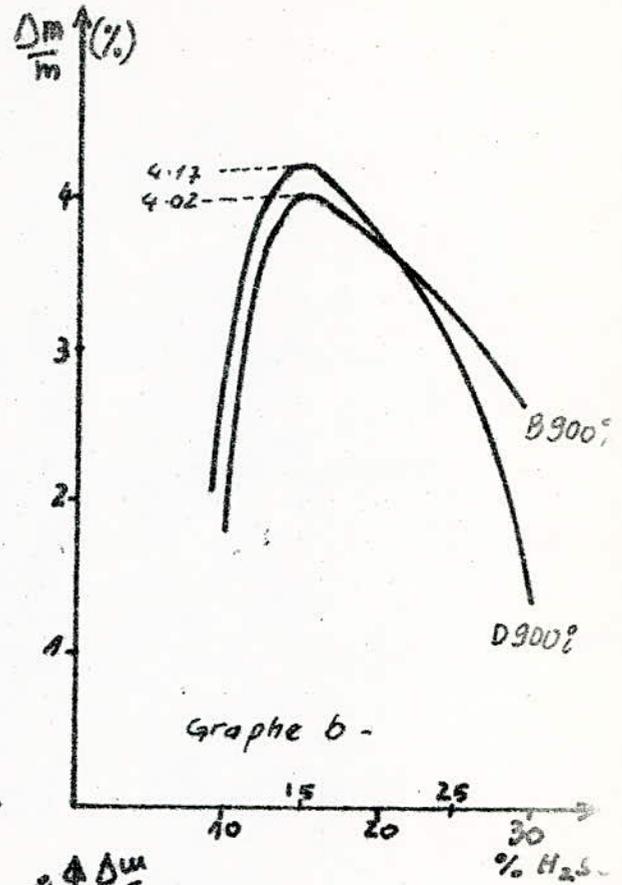
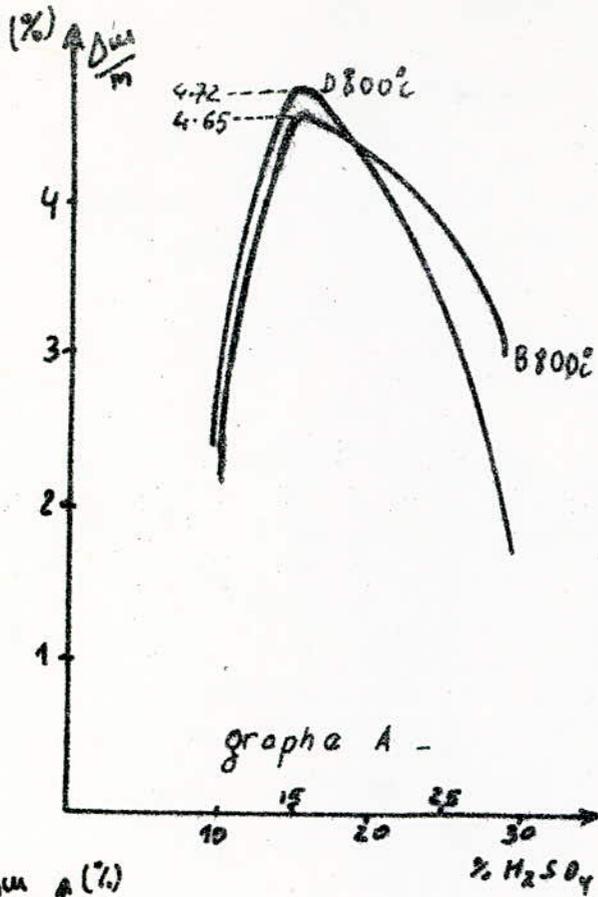
Un minerai grillé sans apparition de fusion partielle, donne de meilleurs récupération qu'un minerai grillé où l'on observe un début de fusion partielle (frittage) .

Discussions et calculs :

Après le grillage , on atteint une moyenne de perte en masse de 8.5 % ; de 100g de minerai il nous resterait donc 91.5 g .

- Nouvelle teneur de Cu $= (0.38/91.5)100 = 0.42 \%$.
- Nouvelle teneur de Zn $= (0.60/91.5)100 = 0.66 \%$.
- Nouvelle teneur de Pb $= (3.13/91.5)100 = 3.42 \%$.
- Nouvelle teneur de Fe $= (2.73/91.5)100 = 2.98 \%$.

- graph 5



La valeur maximale de Cu et de zinc qui peut être mise en solution par l'acide sulfurique est de 1.08 % .

Lors de la lixiviation on a eu 4.5% du minerai mis en solution ; en enlevant les 1.08 % de cuivre et de zinc , et les 2.98 % de fer, qu'on suppose totalement dissolus par l'acide sulfurique , on aurait 4.1 % d'éléments mis en solution (le plomb n'est pas soluble dans les solutions d'acide sulfurique) . La différence (4.5 - 4.1 = 0,4 %) devrait constituer d'autres éléments pouvant être dissous par H_2SO_4 .

Sachant qu'il est fort peu probable que tout le fer soit mis en solution , une bonne partie du minerai dissout, peut être constituée par des éléments de la gangue .

Vu que la composition d'environ 40 % du minerai reste inconnue, et vu les raisons citées précédemment , l'évaluation de la récupération des métaux de base (Cu et Zn) est difficile .

Il reste dans le minerai ,après lixiviation ,environ 3.4 % de plomb sous forme d'oxyde PbO qu'on pourrait exploiter selon la métallurgie propre au plomb .

.. .. .

Deuxième partie :

Minerai oxydé de CAVALLO :

C'est le même minerai qu'a étudié S.GUEMAR dans le cadre de son projet de fin d'études : "Essai réduction directe d'un minerai de cuivre oxydé".

Le mineral metallique de base est le malachite; on remarque aussi la presence d'un peu d'azurite .

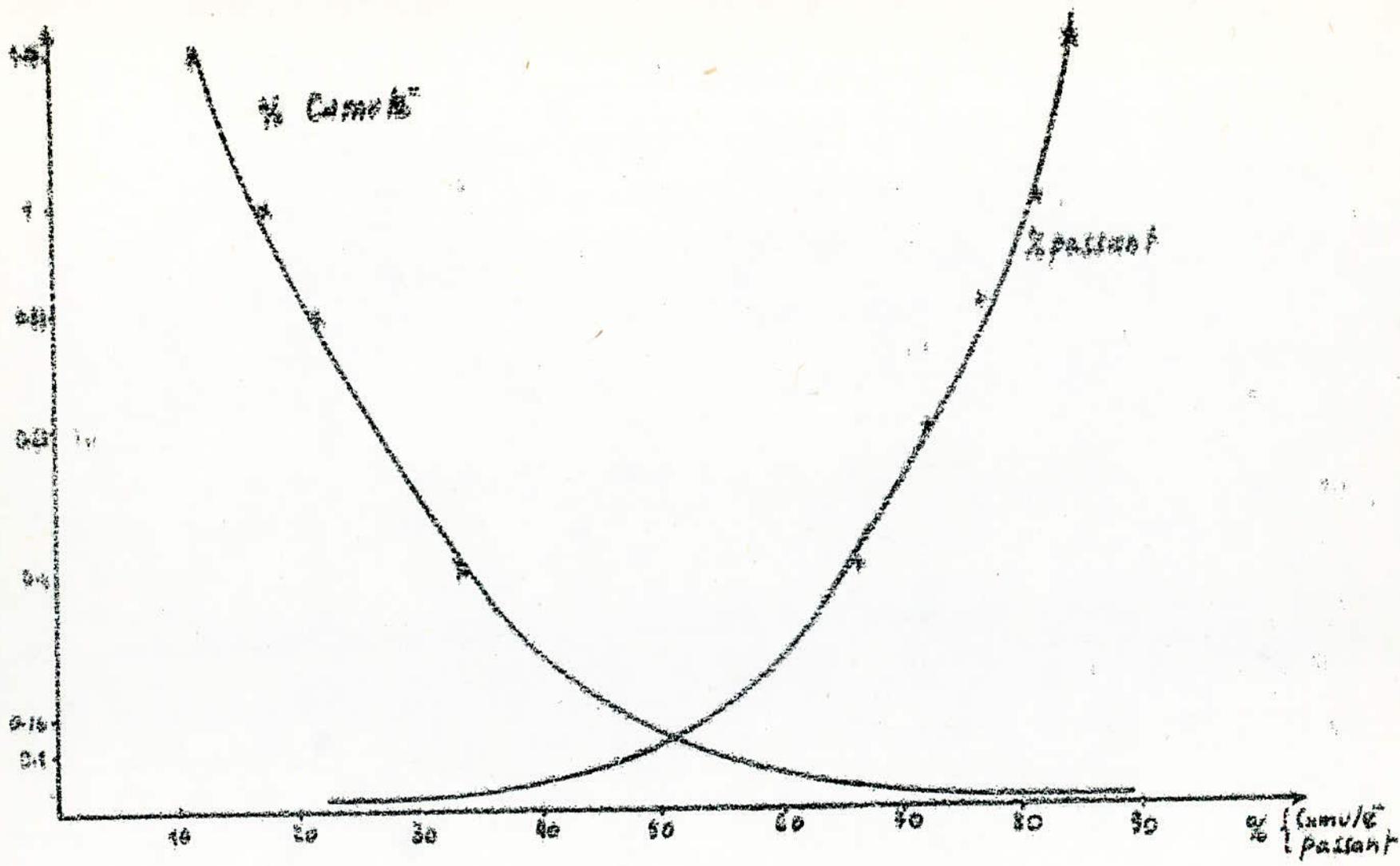
La composition chimique doit être la même que celle donnée par S.Guemar .

1- Classification granulométrique :

La classification a été effectuée après un broyage au broyeur à cylindres (pour une ouverture de 10 mm) , suivie d'un broyage plus poussé au broyeur à boulets : le nombre de boulets utilisés était de quatre (4) , et le temps de broyage était limité à 5 mns; afin d'éviter d'obtenir à la fin de l'opération que de la très fine granulométrie .

Les tamis utilisés pour la classification granulométriques sont les suivants : 1.25 mm ; 1mm ; 0.833mm ; 0.63mm ; 0.4 mm ; et 0.16 mm. Les résultats de cette classification sont les suivants :

Classe mm	Refus (g)	Refus (%)	Cumulé %	%passant		
+ 1.25 mm	128.8	14.72	14.72	100		
+1 -1.25	29.4	3.36	18.08	85.28		
+ 0.83- 1.1	40.9	4.67	22.75	81.92		
+ 0.63- 0.833	38.1	4.35	27.10	77.25		
+ 0.40 - 0.63	55.8	6.37	33.47	72.90		
+ 0.16-0.4	109.5	12.51	45.98	66.53		
-0.16	472.8	54.02	100	54.02		
TOTAL	875.3	100	—	—		



Classification granulométrique du minerai
de Cavallone.

Résultats graphiques :

Voir graphe N° 6 .

2- La flottation :

La flottation des minerais oxydés étant difficile , et les différentes méthodes possibles difficilement applicables , comme il a été montré dans la partie théorique , et vu le résultat de flottation obtenu par S.Guemar (sur ce même minerai) lors de l'élaboration de sa thèse de fin d'études , on conclue qu'il serait vain d'essayer d'enrichir ce minerai par flottation .

3- La lixiviation:

Pour lixivier ce minerai , on a choisi deux classes granulométriques :

A* : + 0.63 - 1.25 mm ; représentant 12.38 % du minerai broyé.

B* : + 0.16 - 0.63 mm ; représentant 18.88 % du minerai .

On a utilisé de l'acide sulfurique dilué à :

10 % , 20 % , 30 % et 15 % .

Mode opératoire :

On a utilisé des béciers de 800 ml , dans les quelles , on met le minerai broyé (10 g par essai), et on lui ajoute 100ml d'acide sulfurique . L'agitation est effectuée grâce à un agitateur magnétique.

La durée de l'opération de lixiviation est de 1 heure .

Après la mise en solution , on décante , on filtre , puis on sèche le minerai lixivié (le résidu) dans une étuve . On calcine ensuite le papier filtre, contenant le minerai , dans le four, dans un creuset, à la température d'environ 450°C.

Les mesures de poids sont faits à l'aide d'une balance analytique (Mettler H 10) .

Résultats :

Concentration de H ₂ SO ₄ (%)	10	15	20	30
Classe A* $\frac{\Delta m}{m}$ (%)	7.49	7.50	7.58	4.36
Classe B* $\frac{\Delta m}{m}$ (%)	8.23	8.65	9.14	6.94

Conclusion :

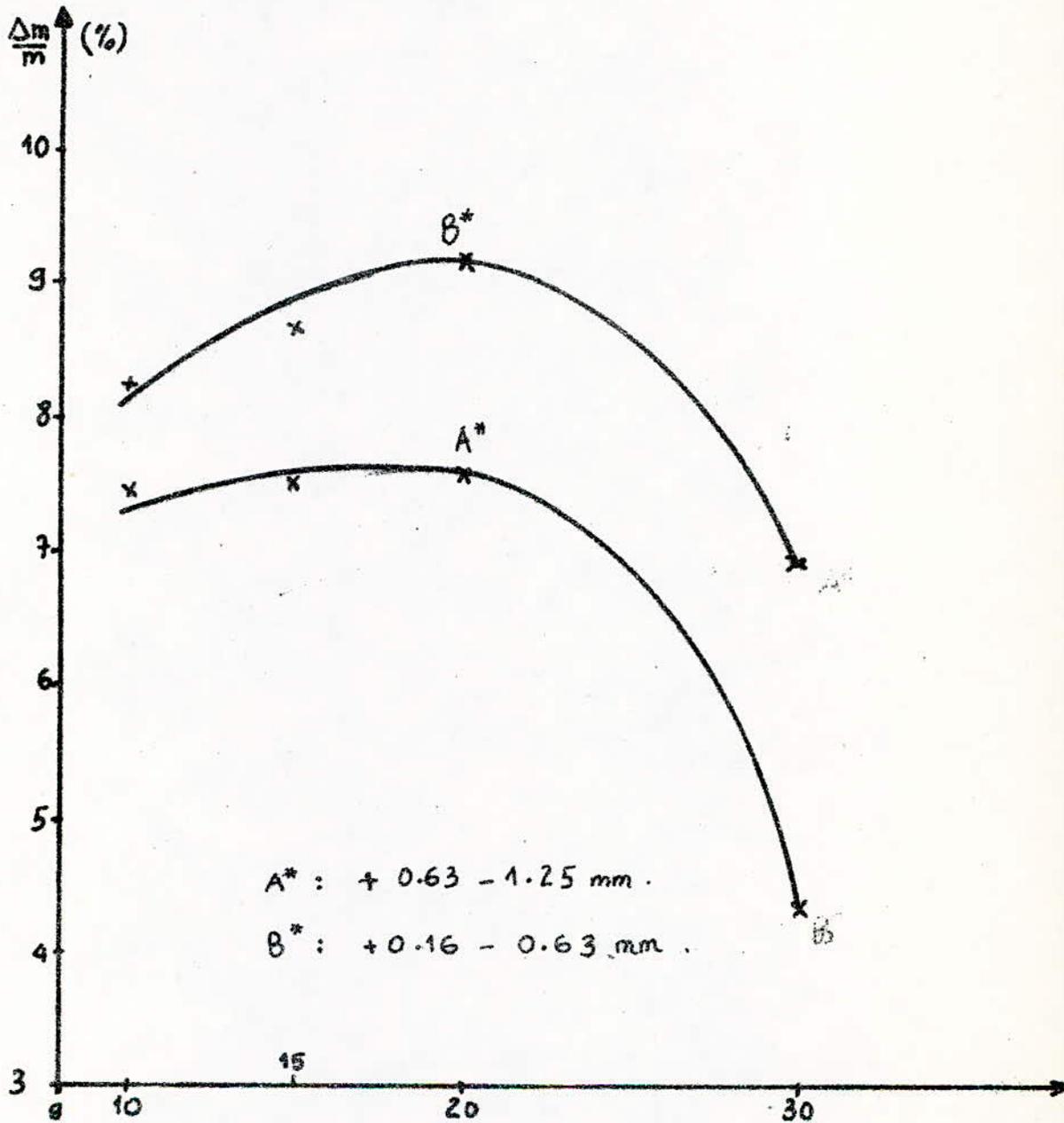
Le maximum de lixiviation est atteint pour une concentration d'acide sulfurique d'environ 20 % .

La lixiviation est meilleure pour la classe granulométrique fine.

.. .. .

-833

graphe 7



Courbes de lixiviation du minerai
oxyde de CAVALLO -

CONCLUSION GENERALE /

A la fin de cette étude , je suis arrivé aux conclusions suivantes :

- Le minerai étant pauvre en cuivre ,le traitement par voie humide est tout désigné pour son extraction.

-Le gisement étant composé de différents types de minerais : Sulfurés ,oxydés et mélanges des deux , avec une compénétration étroite entre les minéraux decuivre et la pyrite ; cela rend la concentration par flottation difficile . Alors , il faut chercher , soit une ~~autre~~ méthode de concentration plus appropriée , soit un autre procédé de flottation qui donnerait des meilleurs résultats du côté récupération, comme du côté rentabilité économique .

-- Une étude des possibilités de traitement de ce minerai , doit se faire sur des échantillons representants la totalité du gisement (par exemple : Des mélanges ,selon la ^oprportion de chaque type de minerai dans le gisement).

- Le procédé d'extraction du cuivre par réduction directe , doit être étudié d'une façon approfondie , en se penchant sur la possibilité d'utiliser le gaz naturel (CH_4) pour cette réduction.

- Le traitement de ce minerai doit permettre la récupération de tous les éléments valorisables qu'il peut contenir, selon un processus économique (rentable) .

.. .. .

