

وزارة التعليم والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHEQUE

DEPARTEMENT DE MINES ET METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

Sujet

Etude des transformations des sulfures de cuivre pendant le grillage oxydant

Proposé par :

Mr C. MAZANEK

Etudié par :

LAMRI
SAOUEL

Dirigé par :

Mr C. MAZANEK

Promotion : Juin 85



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

—»«—

DEPARTEMENT DE MINES ET METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

Sujet

***Etude des transformations
des sulfures de cuivre
pendant le grillage oxydant***

Proposé par :

Mr C. MAZANEK

Etudié par :

**LAMRI
SAOUEL**

Dirigé par :

Mr C. MAZANEK

Promotion : Juin 85

* ملخص *

هذا الموضوع يتناول على دراسة تحولات كبريت النحاس
خلال التعمير من المؤكسد.
تمت تأثير الفعل المؤكسد للهواء في درجات الحرارة العالية
يتحول كبريت النحاس إلى كبريتات وأكسيد
لقد بينا درجة التحول بدلالة أبعاد الحبيبة ودرجة الحرارة

* ABSTRACT *

-This project consists to study the transformations of sulphide copper in oxidizing roasting.

Under the oxidizing action of the air at high temperature, the sulphide copper will be transformed into sulphates and oxides.

We have determined the stages of transformation in terme of granulometrie and temperature.

* RESUME *

-Ce projet consiste à étudier les transformations des sulfures de cuivre pendant le grillage oxydant.

Sous l'action oxydante de l'air à haute temperature, les sulfures de cuivre se transforment en sulfates et en oxydes.

On a determiné le degré de transformation en fonction de la granulométrie et la température.

*** DEDICACES ***

A la mémoire de ma mère

A la mémoire de ma sœur

A mon père, à qui je dois le respect et la reconnaissance

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce modeste travail .

L.SAQUEL./

*** R E M E R C I E M E N T S ***

-Je tiens à remercier vivement mon
promoteur, Monsieur C. MAZANEK pour son devouement
et pour l'aide qu'il m'a apporté.
PAR la même occasion je remercie tous les professeurs
qui ont contribué à ma formation.
Enfin, toutes les personnes qui ont de près ou de loin
contribué à l'élaboration de ce projet, trouvent ici
ma vive reconnaissance, en particulier: Saïd KHOUDOUR,
Mourad BOUZEGHRANE et Nacerdine BOUFASSA.

L.SAQUEL /

- S O M M A I R E -

INTRODUCTION	1
I-PRINCIPAUX MINERAIS	3
A-Les minerais sulfurés	3
B-Les minerais oxydés et mixtes	3
C-Le cuivre natif	4
II-LES GISEMENTS	5
III-TENEURS DES MINERAIS EXPLOITES	5
IV-ENRICHISSEMENT DU MINERAIS	6
1-Traitements mecaniques préliminaires	6
2-Procédés de séparation	6
V-METALLURGIE DU CUIVRE	8
1-Pyrometallurgie	8
2-Hydrometallurgie	12
VI-LE GRILLAGE	14
A-Le grillage chlorurant	14
B-Le grillage sulfatant	15
C-Le grillage oxydant	16
VII-GRILLAGE DES SULFURES DE CUIVRE	17
1-Grillage du premier type	18
2-Grillage du deuxième type	20
VIII-LES FOURES DE GRILLAGE	21
IX-LES PROPRIETES DU SOUFRE	23
X-THEORIE DE GRILLAGE DES MINERAIS ET DES CONCENTRES	26
A-Les points d'oxydation des sulfures	26
B-Conditions pour le grillage oxydant	26
C-Conditions pour la formation des sulfates	28
D-Equilibre dans la reaction de formation de SO_3	31
XI-AFFINITE DES METAUX POUR LE SOUFRE	35
A-Pression de dissociation des sulfures	35
B-RAFFINAGE DES Metaux par le soufre	37
C-Reactions entre sulfures et oxydes des différents métaux	38
D-Intéraction entre sulfure et oxyde du même metal	38
XII-LES TRANSFORMATIONS DES SULFURES DE CUIVRE	41
A-REACTIONS Cu_2S-O_2	42

B-Reactions Cu_2S - Produits d'oxydation	42
C-Reactions entre les divers produits d'oxydation	44
XIII-RESULTATS DE GRILLAGE DES SULFURES DE CUIVRE	49
A-Grillage de la chalcosine	49
B-Grillage de la covelline	49
C-Grillage des sulfures massifs	54
D-Grillage des sulfures mixtes de fer et de cuivre	55
-Grillage de la chalcopyrite	56
-Grillage de la bornite	57
-Conclusion	57
XIV-ESSAIS EXPERIMENTAUX :	
A-Descriptions du minerai	58
1-Characteristiques du minerai	58
2-Etude minéralogique	59
3-Analyse chimique	60
B-Opérations préparatoires	61
-Le concassage	61
-Le broyage	61
-Le tamisage	61
C-Descriptions des methodes de travail	62
1-Installation de l'appareillage	62
2-Grillage du minerai	62
-Facteurs influançants	62
D-Le degré de transformation	63
E-Resultats	64
F-Intérpretation des resultats	66
CONCLUSION	68

INTRODUCTION

Les minerais utilisés pour l'extraction du cuivre sont généralement les sulfures qui contiennent souvent une quantité variable de sulfure de fer (pyrite ou pyrrothine) qui peut même dans certains ^{cas} constituée le minéral le plus abondant, et d'autres impuretés qui sont parfois intéressantes telles que: As, Sb, Pb, Au, Ag, Ni, etc...

Tandis que la production à partir des oxydes représente probablement 5 à 10% de la production globale.

Deux méthodes fondamentales sont utilisées: -Voie sèche
-Voie humide.

C'est la première qui est la plus souvent utilisée, mais il y'a beaucoup de gisements mixtes qui peuvent être actuellement traités par voie humide qui est développée pour les minerais pauvres qui se prêtent mal à la flottation. Le grillage des sulfures de cuivre est une étape essentielle des procédés d'extraction métallurgique aussi bien par voie sèche que par voie humide et qui conditionne partiellement le succès des opérations qui le suivent.

Le sulfure de cuivre est un composé relativement stable, l'hydrogène n'enlève que lentement le soufre, l'action capitale dans la pratique est celle de l'oxygène.

Dès 300°C, le sulfure de cuivre se combine à l'oxygène pour former le sulfate de cuivre qui peut être décomposé en $SO_2 + CuO$ ou bien être oxydé par un excès d'air $Cu_2S + CuSO_4$ comme il peut réagir lui même sur les sulfures voisins.

Les réactions s'accomplissent non seulement par l'oxygène mais mieux encore par l'anhydride sulfurique, qui peut

se former dans le milieu à partir des gaz sulfureux.
Si la température dépasse 800°C , les oxydes de cuivre
réagissent sur le sulfure de cuivre et l'on peut obtenir
du cuivre métallique.

L'efficacité d'un grillage dépend de plusieurs facteurs
dont la granulométrie et la température sont les importantes.
La température de grillage sera d'autant plus élevée que
le grain est plus gros et plus basse que le grain est plus
fin, à cause du bon contact de l'interface solide-gaz.

LES PRINCIPAUX MINÉRAIS DE CUIVRE.

Il existe deux grandes familles minérales de minerais de cuivre : Les sulfures et les oxydes.

A) - Les minerais sulfurés :

Ces minerais constituent la principale source de cuivre, ils représentent 80% de la production mondiale. Les minerais les plus répandus sont :

- La chalcopirite Cu_2S, FeS_3 (ou $CuFeS_2$) de couleur jaune, on la trouve généralement en même temps que la pyrite FeS_2 , dont la distingue une couleur à l'état cristallisé en octaèdre quadratique et qui peut même dans certains cas constituer le minéral le plus abondant.

- La chalcocine: Cu_2S orthorombique de couleur noire

- La covélline: CuS noire parfois bleuâtre.

- Les cuivres gris: Ce sont des sulfures complexes contenant aussi de l'arsenic et de l'antimoine.

La tétraédrite $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ et la tennantite $Cu_{12}As_4S_{13}$ avec remplacement possible de Cu par (~~Ag, Hg, Zn, Fe~~) :

Ag, Hg, Zn, Fe et de As par Bi, Sn, Ge.

dans de très nombreux minerais sulfurés, on constate la présence de ~~quantités~~ quantités appréciables d'argent et d'or et parfois platinoides.

B) - Les minerais oxydés et mixtes :

Ces minerais sont souvent très pauvres (~~ou très riches~~) mais on les trouve en grande abondance, ils représentent 15% de la production mondiale, ce type de gisement constitue le plus souvent les étages

supérieures des gîtes qui en profondeur sont entièrement sulfurés, la minéralisation est principalement de :

- La malachite: $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ de couleur verte.
- L'azurite: $2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ de couleur bleue.
- La cuprite: Cu_2O , cubique rouge assez répandue.
- La laconite: CuO , noire et assez rare.

dans certains minerais oxydés et mixtes, on constate la présence des métaux tels que: le cobalt, l'argent, l'or, etc...

C) - Le cuivre natif:

on trouve parfois du cuivre natif en globules dans les minerais, il représente les 5% de la production mondiale, qui par simple fusion on extrait le métal remarquablement pur.

Il existe en quantités importantes dans la région des lacs aux USA et aux Brésil (COROCORO);.

II.-LES GISEMENTS.

Les gisements les plus importants sont aux USA, en URSS, au Canada, au Chili, en Zambie et au Zair; et L'Algerie à un gisement à Ain Barbar(Annaba) et de grands travaux de recherche actuellement pour l'extraction du gisement de Cavalo(Djidjel).

III.-TENEURS DES MINERAIS EXPLOITES:

Les teneurs de 4 à 6% en cuivre sont considérées comme riches. DE grands projets actuellement en cours d'étude prévoient l'exploitation des minerais titrant moins de 0,8% en cuivre, de grosses installations aux USA traitent cependant jusqu'à des teneurs de 0,6 à 0,9% en cuivre, la présence de faibles quantités de minéraux secondaires tels que: l'or, l'argent, et molybdénite est souvent déterminante pour assurer la rentabilité de pareilles exploitations.

IV. ENRICHISSEMENT DU MINÉRAI

Le minerai subit les opérations préparatoires avant d'être mis au traitement métallurgique proprement dit.

I-Traitements mécaniques préliminaires.

Ces traitements qui comprennent le concassage, le broyage et le tamisage ont pour but d'obtenir le minerai en morceaux de dimensions convenables.

A-Le concassage:

Il a pour but de transformer les blocs de minerai en morceaux de 5 à 10 mm, il se fait généralement en deux ou trois étapes.

B-Le broyage:

Cette opération a pour but de compléter l'action du concassage, en réduisant le minerai en poudre fine dont les particules ont un diamètre de l'ordre de 1 mm et moins.

C-Le tamisage:

Il consiste à classer les morceaux de minerais suivant leur grosseur et permet aussi de séparer les parties fines en vue de leur agglomération.

2-Procédés de séparation:

Ces traitements ont pour but de séparer la gangue de la combinaison utile, ou de séparer deux éléments utiles de nature chimique différente dans un minerai complexe.

A-Enrichissement gravimétrique:

ce procédé s'effectue dans

divers fluides (eau, liqueur, ou pulpe dense), il ^{est} de plus en plus rarement applicable aux minerais de cuivre à cause de la dissémination de plus en plus grandes des minéralisations.

B-Enrichissement magnétique:

Ce procédé est appliqué pour éliminer certaines impuretés de concentré flotté (pyrrhothine), il est rarement utilisé pour les minerais de cuivre sauf dans le cas cités.

C- Flottation:

Cette technique est le plus souvent utilisée pour le traitement des minerais de cuivre et qui exploite les propriétés de mouillabilités des minéraux.

Elle n'est appliquée qu'aux minerais non ferreux et surtout aux sulfures; sans le flottage le cuivre serait beaucoup plus onéreux.

On distingue la flottation simple de la flottation différentielle. La première a pour but de séparer de la gangue l'élément riche du minerai en le rassemblant à la surface de l'eau dans laquelle on l'a plongé, alors que la gangue reste au fond.

Dans le cas d'un minerai complexe c'est la deuxième qui est applicable et permet de faire flotter l'un après l'autre, les divers constituants dont on cherche la séparation. Les concentrés obtenus titrent 20 à 50% de cuivre et sont traités par voie sèche ou humide.

V. METALLURGIE DU CUIVRE.

Selon les formes essentielles sous lesquelles les concentrés ou les minerais de cuivre se présentent, le cuivre est extrait par deux procédés nettement différents:

- Voie sèche (pyrométallurgie)
- Voie humide (hydrometallurgie).

I-Pyrometallurgie:

Le minerai ayant subi les opérations mécaniques classiques de concassage, broyage et tamisage et enrichissement par flottation ce qui conduit à un minerai enrichi à teneur en cuivre allant de 15 à 30%, ce minerai passe par les étapes qui peuvent se rencontrer au cours des opérations de la métallurgie extractive du cuivre par voie thermique.

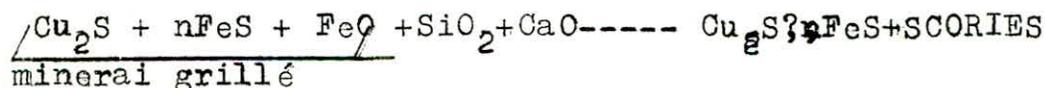
A-Le grillage:

cette opération a pour but d'éliminer une partie du soufre et quelques éléments comme ;
As, Sb, ou Bi.

B-Fusion pour matte:

Le minerai enrichi est chauffé à 1150°C avec de la silice et du carbonate de calcium dans un four à revêtement une matte fusible, composé ternaire de Cu, Fe, S de densité 5 se sépare par gravité de la scorie de densité 3. (fer et autres constituants oxydés de la gangue).

La matte contient généralement de 35 à 55% de cuivre.

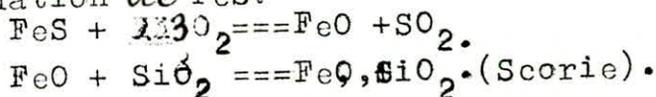


C-Convertissage de la matte:

La matte est soumise à un grillage partiel en presence de silice, le sulfure de fer est seul oxydé, l'oxyde de fer formé s'unit à la silice et est ainsi éliminé à l'état de scorie.

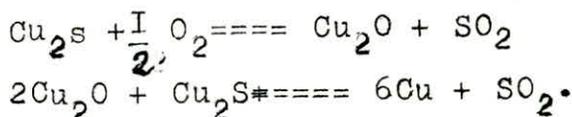
Le convertissage a lieu en deux phases:

1° phase: oxydation de FeS:

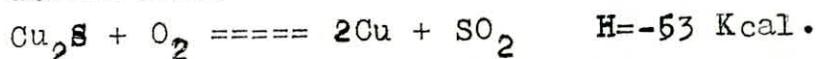


2° phase: il reste uniquement Cu₂S (matte blanche),

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



soit en definitive::



Ces reactions ont le caractère exothermique permet de porter le metal à 1250°C. Ce metal appelé cuivre "blister" contient 1% d'impureté, il n'est pas utilisable, il doit être affiné.

Raffinage du blister:

Selon la qualité recherchée deux techniques sont utilisées; 90% du cuivre produit est affiné par electrolyse.

A-Affinage thermique:

IL consiste en ^{une} refusion oxydante de la charge dans un four à revêrberie au cours de laquelle les impuretés plus oxydables que le cuivre s'éliminant par volatilisation (S, Sb, As) ou par combinaison avec le

laitier silicaté (Fe,Pb,Zn). Une partie du cuivre (0,6 à 0,9%) ~~est~~
est oxydée en Cu_2O en fin de traitement.

Sa réduction est assurée par introduction de perche ou tronc
d'arbre vert dans le bain liquide.

L'introduction de bois vert dégage des gaz réducteurs H_2
et CO. Pendant le refroidissement l'Oxygène résiduel s'ass-
-ocie avec l' H_2 pour former la vapeur d'eau; on obtient le
cuivre dit "à point" ainsi appelé parce que la formation de
vapeur d'eau compense les retraits de solidification.
pour obtenir une ~~ex~~ désoxydation plus complète; on saupoudre
le bain avec du charbon de bois et le cuivre obtenu est
dit compact.

Un certain nombre d'éléments s'élimine imparfaitement
tels que: As, Sb, Pb, Ni, Bi.

Au, Ag, Se, Te, Co/ restent à peu près totalement dans le bain
de cuivre.

B-Affinage électrolytique:

L'électrolyse à $55^\circ C$ d'une
solution de sulfate de cuivre acide (40g de cuivre et 200g
de H_2SO_4 par litre) sous une tension de 0,15 à 0,3 V
entre des anodes constituées par des plaques minces de
cuivre très pur.

Les impuretés (Zn; Fe, Co, Ni) solubles s'accumulent dans l'él-
-ectrolyte.

Le Pb et Sn insolubles forment des boues de sulfate.

Les impuretés nobles (Ag, Au, Pt) insolubles, s'accumulent dans
les boues anodiques d'où elles sont ~~XXXX~~ récupérées.

Les densités de courant utilisées sont de 200 à 250 A/m² et la dissolution d'une anode dure environs 20 jours. Les obtenues sont traitées différemment selon leur teneur en oxygène.

Le cuivre sans oxygène est fondu au four électrique à induction sous atmosphère inerte (CO OU N₂) et peut ensuite être coulé en continu. CE traitement concerne le cuivre le plus pur (OFHC. oxygene free high conductivity).

Le cuivre ordinaire est fondu dans un four à revêtement et la teneur en oxygène est ramenée à 0,025 à 0,06% par un léger perchage.

2-HYDROMÉTALLURGIE.

La métallurgie par voie humide peut jouer deux rôles très différents selon qu'elle s'applique à des minerais pauvres qui se prêtent mal à la flottation (concentration) ou à des concentrés ou des minerais riches en concurrence avec la métallurgie thermique.

Les principales étapes du traitement sont:

A-Opérations préparatoires.:

1°-Physiques:

Elles se resument parfois en un simple concassage ou un broyage c'est ainsi que plusieurs grandes usines traitent des minerais oxydés de cuivre par extraction à l'acide sulfurique dilué après simple concassage de 6 à 10 mm. Ces minerais sont assez poreux et peuvent être traités à cette dimension moyennant une période de dissolution de plusieurs jours.

2°-Chimique:

Fréquemment l'opération préparatoire est un grillage nécessaire pour rendre le métal soluble dans la solution.

Les conditions à remplir ne sont pas les mêmes qu'en pyrométallurgie. Le minerai concentré doit rester pulvérulent, la présence de sulfates n'est pas nuisible, il y a au contraire un intérêt à en faire. par contre on doit éviter la formation de composés résultant de réactions à l'état solide tels que, les ferrites de cuivre insolubles dans l'acide dilué.

Les conditions sont les mieux remplies par un grillage en suspension effectuée par fluidisation.

B-Dissolution du cuivre:

L'opération appelée lixiviation est une dissolution du cuivre par des solutions aqueuses à base d'acide sulfurique; elle donne environ 10% de la production mondiale du cuivre.

Cette opération s'applique aux minerais oxydés et carbonatés, peut être appliquée aux sulfures préalablement transformés en sulfates.

C-Précipitation du cuivre:

Le plus souvent, les solutions de sulfates de cuivre sont traitées par électroextraction. On utilise des anodes insolubles en plomb et des cathodes constituées de feuilles de cuivre laminé.

Le cuivre obtenu est très pur, la solution appauvrie en cuivre est recyclée pour la lixiviation.

Une autre technique consiste à déplacer par du fer le cuivre du sulfate. Dans ce cas le cuivre est très impur.

VI-Le grillage : C'est l'opération qui consiste essentiellement 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, les sulfures sont moins stables que les oxydes puisque le soufre est moins électronégatif que l'oxygène.

-Importance du grillage:

Le grillage des sulfures est une étape essentielle dans les techniques d'extraction métallurgique des métaux non ferreux, d'autant plus qu'il est situé en tête des schémas de traitement et qu'il conditionne partiellement le succès des opérations qui le suivent.

-On distingue trois types de grillage:

-A- Le grillage chlorurant:

Il est possible de transformer par un grillage les sulfures en chlorures solubles.

-Principe du grillage:

Lorsqu'on grille par l'air en excès un mixte intime de sulfure métallique et de chlorures alcalins ou alcalino-terreux, on constate dans l'atmosphère oxydante du four des gaz sulfureux, chlorhydriques et du chlore.

Dans ces conditions, les composés métalliques du mélange vont se transformer en sulfates, chlorures ou oxydes; dont la formation et la décomposition sont possibles à cette atmosphère.

Si l'on opère au delà de cette température (600°C), on constate que les chlorures formés peuvent être entraînés par les gaz chlorés du four.

Un minerai oxydé ou complexe contenant Pb, Cu, Zn, métaux précieux et additionné de chlorure de sodium ou de calcium (préférable car ne donnant pas de complexes) à 700°C, 75% de Ag sont volatilisés et moins de 10% de Cu et de Pb.

à 850°C ou 1000°C, le Pb est vite volatilisé et le cuivre suit, alors que le Zn se volatilise mal.

Ce procédé de grillage volatilisant peut être intéressant avec certains minerais à gangue basique, il est appliqué à des résidus de pyrites ou à certains minerais d'argent, mais la haute température nécessaire dans le cas du cuivre, rend l'utilisation délicate.

La vapeur d'eau rend assez irrégulier les résultats cités, car la présence de beaucoup de vapeur d'eau peut hydrolyser les chlorures, ce qui est nuisible.

-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 SO_2 et de SO_3 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, ainsi on complète généralement l'extraction à l'eau par une extraction à l'acide.

-C-Le grillage oxydant:

C'est le plus classique des grillages, se fait à l'air ou l'air enrichi d'oxygène jusqu'à 20 & 30% du volume total.

Avec le cuivre on obtient généralement CuO et Cu_2O en proportion variable avec la pression et la température.

L'oxygène agit plus lentement que l'air.

VII-GRILLAGE DES SULFURES DE CUIVRE

Le sulfure de cuivre est un composé relativement stable, l'hydrogène n'enlève que lentement le soufre, l'action capitale dans la pratique est celle de l'oxygène libre ou combiné.

Dès 300°C, le sulfure de cuivre se combine à l'oxygène pour former le sulfate Cu_2SO_4 , celui-ci peut être décomposé en $\text{SO}_2 + 2\text{CuO}$ ou bien être oxydé par un excès d'air en $\text{CuO} + \text{CuSO}_4$, mais il peut lui même réagir sur les sulfures voisins, l'action oxydante se portant sur le soufre et sur le métal :

$$3\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons 4\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{SO}_2$$

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, mais mieux encore par l'anhydride sulfurique qui peut se former dans le milieu à partir du gaz sulfureux.

Si la température dépasse 800°C, les oxydes de cuivre réagissent sur le sulfure de cuivre et l'on peut obtenir du cuivre métallique.

Pratiquement la température de grillage sera d'autant plus élevée que le grain est plus gros.

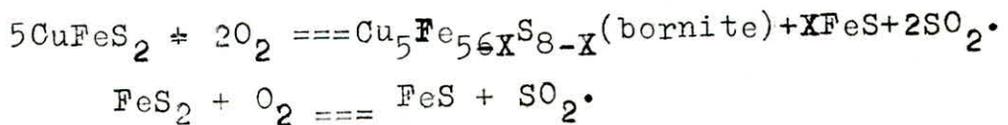
Pour accomplir un grillage sulfatisant un bon broyage est nécessaire.

Enfin deux types de grillage différents intéressent la métallurgie du cuivre :

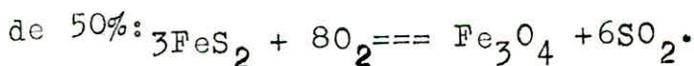
-I-Grillage du premier type: Le grillage du premier type laisse le concentré à l'état pulvérulent et s'effectue soit au four à soles multiples soit en lit fluidisé; il visent trois opérations métallurgiques:

-A-DEssulfuration partielle ou totale: Certains concentrés sulfurés contenant beaucoup de soufre au départ Il est intéressant d'éliminer une partie du soufre avant fusion afin d'obtenir une matte plus riche en cuivre; de plus une partie du soufre du concentré, dît soufre pyritique ou soufre labile aurait tendance à se dégager sous forme élémentaire et de manière irrégulière au cours de la fusion, au four électrique, son avantage est l'enrichissement de la matte On opère à température relativement basse (550 à 650°C) avec l'air strictement nécessaire à la combustion du soufre labile.

Les réactions sont les suivantes:



Dans la pratique ces réactions sont incomplètes, Une certaine quantité de fer subit une oxydation en magnetite, lorsque l'élimination du soufre approche



Cette réaction s'accompagne de la formation de ferrite de cuivre ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) d'où le cuivre sera plus difficile à extraire.

B-Grillage sulfatant:

L'objectif du grillage sulfatant appliqué aux concentrés de cuivre est de rendre ce dernier soluble, en vue de son extraction ultérieure par les procédés hydrométallurgiques.

La température de grillage est choisie à un niveau très précis, entre 650 et 700°C, pour éviter la formation de sulfate de fer soluble.

En présence de cobalt, comme c'est le cas pour les concentrés du Zaïre et de la Zambie, on cherche à rendre soluble ce dernier métal également et la température est maintenue vers 675°C avec une grande précision.

-C-Grillage épurant:

Certains minerais de cuivre sulfurés contiennent des impuretés comme l'arsenic, l'antimoine et le bismuth; en proportion trop importante pour être utilisé dans la métallurgie conventionnelle. Afin de rendre ces minerais utilisables, un nouveau procédé a été développé: IL est fondé sur le four NICHOLS Herreshoff à soles multiples, équipé de dispositifs spéciaux permettant l'ajustement des conditions thermodynamiques assurant l'élimination de ces impuretés.

2-Grillage du 2° type ou grillage agglomérant:

Les concentrés fins doivent être agglomérés en gros morceaux pour permettre le passage du vent soufflé à travers la charge du four; En vue de leur fusion au four: Water-Jacket. L'appareil utilisé est analogue aux bandes d'agglomération utilisées pour les minerais de fer.

Le soufre de la charge constitue le combustible nécessaire et l'on en profite donc pour éliminer une partie de celui-ci afin d'enrichir la matte.

En réutilisant plusieurs fois le courant gazeux de grillage on arrive à enrichir celui-ci en SO_2 à un niveau suffisant pour permettre son traitement à l'usine d'acide sulfurique.

VIII-LES FOURs DE GRILLAGE:

A) Les fours à soles multiples: Consistent à une superposition de ~~des~~ soles circulaires, la matière étant brassée d'une sole à l'autre au moyen de rables portés sur des bras fixés eux-même sur un axe central vertical, circulant de l'extérieur vers une ouverture centrale, ensuite du centre vers l'extérieur de ~~des~~ chaque ~~sole~~, la matière tombe par gravité de l'une sur l'autre et progresse ainsi à contre courant des gaz de grillage. L'axe central et les bras sont refroidis par circulation d'air.

B) Le grillage en lit fluidisé: S'effectue dans une chambre cylindrique verticale dont le fond plat est percé d'un grand nombre de tuyères par où se fait l'insufflation d'air. La masse des grains est en suspension dans le courant des gaz ascendants, où ils circulent en tout sens, ce qui entraîne une grande homogénéité de la température dans l'ensemble du four. L'alimentation se fait par injection du concentré en pulpe ou à l'état sec, en suspension dans l'air comprimé. Le grillé s'écoule à l'état fluidisé par débordement. Une partie du grillé, quelque fois entraînée avec les gaz de grillage, elle ^{est} parfois très importante, d'où elle est récupérée par cyclones suivie d'un lavage humide ou de précipitateurs électrostatiques.

Les gaz de grillage riches en SO_2 avec un débit régulier, constituent une alimentation favorable à la fabrication d'acide sulfurique.

IX-LES PROPRIETES DU SOUFRE,

Les points de fusion et d'ébullition du soufre orthorhombiques sont respectivement: 119°C et 445°C .

$$2S_{rh} = S_{2vap} - 29,5 \text{ kcal.}$$

Les vapeurs de soufre peuvent contenir de 1 à 8 atomes qui sont: S_1, S_2, S_4, S_6, S_8 .

Les lourdes molécules sont formées à basse température, c'est à cette température que les grandes molécules se dissocient en petites, donc le contenu d'une variété de molécule de soufre dépend de la température de la vapeur. Le soufre monoatomique apparaît en quantité appréciable aux températures élevées supérieures à 1700°C , dans l'intervalle $700-1400^{\circ}\text{C}$, il apparaît principalement le soufre diatomique S_2 .

Si l'on chauffe lentement du soufre jusqu'à son point d'ébullition on observe les changements suivants:

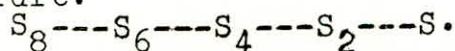
-à 119°C , le soufre fond et on constate une couleur jaune très fluide, en augmentant la température une teinte rouge foncée apparaît.

-à 250°C , il est tellement visqueux même si le récipient est retourné, il ne s'écoule pas.

À $T > 300^{\circ}\text{C}$ le liquide redevient fluide mais conserve sa couleur sombre.

-à 445°C , le liquide bout avec apparition d'une vapeur jaune orangée.

-à température croissante le nombre d'atomes dans les molécules diminue dans l'ordre:



- à $700 < T < 1400^\circ\text{C}$, la vapeur est constituée des molécules S_2

- à $T > 1700^\circ\text{C}$, la vapeur est constituée des molécules S

Le soufre est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans le sulfure de carbone, le benzène....

Il se combine avec les métaux en dégageant une grande quantité de chaleur.

Exemple: $\text{Fe} + \text{S} \rightleftharpoons \text{FeS} + 100,4 \text{Kj}$

La réaction après amorçage à certain point se continue en elle même en dégageant de la chaleur.

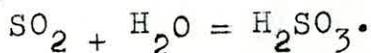
- Le dioxyde de soufre, SO_2 :

Le SO_2 est un gaz incolore;

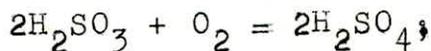
il se condense facilement à l'état d'un liquide incolore et bout à -10°C .

La vaporisation de SO_2 entraîne une diminution de la température jusqu'à -50°C .

Le SO_2 est soluble dans l'eau à 20°C (40 volumes de SO_2 dans un volume d'eau)



Lorsque la température augmente la solubilité diminue et l'équilibre se déplace vers la gauche avec dégagement de SO_2 . Au contact de l'air on a la réaction suivante:



- Le trioxyde de soufre, SO_3 :

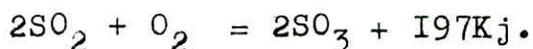
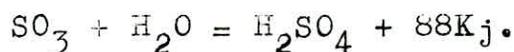
Il résulte de la réaction suivante: $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$.

Cette réaction est obtenue lentement dans les conditions

ordinaires, mais parx élévation de température en presence de catalyseur, elle evolue beaucoup plus rapidement.

Le SO_3 est un liquide incolore très fluide, il bout à $45^\circ C$ et cristallise à $16^\circ C$.

En présence de l'eau il se forme de l'acide sulfurique,



Ces deux reactions se realisent avec dégagement de chaleur.

Si on augmente l'oxygène, le rendement en SO_3 augmente; à $450^\circ C$ et en présence d'un excés d'oxygène, le taux de transformation de SO_2 en SO_3 atteint 95 à 97%.

X-THEORIE DE GRILLAGE DES MINERAIS ET DES CONCENTRES.

A-Les points d'oxydation des sulfures:

Plusieurs facteurs interviennent lors du grillage dont la granulométrie et la compacité jouent un grand rôle. La petite taille des grains et la porosité des sulfures entraînent une basse température pour l'ignition des sulfures

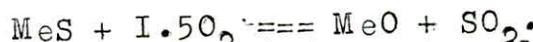
Granulométrie mm	Point d'oxydation °C				
	chalcopryrite	pyrite	pyrothite	blende	galène
0.10-0.15	364°	422	460	637	720
0.15 0.20	375	423	465°	644	730
0.20 0.30	380	424	471	646	730
0.30 0.50	385	426	475	646	735
0.50 1.00	395	426	480	646	740
1.00 2.00	410	428	482	646	750

ON remarque que pour la pyrite et la blende la granulométrie n'a pas d'influence depuis 0.2 à 2mm donc le grillage depend des gaz du four (O₂ et SO₂).

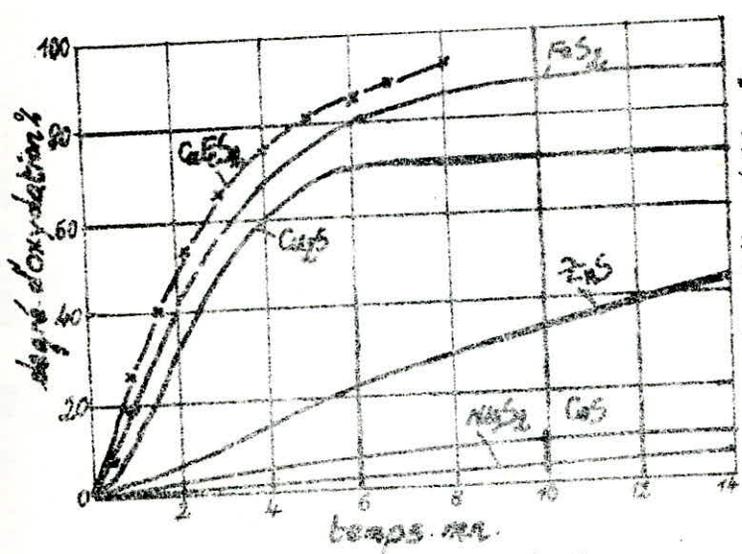
Les figures (1), (2), et (3) montrent que l'agitation de la surface à 700°C n'influe pas sur le degré d'oxydation de certains sulfures (la blende, ; ; .); Tandis que la pyrite s'oxyde plus vite ainsi que la chalcopryrite et la chalcossine.

B-Conditions pour le grillage oxydant:

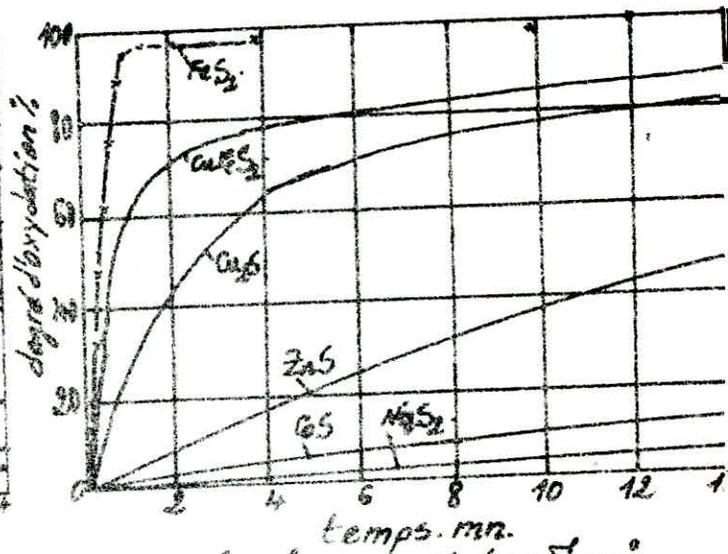
Le processus est basé sur la réaction:



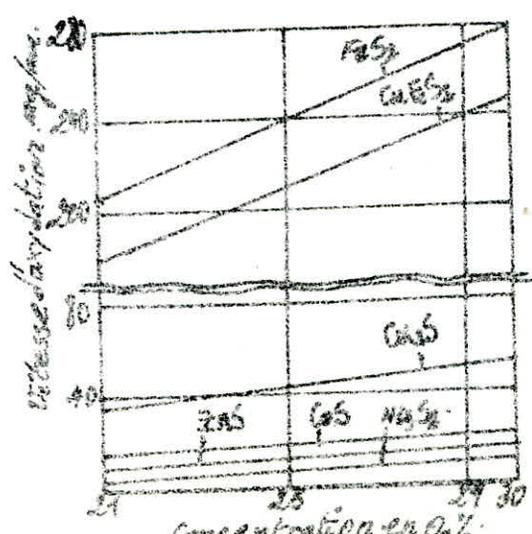
Les minerais et les concentrés sont grillés à température variant de 500 à 1000°C, les sulfures s'oxydent facilement à l'air.



Surface calme, 70°C.
- fig 1 -

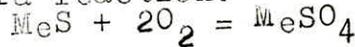


Surface agitée à 70°C.
- fig 2 -



Concentration en O₂ %
Temperature: 70°C.
- fig 3 -

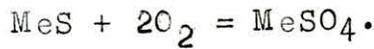
Le grillage conduit à un oxyde comme il conduit à un sulfate suivant la réaction:



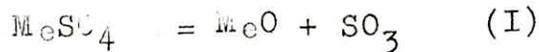
C-Conditions pour la formation ou la dissociation des Sulfates:

L'oxydation des sulfures s'effectue à basse température.

Ils s'oxydent en sulfates à cette température suivant la réaction:



Au chauffage les sulfates se decomposent suivant la réaction:



LES figures (4) et (5) montrent la formation ou la dissociation des sulfates.

L'équilibre de la réaction(I) est déterminé par la pression de SO₃, car la constante d'équilibre de la réaction est:

$$K_p = P_{SO_3}$$

-Si P_{SO₃} est la pression d'équilibre, et

P'_{SO₃} désigne la pression du système à un moment donné

On aura,

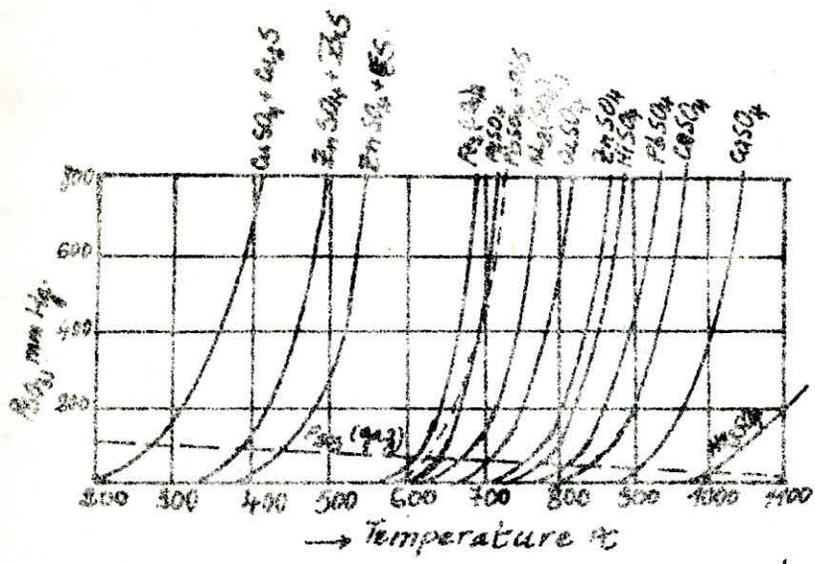
Quand P' > P On aura formation du sulfate.

Quand P' < P dissociation du sulfate.

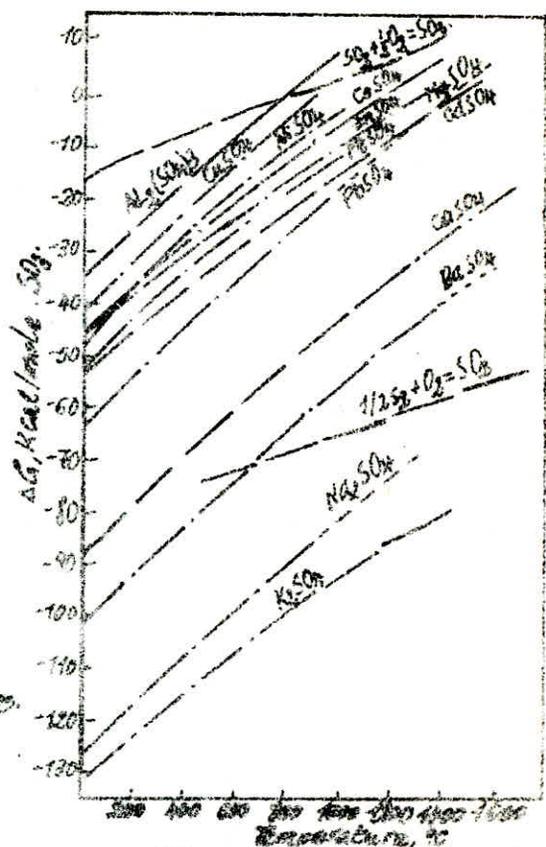
si P' = P l'équilibre est établi.

Le grillage sulfatant est gouverné par les proportions de SO₃ dans les gaz du four et la pression d'équilibre de SO₃ dans la dissociation des sulfates.

D'après les figures 4 et 5 les basses températures



Pression de dissociation des sulfates des différents métaux en fonction de la température.
- fig 5 -



Entalpie libre de formation des différents sulfates.
- fig 4 -

favorisent la sulfatation car la pression partielle de SO_3 est élevée et la pression de dissociation des sulfates est petite dans les gaz du four, c'est pour cela que la sulfatation s'effectue à basse température (500-600°C). Les hautes températures de grillage (800-900°C) seront prévues quand on désire une faible quantité de sulfate. Les différences de pression de dissociation des sulfates des différents métaux permettent la sélectivité de sulfatation des métaux.

Par exemple /-Le sulfate de zinc ($ZnSO_4$) et l'oxyde de cuivre (Cu_2O) pourront être obtenus en même temps à 700°C depuis que $ZnSO_4$ est stable tandis que $CuSO_4$ se décompose.

-L'oxyde de zinc (ZnO) est formé ~~XXXXXXXX~~ à 900°C par la dissociation de $ZnSO_4$ en même temps que $CaSO_4$ est obtenu.

Les conditions essentielles pour la sulfatation donc sont les suivantes:

1-Le grillage sulfatant s'effectue à basse température. Quand la température augmente la dissociation augmente, le sulfate se décompose alors en oxyde.

2-Le contact de la charge avec les gaz du four, et le bon temps de ^{de jour} dans le four.

3-La sulfatation s'effectue en lit fluidisé.

LA différence entre le grillage oxydant et le grillage sulfatant est l'augmentation de concentration en SO_2 et SO_3

et SO₃ dans les gaz du four. Le grillage sulfatant s'effectue avec un peu d'air () et à basse température, tandis que le grillage oxydant s'effectue avec un excès d'air.

D - Equilibre dans la réaction de formation ou dissociation de SO₃:
Tous les composés intervenant lors du grillage

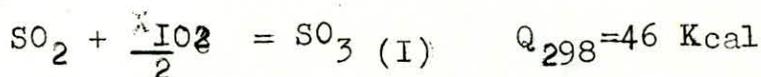
des sulfures à la température ambiante sont des gaz.

L'atmosphère du grillage est nécessairement oxydante

les composés stables dans les gaz du grillage sont:

O₂, N₂, SO₂, SO₃, H₂O, CO₂ par contre CO, H₂, NH₃, H₂S, CS, et S₂ ne pourront y être présent qu'à des concentrations tellement faibles qu'ils peuvent être négligés.

Entre les six(6) constituants gazeux stables, il n'apparaît qu'un seul équilibre:



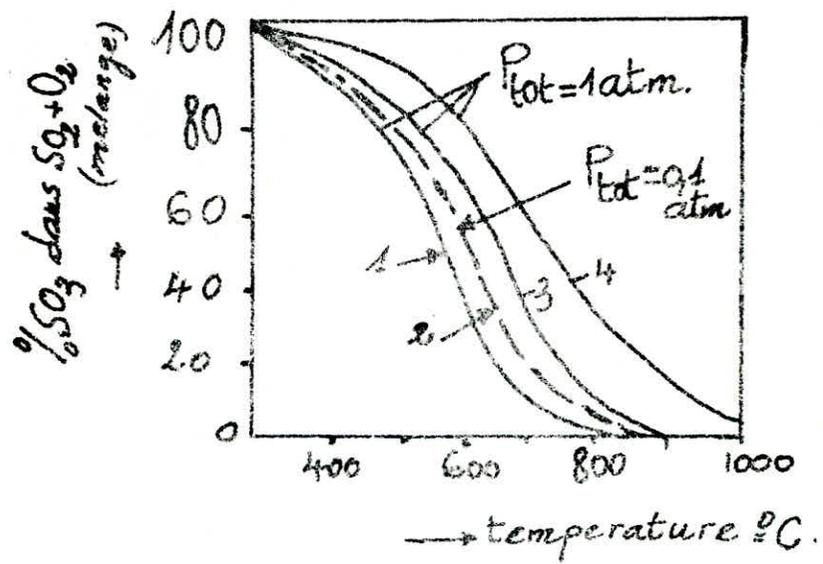
La réaction (I) est exothermique et son affinité entre 800 et 2000°K est donnée par l'équation:

$$\Delta G^\circ = -23010 + 21.84T.$$

LA constante d'équilibre pour la réaction est: $K_P = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot (P_{O_2})^{1/2}}$

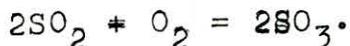
L'équilibre de la composition des gaz de cette réaction est lié à la pression totale des trois(3) gaz $P = P_{O_2} + P_{SO_2} + P_{SO_3}$, Depuis que cette réaction entraîne un changement dans le volume.

LES courbes de la figure-6- décroissent considérablement à haute température, c'est à dire la concentration en SO₃ diminue dans les gaz.



Equilibre de la reaction $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$ en fonction de T °C,
P_{tot} des gaz et % O₂.
courbe 1 → 1% d'O₂.
" 2 et 4 → 10% "
" 3 → 5% "

Quand la pression totale (P_{tot}) des gaz dilués avec l'azote diminue à $P=1atm$ l'équilibre se déplace dans la direction de diminution de SO_3 et augmentation de SO_2 (Le Chatelier).
L'enthalpie libre de formation de SO_2 et SO_3 :



$$SO_2: -\Delta G^\circ = 86462 - 17.37T \text{ CAL/MOLE.}$$

$$SO_3: -\Delta G^\circ = 109472 - 39.21T \text{ Cal/mole.}$$

$$\text{-à } 400^\circ C: \Delta G_{SO_3}^\circ = -83 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{SO_2}^\circ = -76 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^\circ = 2\Delta G_{SO_3}^\circ - 2\Delta G_{SO_2}^\circ$$

$$\Delta G_{400}^\circ = -14 \text{ Kcal, } \text{Log}K_p = \frac{14000}{4.57 \times 673} = 4.5$$

$$\text{donc, } K_p = 10^{4.5}$$

$$\text{-à } 1000^\circ C: \Delta G_{SO_3}^\circ = -56.5 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{SO_2}^\circ = -64 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{1000}^\circ = +15 \text{ Kcal}$$

$$\text{Donc, } \text{Log}K_p = -2.5, K_p = 10^{-2.5}$$

De l'équation de la constante d'équilibre il suit:

$$\frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2}} = \sqrt{P_{O_2} \cdot K_p}$$

Quand P_{O_2} augmente $\Rightarrow P_{SO_3}$ augmente

Quand T augmente $\Rightarrow SO_3$ diminue dans les gaz.

Tous ces facteurs influent sur la concentration des gaz en SO_3 .

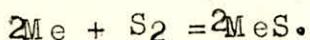
à basse température la réaction (I) évolue vers la formation de SO_3 mais sa vitesse est faible en l'absence de catalyseur. Aux températures supérieures à 700°C environ l'équilibre de la réaction est déplacé vers la gauche et la présence dans la plupart des minerais en cours du grillage d'oxydes pouvant servir de catalyseur à la formation de SO_3 , a pour résultat l'obtention de concentration en SO_2 et SO_3 proches des concentrations d'équilibre.

La présence des gaz inertes a évidemment une influence sur les pressions partielles de SO_2 et SO_3 puisque la réaction (I) montre une variation du nombre de moles de gaz.

XI-AFFINITE DES METAUX POUR LE SOUFRE.

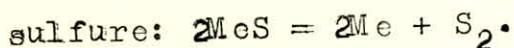
A -Pression de dissociation des sulfures:

Quand un sulfure metallique est formé des éléments:



La chaleur est dégagée, dans la dissociation, la chaleur est absorbée.

La constante d'équilibre de la réaction de dissociation d'un



avec Me et MeS formant une solution saturée ou phases condensées est égale à :

$$K_p = P_{S_2}.$$

La pression d'équilibre de la vapeur de soufre dans la dissociation d'un sulfure à une température donnée est appelée la pression de dissociation du sulfure, P_{S_2} .

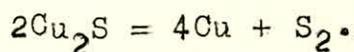
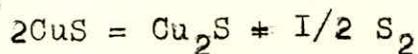
Si P'_{S_2} est la pression de vapeur de soufre sur le système à un moment donné, la réaction qui est entraînée de prendre place dépend du rapport de ces deux valeurs (P et P').

Quand $P' > P$: Le sulfure est formé.

Quand $P' < P$: Le sulfure se dissocie

Quand $P' = P$: l'équilibre est établi.

De plus en plus les sulfures se dissocient quand la température augmente:



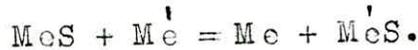
La figure (7) montre que la pression de dissociation des sulfures lourds est plus haute que celle des sulfures légers qui ont des valeurs petites.

L'affinité des métaux pour le soufre est considérablement ^{basse} que pour l'oxygène d'un facteur de 2 à 1.5;

La figure (8) donne la relation entre l'enthalpie Libre de formation et la température.

B-Raffinage des métaux par le soufre, (Metallothermie);

Les métaux sont raffinés à l'aide de soufre en passant par les impuretés qui ont leurs affinités pour le soufre supérieures à celle du métal de base.



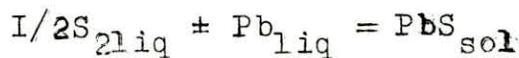
Par gravité le sulfure surnage le bain métallique.

La réaction ait lieu quand:

$$P_{S_2/MeS} > P_{S_2/Me'}$$

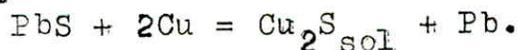
La pression de dissociation du sulfure du métal de base est supérieure à celle du sulfure de l'impureté.

Exemple: Extraction du plomb à partir du cuivre par le soufre -à 250°C, Le Cu a une grande affinité pour le soufre que le pb. Si on introduit de la poudre de soufre dans le bain liquide entre 350 et 400°C:



La température de fusion de PbS: $T_{fus} = 1100^\circ C$

-à 400°C, le PbS se dissout dans le Pb et entre en réaction avec Cu:



$Q_{298} = -2.9 Kcal$, la réaction est endothermique.

Cu_2S non miscible avec Pb, il flotte sous forme d'un sulfure solide ($T_{fus} = 1130^\circ C$) sur la surface du bain.

C- Reaction entre sulfures et oxydes des différents métaux:

L'interaction entre MeS et MeO est généralement entre les phases liquides - scories et mattes .

Les courbes de la figure (9) donnent les différences entre les affinités des métaux pour l'oxygène et le soufre en fonction de la température.

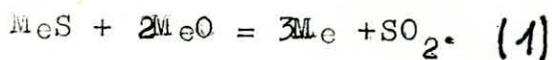
Par exemple: Si on considère Pb et Cu, il vient d'apparaître que Pb ne se sulfure pas et reste comme PbO dans la scorie tandis que Cu_2S passe dans la matte.

Prenons le cas de Ni et Fe., Le Nickel passe préférentiellement dans la matte et Fe dans la scorie.

Le Ca reste toujours dans la scorie, le ^{metal} qui l'accompagne passe dans la matte.

D-Interaction entre sulfure et oxyde du même métal:

Quelques métaux se séparent en éléments libres sur l'interaction des basses sulfures et oxydes:



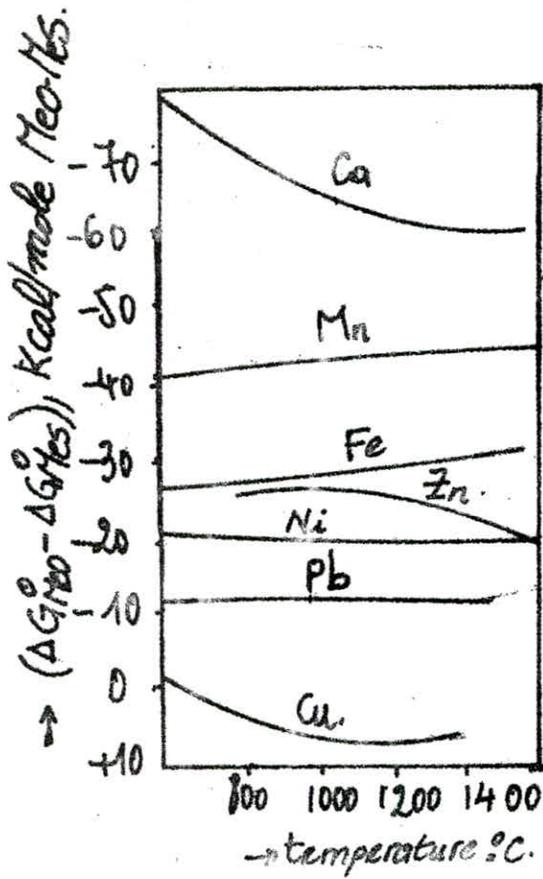
Quand les phases solides libres MeO et MeS sont en interaction entre eux pour produire le métal pur.

La constante d'équilibre est:

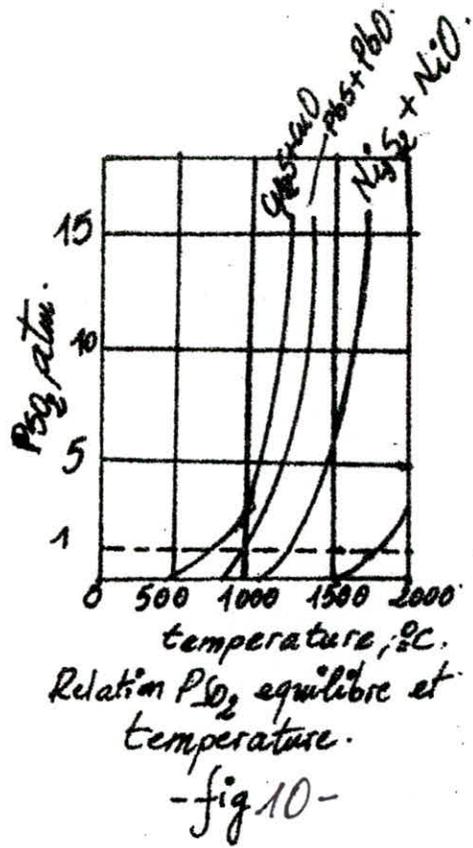
$$K_p = P_{SO_2}$$

La réaction dépend du rapport de la pression d'équilibre P_{SO_2} à la pression P'_{SO_2} du dioxyde de soufre dans le système à un moment donné.

-Si $P' < P$, la réaction se déplace à droite jusqu'à ce que $P_{SO_2} = P'_{SO_2}$.



- différence des affinités
des métaux pour le soufre et l'O₂.
- fig 9 -



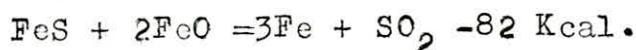
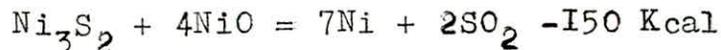
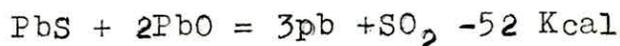
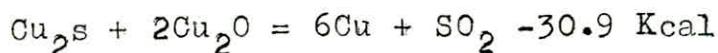
dans le cas où le SO_2 est continuellement chassé, la réaction se termine jusqu'à sa fin c'est à dire jusqu'à ce que l'un des réactifs est épuisé .

-Si $P' > P$, la réaction se déplace à gauche jusqu'à ce que la pression de SO_2 atteint sa valeur d'équilibre.

-Quand P_{SO_2} est maintenue égale à $P_{SO_2}^i$ la réaction se continue jusqu'à sa fin, jusqu'à ce que le métal disparaît et sera transformé en MeO et MeS

↳ Si $P_{SO_2} = P_{SO_2}^i$, le système est en équilibre .

Pour plusieurs métaux les réactions sont endothermiques:



le potentiel thermodynamique de ces réactions est défini, sur une partie par l'affinité du métal pour le soufre et l'oxygène et sur l'autre partie par l'affinité du soufre pour l'oxygène.

La réaction (I) se fait avec les métaux qui ont la somme des affinités pour le soufre et l'oxygène relativement petite (Cu, Pb, Bi, Sb) avec l'effet qu'une haute pression d'équilibre de SO_2 est obtenue.

La figure (IO) montre la relation entre la pression d'équilibre P_{SO_2} et la température pour différents métaux.

XII- LES TRANSFORMATIONS DES SULFURES DE CUIVRE.

Le grillage des sulfures peut s'effectuer sur deux formes de sulfures /

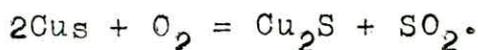
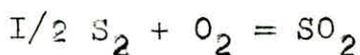
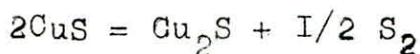
-Sulfures en grains
-Sulfures en masses .

Le grillage des sulfures en grains a l'avantage d'être réalisé sur des matières finement divisées présentant une interface sulfure-gaz de très grandes dimensions et pouvant réagir à des températures peu élevées

Les sulfures plus riches que la chalcossine (Cu_2S) contiennent du soufre labile qui est aisément volatilisé par chauffage à température peu élevées. on est donc, dans tous les cas ramené à l'étude du grillage de la chalcosine- Cu_2S .

-La covelline (CuS):

La covelline est relativement rare et n'est jamais qu'un constituant accessoire des minerais sulfurés de cuivre. De plus ce sulfure de cuivre bivalent (CuS) se transforme en un sulfure inférieur à basse température. Au dessus de 260°C , le sulfure de cuivre CuS est entièrement dissocié en Cu_2S et S , ce dernier oxydé à son tour en SO_2 .

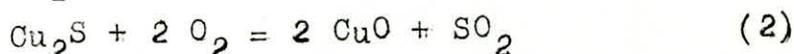
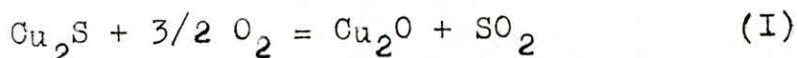


-La chalcosine (Cu_2S):

La température de fusion est 1100°C environ, à l'état liquide le sulfure de cuivre monovalent (Cu_2S) se mélange en toute proportion au Cu fondu et l'eutectique se solidifie vers 1065°C environ.

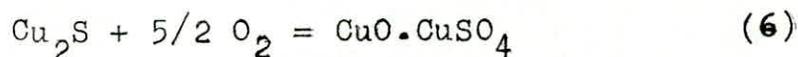
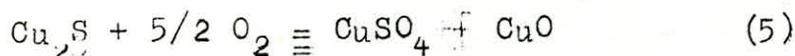
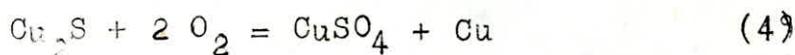
A-Reactions $\text{Cu}_2\text{S}-\text{O}_2$:

L'action de l'oxygène sur la Cu_2S peut conduire à la formation d'oxyde et de sulfate de cuivre. Comme ce métal peut former des oxydes cuivreux et cuivriques Il y'a deux reactions possibles:

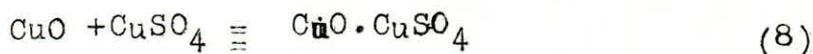


Qui sont liées par la reaction entre les oxydes cuivreux et cuivriques: $\text{Cu}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 = 2 \text{CuO}$ (3)

La formation des sulfates peut être réalisée par les reactions



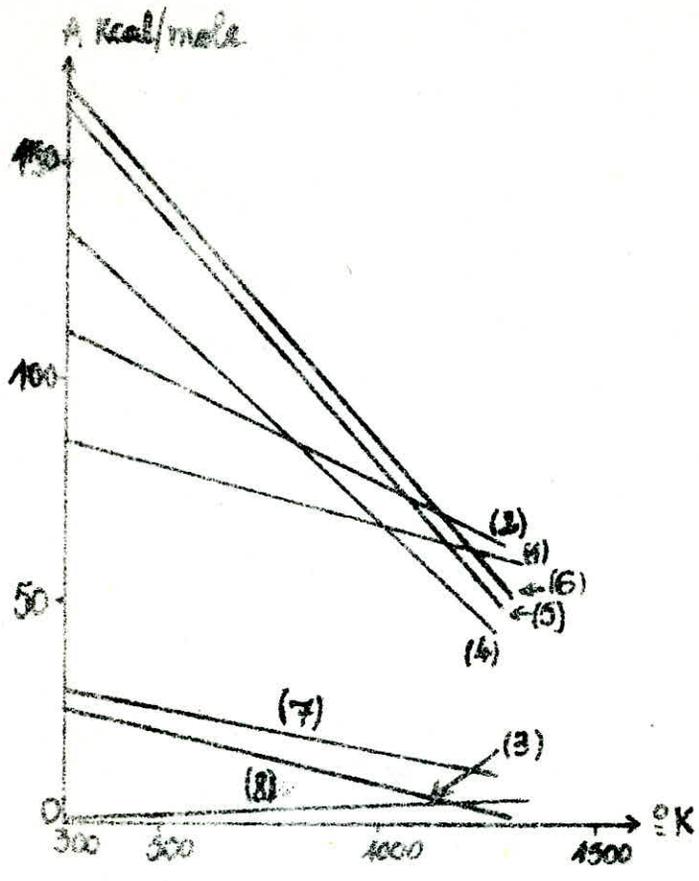
qui sont liées entre elles par les reactions:



Les variations d'affinité standard de toutes ces reactions en fonction de la temperature sont représentées à la figure -II- Toutes ces reactions ont une affinité positive entre 300 et 1300°K. Elles peuvent donc toutes se produire au cours du grillage, même si la pression partielle de l' O_2 est inférieure à 1atm, ce qui est le cas lors du grillage à l'air.

B-Reactions Cu_2S -produits d'oxydation:

Les produits qui peuvent être presents après la reaction directe entre la chalcosine (Cu_2S) et l'oxygène sont:

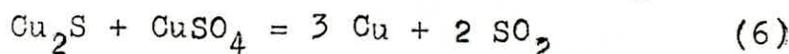
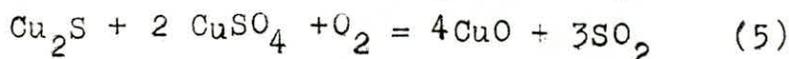
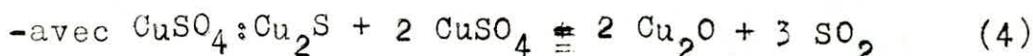
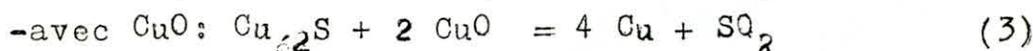
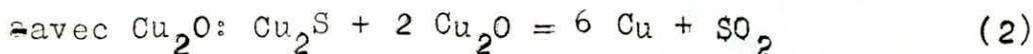
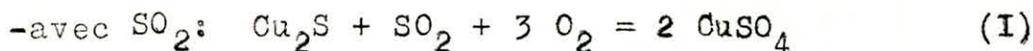


- Reactions $\text{Cu}_2\text{S} - \text{O}_2$

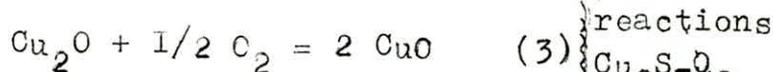
- fig. 11 -

$\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{CuSO}_4 = \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 - \text{Cu} - \text{SO}_2$ et O_2 en excès.

La Cu_2S peut réagir avec un ou plusieurs de ces produits:



Ces trois réactions sont liées entre elles par les réactions:



déjà vues

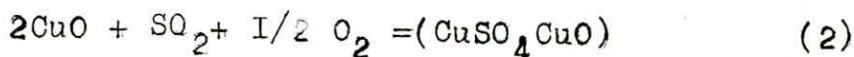
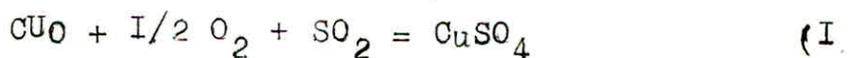
-avec $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$: Les réactions sont très complexes et ce sont des réactions stœchiométriques exactes, elles sont les résultantes des des réactions successives.

Les variations d'affinité standard des réactions (1) à (6) sont représentées à la figure (12)

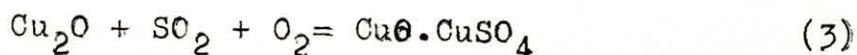
C- Réactions entre les divers produits d'oxydations:

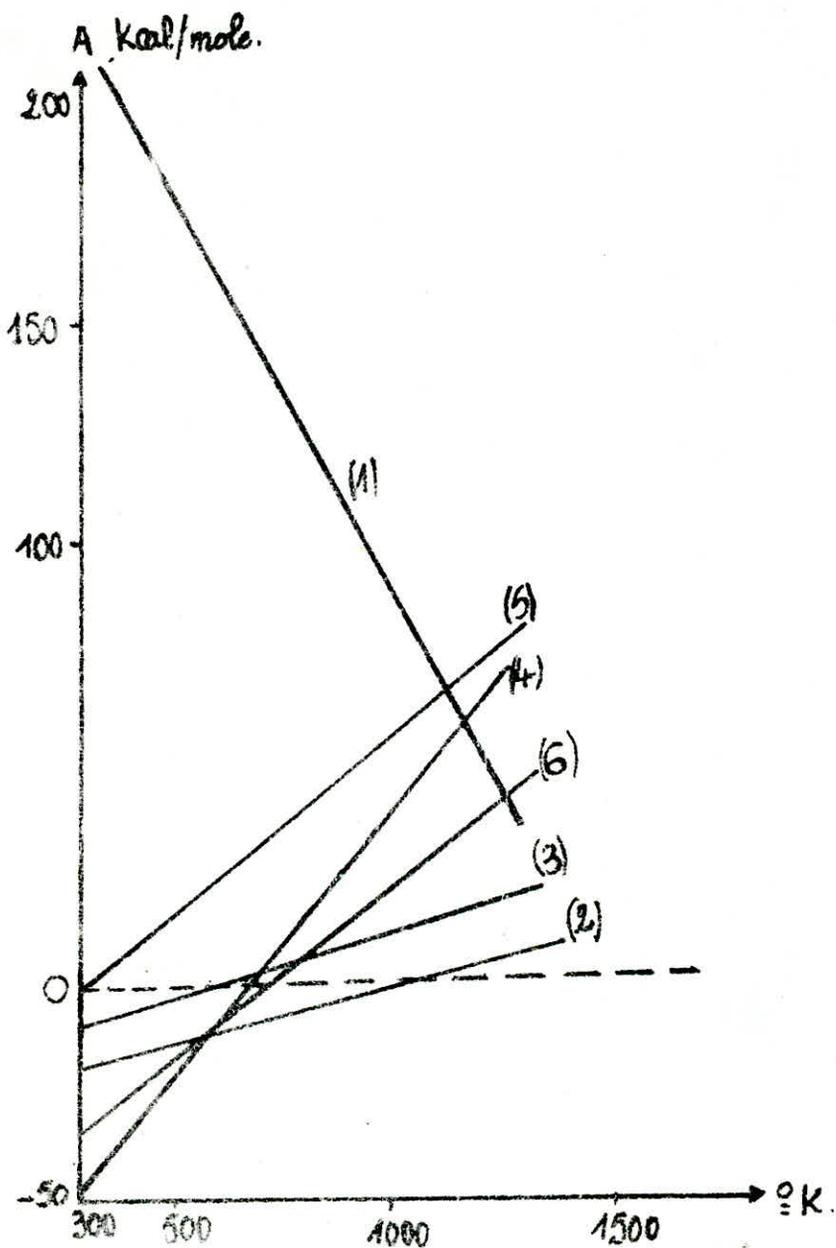
Les produits d'oxydations résultant des réactions $\text{Cu}_2\text{S}-\text{O}_2$ peuvent réagir entre eux suivant les réactions:

-avec CuO : CuO peut réagir avec les gaz de grillage pour former directement des sulfates:



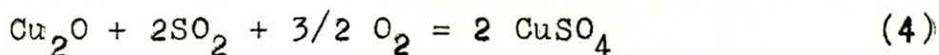
-avec Cu_2O : Réactions avec les gaz du grillage:



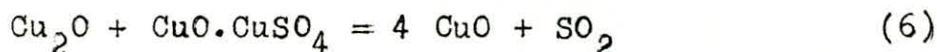
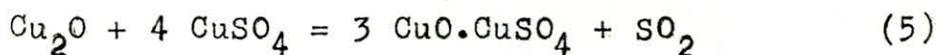


- Reactions Cu_2S - Produits d'oxydations directes.

- fig 12 -



Reactions avec les sulfates:



-avec CuSO_4 :

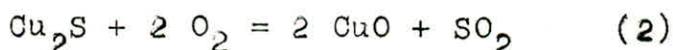
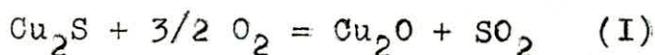


Les variations d'affinité standard des réactions (I) à (7) en fonction de la température sont données à la figure-13-

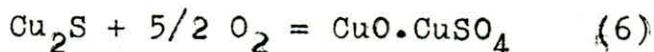
D'après les variations d'affinité standard données par les trois(3) figures précédentes on peut conclure:

-Dans un premier stade: Si la température est supérieure à $\sim 1000^\circ\text{C}$ c'est l'oxyde cuivreux(Cu_2O) qui est stable, aux températures inférieures c'est l'oxyde cuivrique(CuO).

Les réactions de transformation des sulfures en oxydes sont:

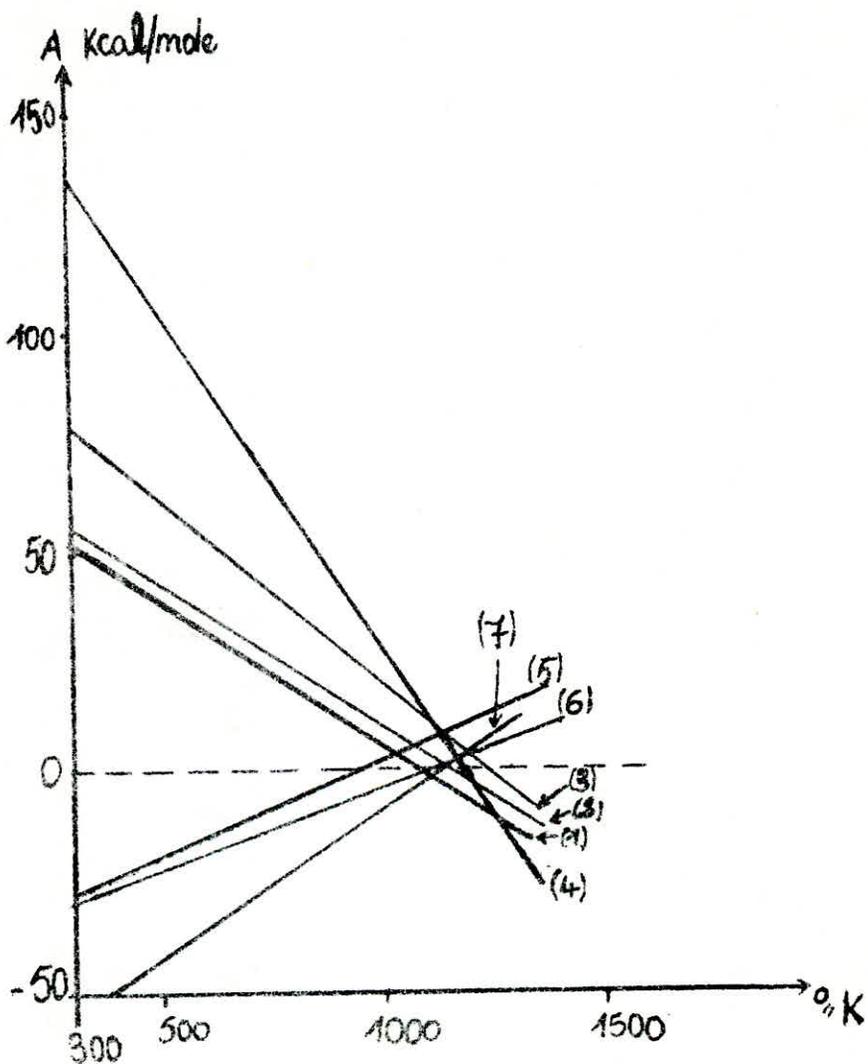


On peut obtenir du sulfate basique par la réaction:



dont l'affinité est positive et supérieure à celle de la réaction(2) aux températures inférieures à 770°C , et inférieure à celle de la réaction (I) aux températures supérieures à 840°C environ.

La réaction (4) $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = \text{CuSO}_4 + \text{Cu}$ peut se produire son affinité est inférieure à celle de (2) au dessus de 585°C environ et à celle de (I) au dessus de 765°C environ Mais le cuivre métallique s'oxyde immédiatement par l' O_2 en excès.



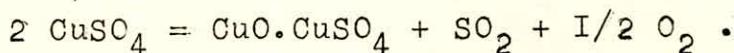
- Reactions entre les Produits d'oxydations de Cu_2S

- fig 13 -

En un second stade: il peut y avoir formation de $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ par la réaction: $2 \text{CuO} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ (2)-C- si la température est supérieure à 770°C , et de CuSO_4 par la réaction: $\text{CuO} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CuSO}_4$ (1)-C- , si la température est inférieure à 740°C environ.

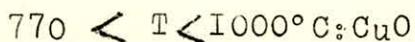
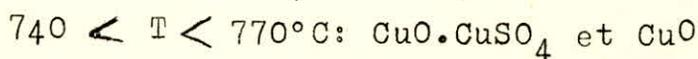
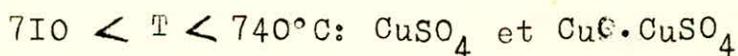
Il y'a bien d'autres réactions à affinité positive qui peuvent former du CuSO_4 (4) et (5)-A-, (1)-B- mais en comparaison avec la réaction (1)-C- il est peut probable que ces réactions se produisent, à cause du plus grand nombre de molécules de gaz qui doivent réagir.

Le sulfate de cuivre formé peut se transformer en sulfate basique dès 710°C environ, par la réaction (7)-C-



Enfin Cu_2S peut réagir avec les produits d'oxydation directes. Les réactions citées en -B- (2), (3), (5), (6) sont toutes à affinité positive les deux réactions (5) et (6) où intervient CuSO_4 ne sont possibles qu'en dessous de 740°C , (2) et (3) exigent l'intervention de deux ou trois molécules solides, ce qui implique une mise au contact suffisante. Il est probable que les oxydes et le cuivre métallique se sulfateront ou se reoxyderont.

Les produits stables obtenus seront donc en fonction de la température: $T < 710^\circ\text{C}$: CuSO_4



XIII-RESULTATS DE GRILLAGE DES SULFURES DE CUIVRE.

Le grillage des sulfures de cuivre est effectué

sur **deux formes** de sulfures en grain et en masse.

A-Grillage de la chalcosine(Cu_2S):

Les figures (I4) et (I5) sont les résultats du grillage de la Cu_2S synthétique broyée à -100,+200 mesh, dans l'air et dans l'oxygène.

on peut remarquer l'absence assez étonnante de sulfate basique aux environs de 450°C , là où la proportion de sulfate est plus élevée.

Il apparaît que l'oxydation de la Cu_2S donne deux produits primaires, l'oxyde et le sulfate; ce dernier réagit activement avec Cu_2S pour donner un supplément d'oxyde.

Le maximum de sulfate a été obtenu à 450°C , au moment où se produit une fusion partielle à cette température, le sulfate commence à se décomposer, ce phénomène s'achève aux environs de 700°C .

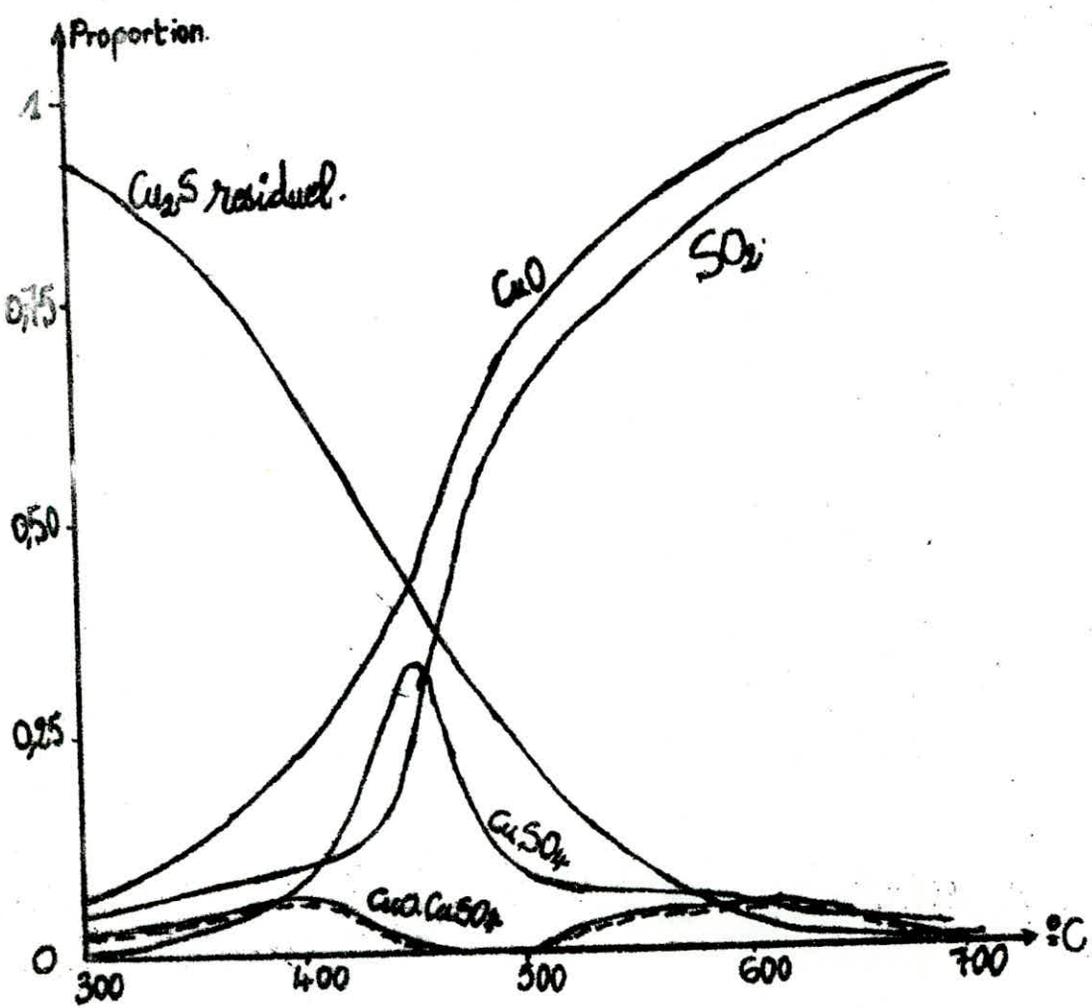
Du sulfate basique apparaît entre 350 et 700°C . Du cuivre métallique apparaît vers $400-420^\circ\text{C}$.

Lorsque l' O_2 pur est employé au lieu d'air, les réactions sont semblables mais le taux de sulfatation est fortement accru par contre l'évolution des différents composés reste semblable.

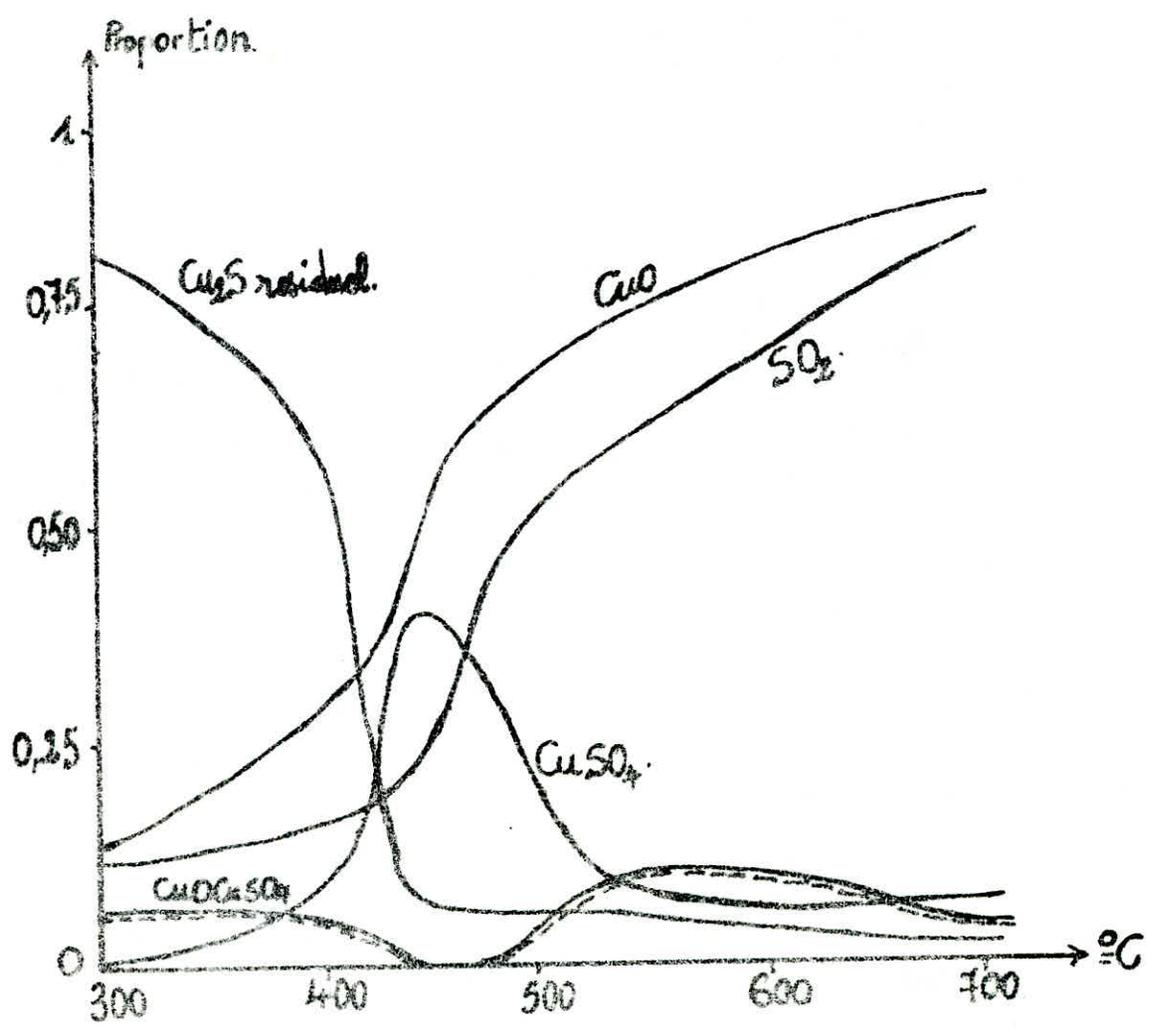
Le taux de sulfatation est réduit lorsque la matière première est de la Cu_2S naturelle ou de la Cu_2S contaminée par FeS , Fe_2O_3 , SiO_2 , ou FeSO_4 .

B-Grillage de la covelline(CuS):

Le grillage de la covelline(CuS)



- Grillage de Cu₂S par l'air -
- fig 14 -



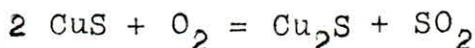
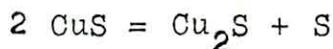
- Grillage de Cu_2S par l'oxygène -
- fig 15 -

flottée assez pure est étudiée par des analyses thermogravimétriques et thermique différentielle et par gravimétrie en grillage isotherme. Les résultats expérimentaux pour un grillage à l'air pendant 1h (1 heure) sont reproduits à la figure (I6) qui peut être comparée à la figure (I4),

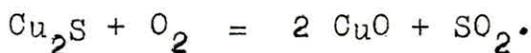
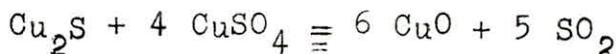
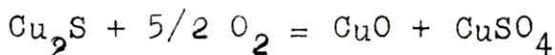
Le pic exothermique se situe vers 500°C et la décomposition du sulfate est très active entre 700 et 800°C.

Le grillage de la CuS amène à l'oxydation de la Cu₂S qui donne un mélange d'oxyde et desulfate entre 350 et 400°C à cette dernière température a lieu la réaction sulfure-sulfate; au delà de 450°C, une nette prédominance d'oxyde dans les produits de grillage.

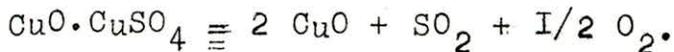
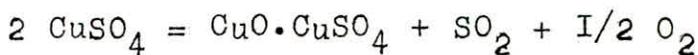
En conclusion de ces études, on peut proposer comme schémas de grillage des sulfures de cuivre:



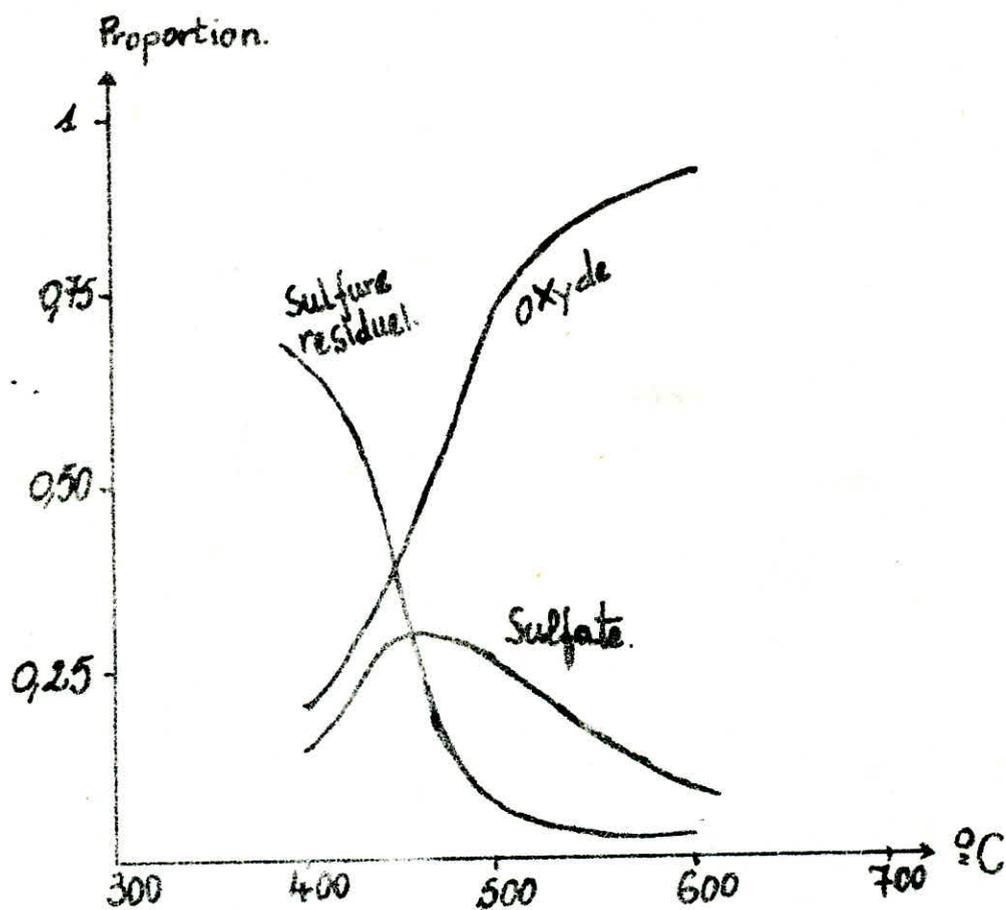
Suivant la température de travail, ensuite Cu₂S s'oxyde suivant les réactions:



Le sulfate de cuivre stable jusqu'à 670-710°C, se décompose alors en deux stades:



CuO stable jusqu'aux environs de 1000°C PUIS se transforme en Cu₂O aux températures supérieures.



- Grillage de la covelline dans l'air -

- fig 15

C-Le grillage des sulfures massifs:

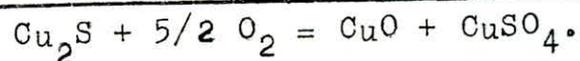
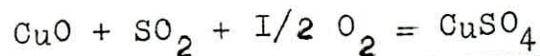
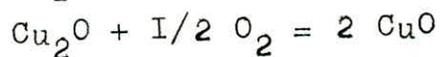
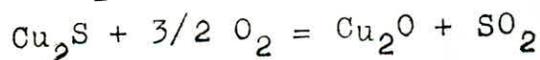
Le mecanisme de grillage est la diffusion des gaz dans les couches poreuses, les composés pouvant exister dans le système Cu-S-O sont les éléments:

Cu, O₂ et les variétés allotropiques de S, les sulfures CuS, Cu₂S, les oxydes CuO, Cu₂O, les sulfates CuSO₄ et CuO.CuSO₄, ainsi que SO₂ et SO₃.

A des temperatures peu élevées les phases DIGENITE(Cu_{1,8}S) et DJURKEITE(Cu_{1,96}S) ont été observées comme phases de transition lorsque CuS chauffée perd du soufre.

Les transformations complètes de ces trois sulfures en Cu₂S à des températures encore basses (environ 400°C) conduit donc à un seul sulfure intéressant le sulfure cuivreux Cu₂S.

Le grillage de Cu₂S se deroule en plusieurs étapes:



Les proportions relatives de Cu₂O, CuO, et CuSO₄ DEPendent de la methode et de la durée du refroidissement des echantillons ainsi que l'atmosphère gazeuse présente à ce moment.

Les resultats du grillage des sulfures massifs ne sont pas très précis, car les experiences sont discontinues, il faut imposer l'arrêt des reactions pour pouvoir effectuer les observations minéralogiques et radiocristallographiques.

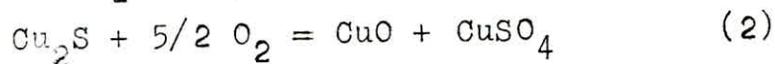
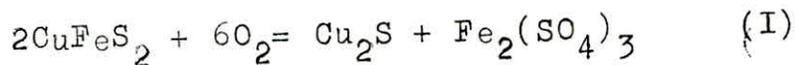
D-GRILLAGE DES SULFURES MIXTES DE FER ET DE CUIVRE.

Les deux sulfures naturels de cuivre et de fer les plus importants sont: La chalcopryrite CuFeS_2 (OU $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$) et la bornite Cu_5FeS_4 (ou $5\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$). La chalcopryrite est le principal minéral industriel et elle contient en théorie 34.5% de Cu,.

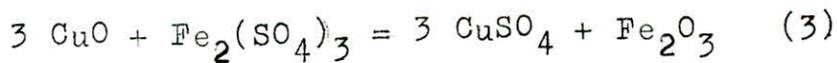
-Grillage de la chalcopryrite:

Pendant le grillage isotherme de la chalcopryrite le fer est sulfaté préférentiellement aux basses températures, le maximum de formation de sulfate ferrique se trouve à 450°C .

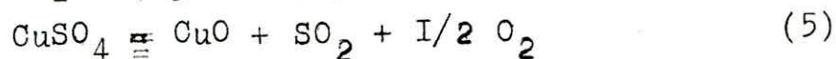
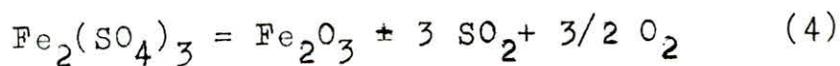
Les réactions sont les suivantes:



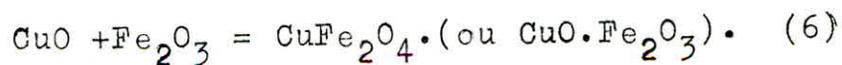
Entre 450°C et 600°C , il se forme de plus en plus de CuSO_4 au dépend du sulfate ferrique:



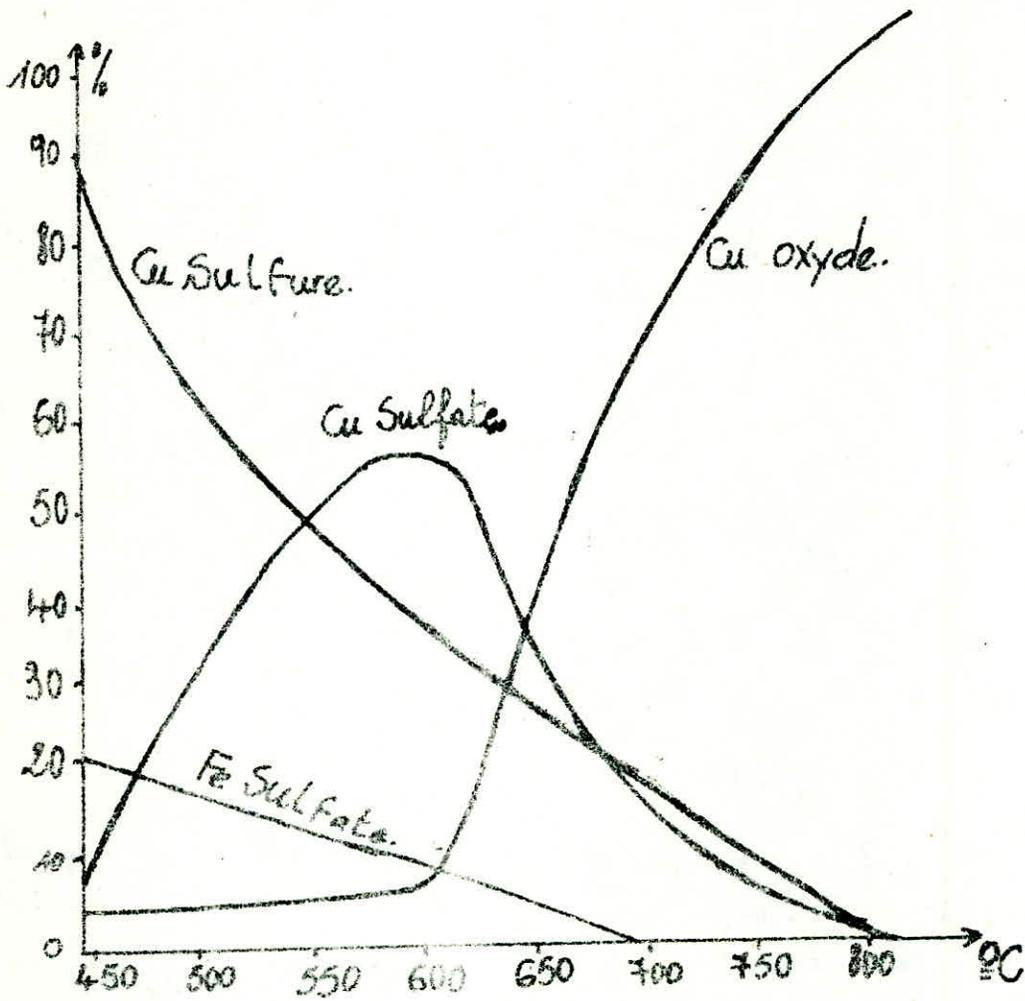
Au dessus de 600°C , les deux sulfates se décomposent, le plus rapide étant le sulfate ferrique:



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



Les résultats du grillage sont représentés à la figure (I7) pour une durée de grillage d'une heure. La présence de sulfate basique de cuivre n'est pas mise en évidence.



- Grillage de la chalcopirite - Pendant 1 heure -

- fig 17

L'augmentation du débit d'air favorise la sulfatation, Le rendement de sulfatation est plus faible par grillage dans l'oxygène tandis que les vitesses des réactions sont augmentées.

-GRILLAGE de la bornite:

Le grillage de la bornite est assez semblable à celui de la chalcopyrite, la température doit être supérieure pour observer dans la bornite les réactions du grillage de la chalcopyrite.

L'étude du grillage d'un bloc de bornite et de poudre tassée à montrer que le mécanisme de la réaction est le même que celui de la chalcopyrite sauf que la vitesse des réactions est plus faible et que les oxydes inférieurs Cu_2O et Fe_3O_4 ; produits d'oxydation primaire de la bornite, sont très stables même à 900°C . L'oxydation du fer est préférentielle, le produit primaire d'oxydation est : Fe_3O_4 qui est le seul oxyde de fer stable au contact de la bornite.

Un pic vers $600 - 630^\circ\text{C}$ donnant la même composition finale que la chalcopyrite.

-Conclusion:

D'après ces résultats, on peut conclure que la présence de sulfure de fer dans le minerai, à côté de sulfure de cuivre modifie l'évolution du grillage. Les effets principaux sont dus à la sulfatation du fer à plus basse température et à l'oxydation préférentielle de ce métal, qui migre facilement vers la surface en laissant un noyau de sulfure enrichi en cuivre (digenite ou covelline).

XIV-Partie experimentale:

Sous l'action oxydante de l'air à haute temperature, les minerais sulfurés de cuivre se transforment en sulfates et en oxydes; la volatilisation des éléments tels que : L'arsenic(As), l'antimoine(Sb), le bismuth(Bi) et le soufre entraîne une diminution de la masse, ce qui nous permet de déterminer le degré de transformation en fonction de la granulométrie et la temperature.

A-DESCRIPTIONS DU MINERAI:

Le minerai dont on veut déterminer le degré de transformation provient de Boussoufa Nord (Gisement de Cavalo-Djidjel-)

A-Characteristiques du minerai:

Le gisement de Boussoufa est un amas pyriteux à fort pendage, les caractéristiques du minerai sont:

- Le minerai de Boussoufa est très complexe du point de vue mineralogique.
- La finesse extrême du minerai dans l'ordre de 10 à 30 microns renferme de la pyrite et de la marcasite.
- La compénétration entre les mineraux de cuivre et de pyrite d'une part, et entre les mineraux metalliques et ceux de la gangue d'autre part.
- Une partie du cuivre est présentée sous forme d'oxyde et de carbonate.
- Une legere proportion sous forme de sulfate.

2- Etude mineralogique de Boussoufa Nord:

Une etude recente sur le minerai de cuivre , Boussoufa Nord, faite par la SONAREM à donné :

-1°-echantillon:-L'etude du spectre de diffraction des rayons X a donné: quartz(SiO_2), Kaolinite($\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$), baritine(BaSO_4) et pyrite(FeS_2).

-L'examen microscopique de la fraction(-10 mailles) fait apparaître: Sulfoarseniures ((Cu,Fe) $\text{I}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$; Enargite Cu_3AsS_4 .

-La microsonde: %Zn, et Fe, FeOH, CuS, CuFeS_2 .

-2°-Echantillon:

-Rayons X : SiO_2 , $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$, faible quantité de BaSO_4

-Microscope(-10 mailles): Tennantite $(\text{Cu,Fe})\text{I}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ et enargite

-Microsonde: Fe(OH); TiO_2 ; Fe_2O_3 ; CuS; Cu_2S ; CuFeS_2 .

-3°-Echantillon:

-Rayons X : quartz, Kaolinite, et barytine.

-Microscope(-10 mailles): pyrite predominante, tetraédrite-

-tennantite, $(\text{Cu,Fe,Zn,Ag})\text{I}_2(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$; faible quantité d'enargite et de covelline.

-4°-Echantillon:

-Rayons X: quartz, Kaolinite, pyrite et faible quantité de BaSO_4

-Microscope(-10 Mailles): masse principale de pyrite , marcasite, melnikovite et Cu_2S , de faibles quantités d'enargite et tennantite, la chalcopyrite en partie remplacée par CuS (Covelline), quelques grains carbonatés de cuivre .

3-1 l'analyse chimique de ces quatre échantillons est la suivante:

ECH-1°-	2°ECH	3°ECH	4°ECH	Moyenne	Elemente Analysés
2.39	0.31	0.40	6.48	2.39	%Cu(TOT)
0.71	0.03	0.05	1.54	0.58	%Cu _{solu}
0.07	0.04	0.07	0.07	0.06	%Pb
0.03	0.03	0.04	0.04	0.035	%Zn
0.13	0.10	0.13	0.04	0.1	%As
0.01	nd	nd	0.01	0.01	%Sb
17.64	5.98	12.51	24.88	15.25	%Fe
18.19	6.51	13.95	18.13	14.19	%S _{total}
41.25	57.90	57.12	42.60	49.72	%SiO ₂
8.79	11.03	7.24	5.84	8.23	%Al ₂ O ₃
2.32	1.56	0.92	4.39	2.29	%BaSO ₄
0.31	0.63	0.36	0.38	0.42	%SrSO ₄
0.07	0.25	0.04	0.06	0.11	%CaO
0.27	0.07	0.18	0.16	0.17	%MgO
0.28	0.03	0.46	0.32	0.27	%Na ₂ O
0.49	1.33	0.04	0.05	0.48	%CO ₂
0.22	1.22	0.18	0.26	0.47	%K ₂ O
1.85	1.00	0.84	1.35	1.26	%g/tAu

nd= non décelé

S= Soufre total-soufre lié à BaSO₄ et SrSO₄.

L'analyse semi quantitative du minerai faite au laboratoire de BOUMERDES

à donné le resultat suivant :

Elements	Teneur en %	Elements	Teneur en %
Mn :	0.01	Ge	< 10 ⁻⁴
Ni	0.003	Ga	< 10 ⁻³
Co	0,015	In	10 ⁻³
Ti	0.2	Be	10 ⁻⁴
V	0.006	Y	0.01
Cr	< 0.001	Yb	0.0015
Mo	0.0002	Li	0.001
W	0.003	La	< 0.01
Zr	0.03	Tl	0.01
Nb	0.001	P	< 0.1
Pb	0.38	U	< 0.1
Ag	0.0008	Th	0.1
Sb	0.001	Sr	0.01
Bi	< 10 ⁻⁶	Ba	< 0.01
As	0.04		
Zn	0.8		
Cd	0.004		
Sn	< 10 ⁻⁴		

8-Opérations préparatoires:

Le minerai a subi les traitements mécaniques classiques de concassage, broyage et tamisage avant de passer à l'opération de grillage.

-Le concassage:

Après un decapage de l'appareil l'opération de concassage a été faite en deux fois dans un concasseur à mâchoires afin de faciliter la tâche qui suit.

-Le broyage:

L'opération de broyage est effectuée dans deux broyeurs différents:

1°-Dans un broyeur à cylindre qui permet de réduire la taille des grains de minerai qui proviennent de l'opération de concassage.

2°-Dans un broyeur à percussion afin d'obtenir une granulométrie plus fine.

-Le tamisage:

L'opération de criblage nous a permis de classer les minerais suivant trois (3) répartitions granulométriques différentes.

Classes granulométriques:

Fine: $-0.315, +0.100$ mm

Moyenne: $-0.833, +0.315$ mm

Grosse: $-1.000, +0.833$ mm

C-Description du methode de travail:

La thermogravimétrie est une technique qui permet de mesurer en fonction de la température ou du temps les variations de poids d'une substance ou d'un composé chimique soumis à un traitement thermique.

La thermobalance est l'instrument de mesure correspondant, elle est le plus souvent automatique et adaptée aux conditions de température et de pression exigées par la réaction. Nous n'avons pas la possibilité d'utiliser cette methode, Nous avons opté pour le grillage oxydant, dans un four qui n'est pas conçu à ce mode de traitement thermique, mais il est le seul à notre disposition.

1-Installation de l'appareillage:

La température est contrôllée par un thermocouple Ni-Cr-Ni et fixée automatiquement par un dispositif qui permet de laisser la température pratiquement constante.

2-Grillage du minerai:

Le grillage est fait en lit mince dans des nacelles en porcelaine contenant chacune 50g de minerai, on emploie trois(3) nacelles par grillage.

-Facteurs influençants:

Plusieurs facteurs influent sur le grillage:

-La température:

La température de grillage doit rester constante pendant une heure; les températures

de grillage choisies sont:

800-900-1000-1100°C.

Les températures intermédiaires 950 et 1050°C sont choisies pour avoir un peu plus de précision.

-Le temps de grillage:

Le temps de grillage est fixé à 1 heure pendant chaque essai, ainsi que le temps de refroidissement sous un dessiccateur afin d'empêcher la réaction avec l'air.

-L'épaisseur du lit du minerai:

L'épaisseur du lit du minerai est faible, et la surface du minerai plate pour que l'effet de l'oxydation soit homogène et en profondeur.

-La granulométrie:

L'efficacité du grillage est fonction de la granulométrie, si elle est fine une température de grillage faible suffit

D - LE DEGRE DE TRANSFORMATION/

Pendant le grillage les gaz du soufre qui se dégagent et la volatilisation de certains éléments tels que: As, Sb, Bi... entraîne une diminution en poids. Le degré de transformation est calculé comme suit:

$$d\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100\% \text{ où,}$$

m_i = masse initiale

m_f = masse finale

$d\%$ = degré de transformation en %

Les résultats obtenus après les différents essais sont représentés au tableau qui suit

E - RESULTS:

La figure (18) montre l'évolution du degré de transformation en fonction de la température.

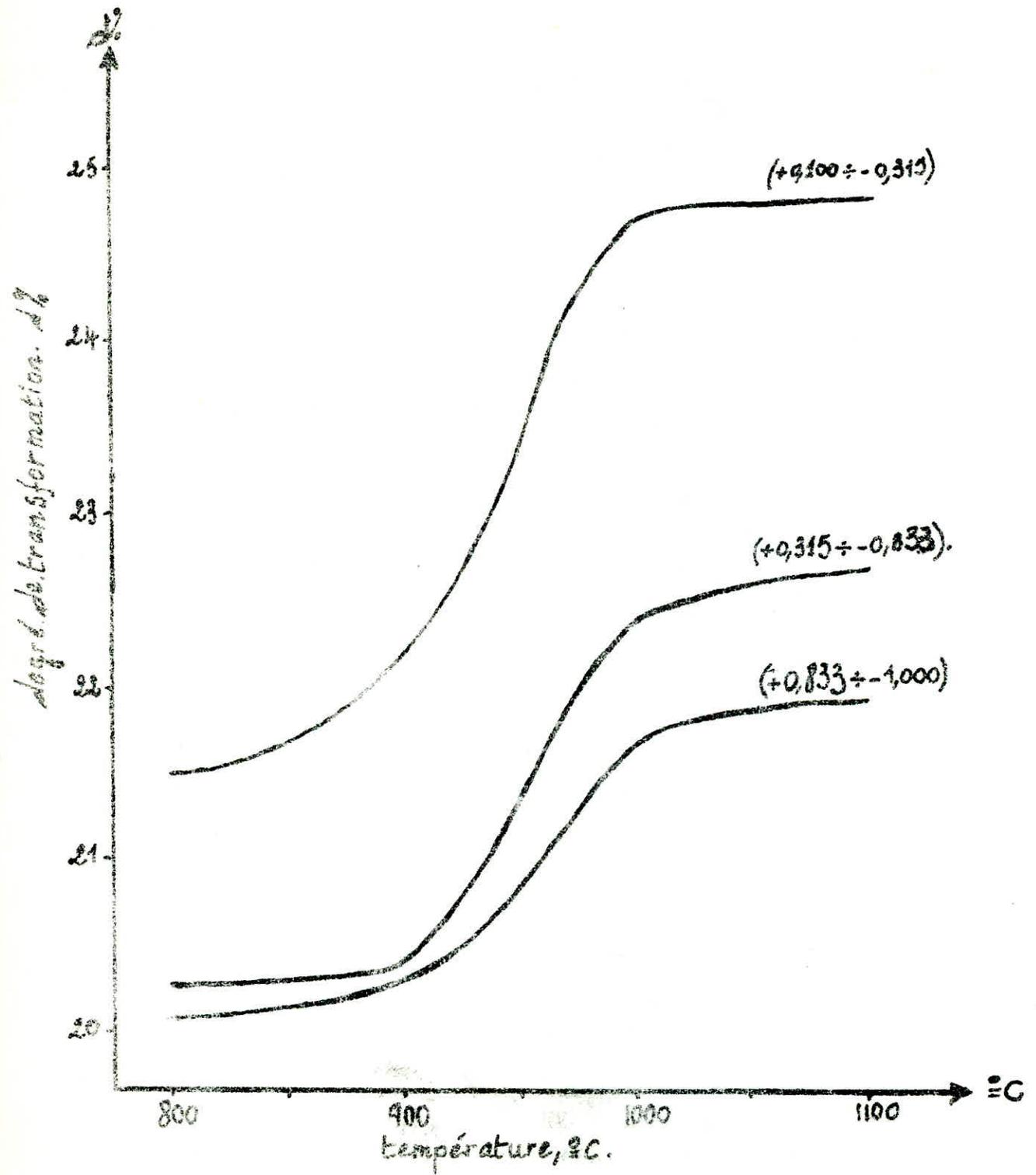
Les valeurs de $d\%$ sont au tableau suivant en fonction de la granulométrie et la température

T° C	granulométrie fine	moyenne	grosse
	+0.100, -0.315	+0.315, -0.833	+0.833, -1.000
800	21.513	20.285	20.055
900	22.169	20.382	20.319
950	23.360	21.261	20.856
1000	24.699	22.336	21.653
1050	24.801	22.533	21.827
1100	24.760	22.609	21.900

à 800°C, on constate un changement de couleur de grise à noire au début, rouge à marron à la fin de l'opération à 900°C, on remarque la même chose.

à 1000°C, Une fusion partielle est observée pour les trois classes granulométriques. La couleur de la partie fondue est grise, tandis qu'en dessous (au fond de la nacelle) on observe des grains rouge à marron.

à 1100°C, pour la grosse granulométrie on constate une fusion partielle, comme, à 1000°C, tandis que pour les deux autres classes, moyenne et fine on remarque une fusion qui paraît totale avec une couche superficielle grise à bleue (environ 0.5mm d'épaisseur) qui recouvre une masse fondue de couleur rouge sombre à brune }.



- Grillage de minerai de BOUSSOUFA.
- fig 18 -

F- Interpretation des resultats :

Les courbes de la figure -18- prennent l'allure identique ,cette dernière peut être divisée en trois(3) zones bien distinctes.

* Dans l'interval de température 800-900°C, la variation du degré de transformation est pratiquement faible, plus particulièrement pour les classes granulométriques fine et moyenne, On peut considerer cette zone comme une zone de préchauffage où les reactions entre le minerai et l'oxygène de l'air sont lentes (amorçage des reactions).

** Dans l'interval 900-1000°C, une variation rapide du degré de transformation est observée. Dans cette zone la cinétique des reactions est grande.

* Aux temperatures superieures à 1000°C, on observe un palier qui indique la fin de la transformation (volatilisation du soufre et d'autres éléments tels que: As, Sb, Bi...).

On remarque qu'à une temperature fixe (T=constante) le plus grand degré de transformation est obtenu avec la plus fine granulométrie et pour un degré de transformation constant , la fine granulométrie exige une faible température.

* **Conclusion:**

La formation des sulfates ait lieu aux basses températures , et leur décomposition commence aux environs de 800°C, tandis qu'aux températures supérieures on aura que les oxydes cuivreux et cuivrique (Cu_2O et CuO), c'est pour cette raison qu'on a choisi les hautes températures pour le grillage du minerai de BOUSSOUFA. D'après les courbes obtenues, la granulométrie comme la température ont une grande influence sur l'efficacité du grillage; le plus grand degré de transformation est obtenu avec la plus fine granulométrie

cela est dû à la finesse extrême du minerai, cette granulométrie offre de grandes dimensions de contact de l'interface solide-gaz qui facilitent les reactions avec l'oxygène de l'air.

On peut conclure que pour accomplir un grillage oxydant meilleur, un bon broyage est nécessaire.

* C O N C L U S I O N *

La methode qui doit être utilisée ,c'est la derivatographie .Cette methode peut donner en même temps les resultats de changement de poids et de changement de chaleur.

Nous n'avons pas la possibilité d'utiliser cette methode,mais les resultats que nous avons obtenus sont à notre avis intéressants.Ils permettent de constater qu'à la base de la théorie et sachant la structure du minerai et la composition chimique,on peut alors prévoir le procédé du grillage oxydant avant la lixiviation dans les procédés hydrométallurgiques qui doivent être appliqués pour les minerais pauvres se prêtant mal à la flottation.

Il faut toujours savoir que les gisements riches seront à l'avenir remplacés par les gisements à faible teneur,où l'hydrométallurgie trouvera son domaine d'application à grande échelle.

Alors on a conclu que pour une simple verification de la possibilité de transformer les sulfures en oxydes,on n'a pas besoin d'utiliser la derivatographie puisque la théorie est bien décrite par plusieurs chercheurs ,on peut seulement faire la verification.

- L I S T E - D E S - F I G U R E S -

Figure-1-Degré d'oxydation en fonction du temps(surface calmée à 700°C)

Figure-2-Degré d'oxydation en fonction du temps(surface agitée à 700°C)

Figure-3-Vitesse d'oxydation en fonction de la concentration en O_2

Figure-4-Enthalpie libre de formation des différents sulfates

Figure-6-Equilibre de la réaction $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$

Figure-7-Relation entre $\log P_{S_2}$ et la température

Figure-8-Relation entre enthalpie libre et température

Figure-9-Différence des affinités des métaux pour le soufre et l' O_2

Figure-10-Relation entre la pression d'équilibre et la température des sulfures.

Figure-11-Courbes des affinités(réactions Cu_2S-O_2)

Figure-12- - - - - (Cu_2S -PRODUITS D'OXIDATION)

Figure-13- - - - - (réactions entre les divers produits d'oxydation)

Figure-14-Grillage de Cu_2S par l'air

Figure-15-Grillage de Cu_2S par l' O_2

Figure-16-Grillage de la CuS Dans l'air

Figure-17-Grillage de la chalcopirite

Figure-18-Grillage du minerai de BOUSSOUFA.

* B I B L I O G R A P H I E *

-P.Pascal:

Nouveau traité de chimie minérale

-J.Herenguel:

Metallurgie spéciale.

-M.Krapetiantz:

Initiation à la theorie des phénomènes chimiques.

-N.Glinka:

Chimie générale -Tome II -

-J.Benard:

Metallurgie generale.

- C.Chaussin,G.Hilly:

Metallurgie -Tome II -Elaboration des métaux.

-A.Volsky,E.Sergi Evskeya:

Théory of metallurgical processes.

-Technique de l'ingenieur:

-Metallurgie du cuivre -1981-

-Analyse chimique et caractérisation -1977-

-Collections des publications universitaires -1974-

-Projet de fin d'étude:proposé par SONAREM juin 1974

Traitement hydrométallurgique du minerai de CAVALO-

-Cours de metallurgie,hydrometallurgie du cuivre,de M^F Mazanek.

