

Traitement hydrométallurgique en milieux acides des boues d'électroaffinage du cuivre

Khalid Elamari

▶ **To cite this version:**

Khalid Elamari. Traitement hydrométallurgique en milieux acides des boues d'électroaffinage du cuivre. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1993. Français. NNT : 1993INPL160N . tel-01751242

HAL Id: tel-01751242
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751242

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

136001 F U 4 6

93 INPL 160 N

[M] 1993 ELAMARI, K.

Institut National Polytechnique
de Lorraine

Ecole Nationale Supérieure
de Géologie - Nancy

Laboratoire Environnement et Minéralurgie
C.N.R.S. - U.A. 235

Centre de Recherche sur la Valorisation
des Minerais

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

THESE

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.

"GEOSCIENCES, MATIERES PREMIERES ET ENVIRONNEMENT"

par

Khalid ELAMARI

Traitement hydrométallurgique en milieux acides des boues anodiques d'électroaffinage de cuivre

Soutenue publiquement le 21 Décembre 1993

Membres du Jury

MM.	P. BLAZY	Président
	F. ESPIELL	Rapporteur
	O. EVRARD	Rapporteur
	D. CHALOPIN	Examinateur
	E. A. JDID	Examinateur
	F. CLIN	Examinateur
	F. MORIER	Examinateur

A la mémoire de **mon père** qui a tant fait pour moi. Nul ne peut effacer de mon coeur et ma mémoire le moindre de tes gestes et paroles,

à **ma mère**, à qui je dois tout,

à mes **frères** et **soeur** Abdelaziz; Mostafa; Abderrahim; Najat; Adil; Abdelkarim; Ahmed-Chawki,

à ma **grand mère,** et à la mémoire de mes **grands parents,**

à **Si-Mohamed** (T) et au petit **Si-Mohamed,**

à tous ceux que j'aime et qui m'apprécient.

Vous trouverez ici le témoignage de mon profond attachement.

AVANT - PROPOS

Je tiens sincèrement a remercier, avant de présenter ce mémoire, tous ceux qui, tout au long de ces années à l'E.N.S.G, m'ont aidé, soutenu et conseillé, facilitant ainsi la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Pierre BLAZY, Professeur à l'I.N.P.L. - E.N.S.G., Directeur du Centre de Recherche sur la Valorisation des Minerais (Laboratoire Environnement et Minéralurgie U.A. C.N.R.S. 235), qui a dirigé ma thèse et mis à ma disposition tous les moyens du Centre. Il m'a fait profiter de ses connaissances qui m'ont été très enrichissantes et bénéfique, et me fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur El - Aïd JDID de m'avoir initié à la recherche et d'avoir suivi de très près ce travail, en ne ménageant aucun effort pour me venir en aide avec ses remarques intelligentes et constructives.

Je remercie Monsieur Omer EVRARD, Professeur de chimie minérale à l'Univérsité de Nancy I, de s'être interessé à mon travail et d'avoir bien voulu accepter d'en être le rapporteur.

J'exprime tous mes remerciements à Monsieur Ferran ESPIELL, Professeur titulaire à l'Université de Barcelone, Département d'Ingénierie Chimique et Métallurgique, pour l'interêt qu'il porte à ce travail et d'avoir accepté de faire le voyage depuis Barcelone pour rapporter sur cette thèse.

Monsieur François CLIN, Ingénieur au BRGM, Service Minéralurgie et Environnement, et Chargé de mission au Ministère de l'Enseignement supérieur et la Recherche, département " Energie, Technologie de l'Environnement et des Ressources Minérales, Monsieur Dominique CHALOPIN, Directeur de la Compagnie Générale d'Electrolyse du Palais, ainsi que Monsieur François MORIER, Directeur Recherches et Développements à Proserpol-Krebs, me font l'honneur de faire partie de mon jury de thèse. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à tout le personnel du Service Central d'analyses C.N.R.S. à Vernaison, en particulier Monsieur J.L. IMBERT et Madame D. GONNET, et du Service Commun d'Analyses à Nancy I; Monsieur A. KOHLER; Monsieur J.M.CLAUDE.

J'ai bénéficié de l'aide fort appréciable des chercheurs de l'E.N.S.G. et du C.R.P.G. je remercie particulièrement Melle M. LEFRANÇOIS et J.F. DELON pour leur aides concernant les mesures de surface specifique et de granulométrie; Mmes GALMICHE, JOLY et MOREL pour les analyses des éléments en solutions; Monsieur F. LHOTE pour les analyses de diffraction X.

Que tout le personnel du CRVM, mes amis et mes compatriotes trouvent ici exprimés tous mes remerciements pour leur sympathie.

RESUME

Les boues anodiques d'électroaffinage de cuivre de la société Rio Tinto Minera, Espagne, sont des produits qui titrent en moyenne 23,8% Cu; 11,8% Ba; 8,3% Ag; 8% Se; 3,7% Pb; 3,2% Sb; 2,9% As; 0,9% Te et 0,3% Au. Leur traitement hydrométallurgique en utilisant des milieux acides et/ou oxydants, a montré que:

- en milieu acide sulfurique, acide hexafluorosilicique, ou en milieu acide sulfurique sous pression d'oxygène, le cuivre et l'arsenic ainsi qu'une partie du tellure sont dissous. La lixiviation en milieu sulfurique ≈ 2 M, sous une pression d'oxygène comprise entre 0,5 et 5 bar et à une température de 100 °C, a permis de dissoudre la quasi totalité du cuivre et environ 90% d'arsenic, 50% de tellure, 31% de sélénium et 21% d'antimoine. Le résidu de lixiviation, qui représente 50% du solide initial se trouve enrichi en Au, Ag, Se et Sb, et titre 0,3% Cu; 12,7% Ag; 0,5% Au; 0,9% As; 13,7% Se; 0,6% Te et 5,3% Sb,

- en milieu hexafluorosilicique additionné d'acide nitrique, la lixiviation est moins sélective. On dissout, à une température de 35 °C, tout le cuivre, plus de 95 % de sélénium et de tellure, 90 % d'arsenic et 80 % d'argent. Le résidu de lixiviation, qui ne représente plus que le tiers du solide initial, contient trois fois plus d'or et titre donc 0,4% Cu; 3,5% Ag; 1,8% As; 0,7% Se; 0,1% Te; 1% Au et 4% Sb.

A partir des solutions de lixiviation par autoclavage, il est possible de récupérer le sélénium et une partie du tellure par cémentation sur du cuivre; d'extraire ensuite le cuivre par évapocristallisation, pour former un sulfate de cuivre relativement pur, ou par extraction par solvant avec un extractant de la famille des Lix; d'épuiser le reste de Se et Te par cémentation sur du fer; et enfin d'éliminer l'arsenic, à partir de la solution issue de cette dernière étape et riche en fer, par neutralisation et précipitation sous forme d'arséniate de fer. Lors de cette ultime étape on élimine également l'antimoine.

L'extraction des éléments contenus dans les solutions de lixiviation nitrofluorosilicique est réalisée par: précipitation sélective de l'argent sous forme AgCl, cémentation partielle de Se et Te sur du cuivre, récupération du cuivre par extraction par solvant (Cyanex 301), cémentation de Se et Te résiduels sur du fer et élimination de Fe, As et Sb dans le résidu de neutralisation- précipitation.

INTRODUCTION GENERALE

La métallurgie du cuivre genère, lors de l'électroaffinage, des boues contenant une grande variété d'éléments chimiques, Cu, Se, Te, As, Au, Ag et Platinoïdes,...., dont les teneurs et les phases minérales qu'ils constituent dépendent de la qualité des concentrés de cuivre traité, de la composition chimique des anodes et des compositions opératoires de l'électroaffinage.

Ces boues présentent alors un intérêt économique pour leur contenu en métaux précieux Au, Ag et platinoides. Cependant, durant ces dernières années, les lois antipollution, devenues de plus en plus strictes, considèrent ces sous produits plutôt comme une source d'éléments toxiques (notamment As, Se et Te). Ces lois exigent un stockage dans la nature de produits libres de tout élément polluant, donc un traitement préalable des boues anodiques après leur sortie des cuves d'électrolyse est indispensable. Ce traitement ne doit pas engendrer de pollution de l'atmosphère, des eaux et des sols.

Les méthodes classiques de traitement, utilisées à l'échelle industrielle, sont pour la plupart des méthodes pyrométallurgiques consistant généralement en;

- une sulfatation ou grillage en présence de l'acide sulfurique,

- un grillage carbonaté en présence de Na_2CO_3,

- une fusion alcaline en présence de NaOH et de la silice

Ces techniques ont toutes pour objectif la récupération des éléments valorisables Se, Te et métaux précieux. Toutefois, malgrè leur efficacité, elles présentent des inconvénients, notamment le dégagement dans l'atmosphère, du dioxyde de soufre et d'autres impuretés dont le contrôle n'est pas toujours facile.

Les recherches récentes ont été axées principalement sur le traitement par voie hydrométallurgique qui pourrait s'avérer être compétitive, moins polluante et plus économique. Malheureusement, la plupart des méthodes envisagées n'ont pas dépassé le stade du laboratoire. Toutefois, quelques unes de ces méthodes peuvent s'intercaler dans les procédés classiques et remplacer certaines étapes habituelles. C'est le cas de l'élimination du cuivre et du nickel, et celle du sélénium et du tellure. Parmi ces méthodes, on peut citer:

* l'oxydation sous pression d'oxygène en présence d'acide sulfurique, pour la récupération du cuivre et du nickel, (Jennings et al, (1968), Naboichenko et Gritchina, (1981)), ou en présence de soude, pour extraire Se et Te, (Hoffmann, 1989),

* la lixiviation par l'acide nitrique en présence de NaCl, (Sumiko Sanuki et al., 1989).

* la lixiviation par l'acide sulfurique en présence d'un courant d'air, à 80-90°C, pour éliminer le cuivre, et la lixiviation par NaOH pour éliminer le sélénium et le tellure, (Yildrium, 1985).

La société Rio Tinto Minera (RTM) produit environ 40 tonnes par mois de boues anodiques d'électroaffinage de cuivre. Ces boues sont riches en Cu, Ba, Ag, Se et contiennent une variété d'autres éléments tels que As, Te, Pb, Te ..etc.

Ne disposant pas d'unité de traitement de ces produits, la société les vend pour leur contenu en métaux precieux, à des firmes étrangères, Japonaises notamment. Leur valeur marchande dépend de leur teneur en métaux précieux mais également de celle en éléments pénalisants (Se, Te, As ...). Leur stockage, à l'air libre, avant leur exportation peut poser des problèmes de pollution du sol par lessivage de certains éléments facilement mobiles tels que l'arsenic et le cuivre.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du contrat qui lie la CEE et les partenaires CRVM-INPL, Université de Barcelone (UB), laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Analytique de l'Université de Nancy I (LECA) et la Société Rio Tinto Minera (RTM). La participation du CRVM consistait à traiter les boues anodiques RTM, par voie hydrométallurgique. Il comprend deux parties principales:

a- une analyse bibliographique (chapitres I, II et III), visant à donner une idée sur le tonnage des boues et leur relation avec les minerais et la métallurgie de cuivre. L'analyse de ces relations amène à la compréhension de la composition chimique et minéralogique de ces produits. La fin de cette partie est consacrée à une revue des procédés pyrométallurgiques classiques de traitement, ainsi que des techniques hydrométallurgiques proposées.

b- une présentation des techniques expérimentales et analytiques mises en oeuvre (chapitre IV), puis la caractérisation des boues anodiques RTM (chapitre V), notamment, granulométriques, chimiques et minéralogiques. Cette caractérisation des boues RTM est suivie par une considération thermodynamique des éléments contenus (Cu, As, Se, Te, Ag, Au et Sb), et une série de tests d'orientation afin de déterminer le milieu d'attaque adéquat pour la lixiviation de ces produits. Ces tests ont été effectués sur un échantillon de boues filtré séché. Les réactifs utilisés sont: l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide fluosilicique

(H_2SiF_6), l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et le nitrate d'ammonium, des mélanges de H_2SiF_6 avec des oxydants (HNO_3), ou des complexants (NH_4NO_3) (chapitre VI).

Les résultats du chapitre VI permettent de choisir deux milieux d'attaque qui représentent le coeur de ce travail (Chapitres VII et VIII) qui se partage en deux étapes:

1) Etape de lixiviation, dans laquelle les deux milieux d'attaque étudiés sont:

- le milieu sulfurique pour lequel l'acide sulfurique seul et l'acide sulfurique sous pression d'oxygène sont utilisés pour dissoudre sélectivement Cu et As, (chapitre VII)

- le milieu acide fluosilicique seul et le mélange acide fluosilicique-acide nitrique sont étudiés respectivement pour la dissolution sélective de As et Cu, et la dissolution non sélective de As, Cu, Se, Te, Ag, et Sb, (Chapitre VIII). L'échantillon utilisé lors des ces deux chapitres est un échantillon filtré non séché.

2) Etape de récupération (chapitre IX):

Les solutions obtenues par lixiviation sous pression d'oxygène et par lixiviation par le mélange acide nitrique - acide fluosilicique ont fait l'objet, dans le chapitre IX, d'une étude d'extraction des éléments, notamment, Cu, Ag, Se, Te, et As, par des techniques hydrométallurgiques classiques:

- cémentation sur poudre de fer et sur poudre de cuivre,

- extraction liquide-liquide par le Cyanex 301, Lix 63-70, Lix 64N et par Lix 622,

- évapocristallisation,

- précipitation.

PARTIE I

ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I

GENERALITES

I. INTRODUCTION

D'importantes quantités de boues anodiques de cuivre constituent un produit fatal de la métallurgie du cuivre dont l'objectif principal est de fabriquer du cuivre raffiné et satisfaire la demande du marché mondial en ce métal. L'intérêt économique présenté par les boues anodiques réside essentiellement dans leur richesse en éléments précieux, Au, Ag et platinoïdes. Ces éléments sont concentrés dans ce type de résidu de fabrication, alors que leurs teneurs dans le minerai d'origine sont très faibles.

Afin de mieux connaitre l'origine, la composition, la production, etc, des boues anodiques, il est nécessaire de suivre le cheminement de leurs constituants depuis le minerai de départ jusqu'au produit fini. Les méthodes métallurgiques sont différentes selon le type de minerai de cuivre (oxydé, sulfuré, ou mixte), et selon la teneur en cuivre dans le minerai. Les minerais sulfurés sont ainsi traités par voie pyrométallurgique, les minerais oxydés ou pauvres en cuivre sont, par contre, traités par voie hydrométallurgique.

II. LES MINERAIS DE CUIVRE

La minéralogie des espèces cuprifères est très variable et dépend de leur genèse et des associations minérales. Les minerais peuvent toutefois être classés en deux groupes: les minerais sulfurés et les minerais oxydés et mixtes.

II.1. Les minerais sulfurés

Les minerais sulfurés constituent la principale source économique de cuivre. Les minéraux les plus importants sont: la chalcopyrite ($CuFeS_2$), la bornite (Cu_5FeS_4), la chalcosine (Cu_2S), la covelline (CuS). Il existe également des minéraux complexes de cuivre et de fer associés à l'arsenic et l'antimoine, tels que la tétraédrite ($3Cu_2S.Sb_2S_3$) et l'énargite ($3Cu_2S.As_2S_5$). Dans certains minerais on peut constater la présence de molybdène, d'or, d'argent et de platinoïdes.

II.2. Les minerais oxydés et mixtes

Les minerais oxydés et mixtes se forment dans les zones superficielles des gîtes par altération des minerais sulfurés. Les principaux minéraux de ce groupe sont: la malachite ($CuCO_3.Cu(OH)_2$), la pseudo-malachite ($Cu_3P_2O_8.3Cu(OH)_2$), l'azurite ($2CuCO_3.Cu(OH)_2$), la cuprite (Cu_2O), la tenorite (CuO), le chrysocolle ($CuO.SiO_2.2H_2O$).

III. METALLURGIE EXTRACTIVE DU CUIVRE

Ce paragraphe concerne uniquement le traitement des concentrés de cuivre et ne traite pas des techniques minéralurgiques préconisées pour l'obtention du concentré, telles que la gravimétrie, la flottation, etc.

L'obtention d'un cuivre relativement pur (98% Cu) à partir de ces concentrés, peut être réalisée par deux voies classiques choisies selon la nature du minerai et de sa composition, figure I-1. Ainsi, dans le cas de certains minerais oxydés et des minerais pauvres en cuivre, la voie hydrométallurgique peut être appliquée. Cependant, le traitement par voie pyrométallurgique des minerais sulfurés qui constituent la source principale du cuivre, assure environ 80% de la production du cuivre total.

Les principales étapes de la pyrométallurgie du cuivre sont: le grillage oxydant, la fusion pour matte, la conversion et la fusion éclair.

III.1. Le grillage oxydant

Le grillage oxydant s'effectue à une température de 500-550°C, afin d'éviter la formation de ferrites de cuivre dont le point de fusion est très élevé. Il permet d'ajuster la teneur en cuivre du concentré, en oxydant partiellement le soufre et le fer, et en éliminant certaines impuretés volatiles notamment le dioxyde de soufre. Les principales réactions mises en jeu lors du grillage oxydant, decrivant l'oxydation du cuivre et des sulfures de fer en sulfates et oxydes, sont (Biswas et al. 1976):

$$CuFeS_2 + 4O_{2(g)} = CuSO_4 + FeSO_4 \qquad (1)$$

$$2CuFeS_2 + 13/2O_{2(g)} = 2CuO + Fe_2O_3 + 4SO_{2(g)} \qquad (2)$$

$$2CuS + 7/2O_{2(g)} = CuO.CuSO_4 + SO_{2(g)} \qquad (3)$$

III.2. La fusion pour matte

La fusion pour matte s'effectue sur le produit grillé, au delà de 1100-1200°C. Elle permet de séparer deux phases:

- une scorie constituée d'éléments de la gangue ainsi que des oxydes. Elle se compose de 30-40% $FeO+Fe_3O_4$, 35-40% SiO_2, 10% Al_2O_3, 10% CaO (Biswas et al. 1976),

- une matte contenant le cuivre combiné au soufre résiduel sous forme de Cu_2S, les sulfures de nickel, de cobalt, de plomb et de zinc, les métaux précieux (or, argent, platinoïdes), et enfin des impuretés telles que l'arsenic, le bismuth, le sélénium, le tellure et l'antimoine.

Le premier objectif de la fusion pour matte est d'augmenter le degré de sulfuration de tout le cuivre présent dans la charge qui passe ensuite dans la matte et d'eliminer partiellement le fer. Ceci est accéléré par la présence de FeS dans la matte et qui tend à sulfurer tout le cuivre qui ne se trouve pas sous forme de sulfure, suivant la réaction 4 (Biswas et al. 1976):

$$FeS_{(l)} + Cu_2O_{(l+scorie)} = FeO_{(l+scorie)} + Cu_2S_{(l)}. \qquad (4)$$

Malheureusement, la fusion pour matte donne des gaz trop dilués en SO_2 (2%) pour permettre une production aisée d'acide sulfurique. C'est la raison pour laquelle le procédé Noranda opère une fusion pour matte avec injection d'air. Il permet ainsi d'obtenir des gaz à 5% en volume de SO_2 .

III.3. La conversion

La conversion ou convertissage de la matte qui consiste en une oxydation par insuflation d'air à 1150-1250°C, permet d'éliminer le soufre et le fer restants, et d'assurer l'obtention du cuivre métal non raffiné (cuivre blister, 99,8% Cu) réactions 5, 6 et 7 (Blazy, 1979).

$$3FeS + 5O_2 = Fe_3O_4 + 3SO_2 \qquad (5)$$

$$Cu_2S + 1{,}5\ O_2 = Cu_2O + SO_2 \qquad (6)$$

$$Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2 \qquad (7)$$

Le fer est traditionnellement complexé par ajout de SiO_2 lors de l'étape d'oxydation. La quantité de Fe_3O_4 est soigneusement controlée pour éviter d'avoir des scories trop

visqueuses. Cette étape est le point sensible du convertissage, ce qui explique que l'oxyde de cuivre n'est souvent pas réduit.

III.4. La fusion éclair

La métallurgie classique ayant été la cible des lois antipollution aux U.S.A., les procédés de fusion éclair (procédé Outokumpu) combine le grillage, la fusion pour matte et en partie le convertissage en une seule opération. L'air peut être enrichi à l'oxygène. Les gaz obtenus sont riches en SO_2 (5-10% en volume).

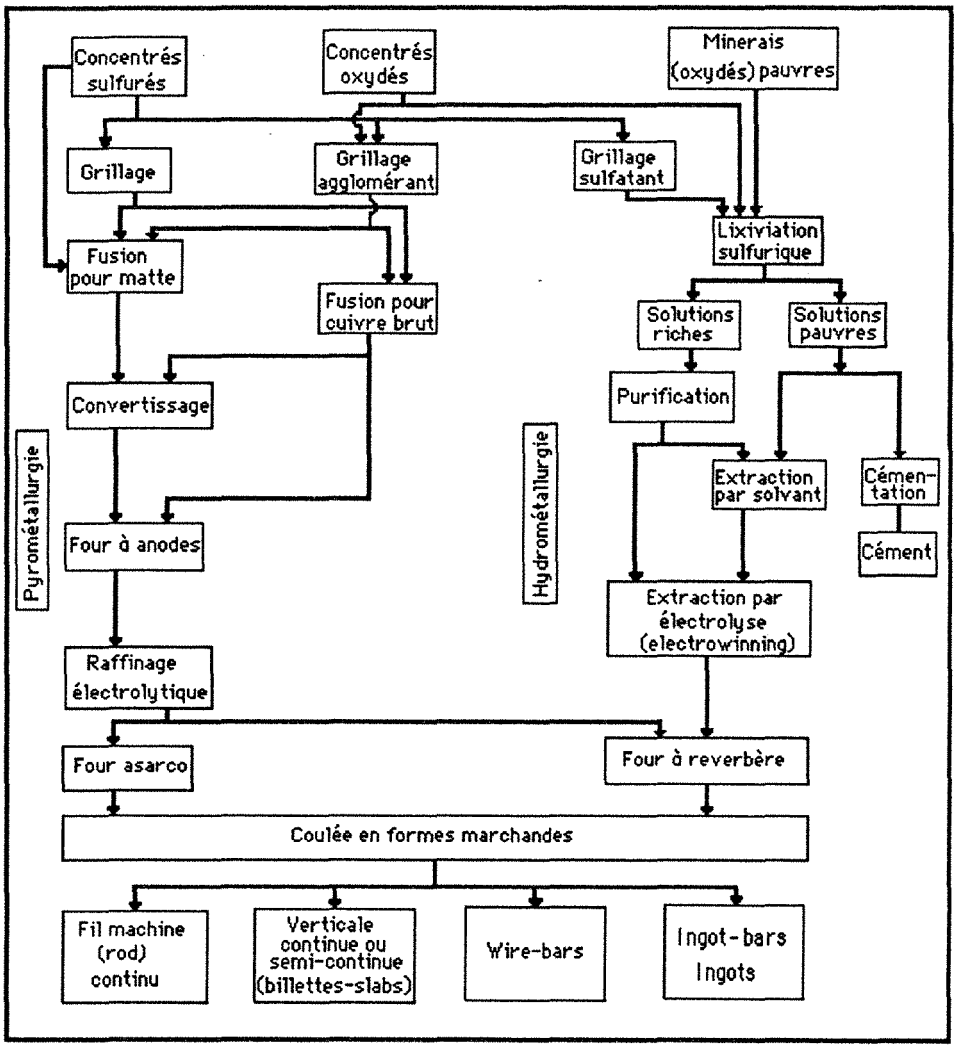


Figure I-1: Les grandes voies de la métallurgie du cuivre (Thiriart et al., 1988).

IV. SECTEURS D'UTILISATION DU CUIVRE

Le cuivre métal est utilisé dans plusieurs domaines. Le secteur de l'industrie électrique représente à lui seul 42% de la consommation totale du cuivre (figure I-2). Cependant, pour l'utilisation du cuivre dans l'industrie électrique, la qualité du cuivre blister doit être améliorée afin de faciliter le tréfilage des fils électriques, et d'augmenter la conductibilité électrique du matériau. Le cuivre blister est alors soumis à une étape supplémentaire appelée électroaffinage.

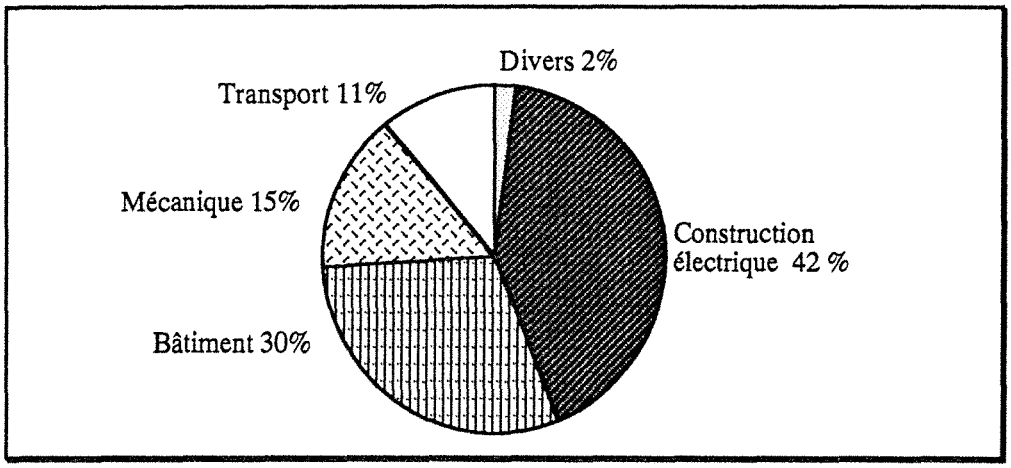


Figure I-2: Secteurs d'utilisation du cuivre, (Matières premières minérales, Dunod 1992)

V. L'ELECTROAFFINAGE DE CUIVRE

Kitamura et al., (1976), Palacios et al. (1976), Blazy (1979), Fouletier (1980) et Chen et Dutrizac (1987) donnent des valeurs, légèrement différentes les unes des autres, concernant les caractéristiques de chaque paramètre agissant sur l'électroaffinage du cuivre, (composition de l'électrolyte, conditions opératoires, densité de courant, etc.). Ces variations s'expliquent par les différences entre les raffineries considérées. Toutefois, d'une manière générale, le cuivre blister est fondu puis coulé dans des moules pour former des anodes solubles, sous forme de plaques d'environ 13 à 50 mm d'épaisseur, 1 m^2 de surface et pesant 300 à 350 kg.

Les cathodes utilisées pour le dépôt du cuivre, appelées feuilles de départ, sont préparées dans un circuit annexe. Ce sont des feuilles de titane ou de cuivre, d'environ 1 m^2 de surface et 0,6 mm d'épaisseur.

L'électrolyte maintenu à une température de 50 à 60°C contient environ 40 g/l de cuivre et 100 à 200 g/l d'acide sulfurique. L'ajout de certains additifs dans l'électrolyte est nécessaire pour produire un dépôt à la cathode relativement lisse et régulièrement épais. Parmi ces additifs, certaines raffineries ajoutent HCl ou NaCl pour maintenir la concentration d'ions chlorures, entre 0,02 et 0,035 g/l. Le rôle des ions chlorures dans l'électrolyte n'est pas très bien connu, mais ils permettent la précipitation de l'argent en solution. D'autres additifs tels que la colle animale (animal glue), qui est une proteine complexe, permet d'inhiber le dépôt nodulaire et dendritique du cuivre. Chaque raffinerie détermine par l'expérience la quantité optimale de glue. Habituellement, on utilise 45 g de glue par tonne de cuivre déposé, (Bertocci et Turner, 1974).

La consommation des anodes dure 21 à 28 jours, alors que les cathodes atteignent leur masse normale deux fois durant cette période. La dissolution des anodes est interrompue avant que celles-ci ne soient complètement consommées pour ne pas affecter la qualité de la cathode. A Inco's Copper Cliff Copper Refinery par exemple, (Chen et Dutrizac 1987), l'électrolyse est stoppée quand le taux de dissolution des anodes atteind 80%. En effet, si l'on poursuivait l'électrolyse au delà , Sb, Bi, etc... viendraient polluer les cathodes.

L'électroaffinage aboutit alors à des cathodes de cuivre très pures (99,99% Cu); à un électrolyte contenant certains éléments en solution tels que Ni, Sb, As, et à des boues anodiques de cuivre composées d'éléments aux potentiels normaux supérieurs à celui du cuivre, donc théoriquement non réduits au niveau de la cathode.

VI. LES GRANDES SOCIETES PRODUCTRICES DE CUIVRE

Gardener (1991) estime à 80 le nombre de raffineries de cuivre dans le monde. Les plus grandes sociétés mondiales qui s'interessent à la production des minerais de cuivre et/ou du cuivre métal sont données dans le tableau I-1 (Matières premières Minérales, Dunod 1992).

Tableau I-1: Les Grandes sociétés productrices de cuivre métal, (Matières Premières Minérales, Dunod 1992, pp. 58).

Pays	Société
Chili	CODELCO (*M+*P)
Zaire	GECAMINES (M+P)
Zambie	ZCCM (M+P)
Pérou	CENTROMIN PERU (M+P)
Mexique	MEXICANA DE COBRE (M+P)
USA	PHELPS DODGE (M+P)-MAGMA COPPER (M+P)-ASARCO Inc (M+P)-INSPIRATION CONS COPPER (M+P)-KENNEOTT CORP (M+P)
Australie	COPPER REFINERY Pty Ltd - MOUNT ISA (M+P)
Afrique du sud	RIO TINTO SOUTH AFRICA Ltd (M+P) - PRIESKA COPPER MINES Ltd (M)
Espagne	RIO TINTO MINERA (M+P)
Canada	NORANDA (M+P) - FALCONBRIDGE (M+P) INCO (P)
Belgique	METAL HOBOKEN OVERPELT (P)
RFA	NORDEUTSCHE AFFINERIE (P)
Japon	NIPPON MINING (M+P) - MITSUBISHI (M+P) -MITSUI MINING (M+P) - SUMITOMO (P)
Ex URSS	BALKHASH - PYSHMA - ALMALIK- DJEZKHAZGAN (M+P)
Pologne	HUTAMIEDZI (P)
* M: mine et traitement du minerai , P: production de métal	

VII. LA PRODUCTION DU CUIVRE

Le tableau I-2, présente la production du cuivre par zone géopolitique et par pays de 1989 à 1991, (Matières Premières Minérales, Dunod 1992, pp. 59; et 1993, pp. 58). Il montre que la production de minerais de cuivre est restée sensiblement stable. La production du cuivre raffiné a, par contre, tendance à baisser. On constate également que la production de cuivre raffiné est supérieure à celle du minerai de cuivre. Ceci est dû à l'utilisation des reserves de minerais de cuivre des années précédentes pour produire du cuivre raffiné, et surtout au recyclage du cuivre usagé et de ses chutes.

Les valeurs citées dans ce tableau, concernant la production mondiale, diffèrent de celles données par d'autres auteurs. Thompson (1991), rapporte une production mondiale de cuivre raffiné en 1990, égale à 8528 kilotonnes, dont 171 kilotonnes produites par l'Espagne. Cette valeur est nettement inférieure à celle donnée dans le tableau II. En effet, l'évaluation ne tient vraissemblablement pas compte des pays ex-socialistes. En 1991, les pays non socialistes ont produit 8445 kilotonnes, (Briggs, 1992).

Tableau I-2 : Production mondiale du minerai de cuivre et du cuivre raffiné entre 1989 et 1991 (Matières Premières Minérales, Dunod 1992, pp. 59; et 1993, pp. 58).

	Production de minerai de cuivre (Kt)			Production de cuivre raffiné (Kt)		
Pays / Année	1989	1990	1991	1989	1990	1991
PIEM total	3003	3266	3268	5494	5567	5567
Etats unis	1498	1587	1631	1957	2012	1995
Canada	723	802	798	515	516	538
Australie	295	327	320	255	274	279
Afrique du sud	197	207	193	144	133	127
CEE total	137	180	169	1315	1292	1219
Portugal	103	160	158	0	0	0
Allemagne	5	4	0	569	533	522
Belgique-Luxembourg	0	0	0	329	332	298
Divers	204	192	157	334	270	1409
PEP Total	2054	1922	1841	2540	2366	2223
URSS	950	900	840	1345	1260	1120
Chine	380	360	350	470	490	490
Pologne	385	329	320	390	346	377
Mongolie	135	140	120	0	0	0
Divers	204	192	211	334	270	237
PVD Total	4036	3849	3993	2846	2814	2828
Chili	1609	1588	1814	1071	1192	1238
Zambie	510	496	423	466	443	390
Zaire	455	356	235	271	222	120
Pérou	364	318	381	224	182	246
Mexique	262	291	267	147	152	194
Philipines	193	182	151	132	126	116
Divers	642	617	722	534	498	524
Total mondial	9093	9037	9101	10880	10747	10618

*PIEM: Pays industriels à économie de marché,
*PEP: Pays à économie planifiée,
*PVD: Pays en voie de développement.

VIII. PRODUCTION DES BOUES ANODIQUES DE CUIVRE

Dans la littérature, les données concernant la production mondiale des boues anodiques de cuivre font souvent défaut. Toutefois, Jennings (1971), rapporte certaines données de production par raffinerie et par tonne d'anodes traitée (tableau I-3). Ce tableau montre que la quantité de boues anodiques varie d'une raffinerie à l'autre. Ceci peut être expliqué, principalement, par la variation du taux d'impuretés insolubles dans l'anode et de la durée de l'électrolyse. En effet, la quantité des boues anodiques est d'autant plus importante

que le taux d'impuretés dans l'anode de départ est élevé, ou que le temps d'électrolyse est long. Ce dernier peut être diminué ou prolongé en fonction de la qualité requise pour le cuivre raffiné. Dans le cas de Inco's Copper Cliff copper Refinery, on produit 4 kg de boues anodiques par tonne d'anodes traitée, soit 0,5% par rapport à celle du cuivre raffiné, quand le taux de dissolution des anodes est de 80%.

Burns (1929) signale pour une production à Great Falls Refinery de 13,5 kilotonnes de cuivre raffiné par mois, une quantité de 96 tonnes par mois de boues anodiques. La production de boues représente donc 0,7% de celle du cuivre raffiné.

La seule donnée récente dont on dispose, et qui nous permet d'établir la relation entre la production des boues anodiques et celle du cuivre raffiné, provient de la société Rio Tinto Minera. Elle indique pour une production, avant 1989, de 115 kt/an de cuivre raffiné, un tonnage moyen de 480 t/an de boues anodiques, soit un taux d'environ 0,4 % de la production du cuivre raffiné. Il y aurait donc, en 1990, une production mondiale de boues anodiques d'environ 43 kilotonnes (calculée sur la base de 10747 kilotonnes de cuivre raffiné). Ce taux de production des boues anodiques est légèrement diffèrent des cas précédents, mais donne toutefois, une idée de l'ampleur du problème et la nécessité d'un traitement.

Tableau I-3 : Production des boues anodiques de cuivre en fonction de la quantité d'anodes traitée, d'après Jennings (1971).

Raffinerie	Boliden	Mansfeld AG	*C.C.R.II	*E.R.S MtLyell
*B.A. kg/t	12,7	10	5,9	9,1
Raffinerie	*Outokumpu	Rhokana	*C.C.R.I	Inernational Nickel
B.A. kg/t	12	1,3	8,6	3,8
* B.A.: Boues anodiques de cuivre, kilogrammes par tonne d'anode. C.C.R.: Canadian Copper Refinery. E.R.S.: Electrolysis Refining and Smelting. * Outokumpu, d'après Hyvarinen et al., 1984.				

Les quantités variables de boues doivent être mises en relation avec les qualités de blister, elle même fonction de la qualité des approvisionnements et du traitement pyrométallurgique: traitement classique, fusion éclair, air enrichi en O_2 etc.. L'ensemble fait que les ordres de grandeurs des quantités de boues varient de 1 à 10 suivant les cas (voir chapitre II).

IX. CONSIDERATIONS ECONOMIQUES

Les boues anodiques de cuivre, hormis l'existence des métaux toxiques, contiennent des métaux tels que l'or, l'argent les platinoïdes et le cuivre qui leur donnent leur importance économique. Cependant, au cours de la première semaine de mai 1993, avec des stocks au plus haut depuis neuf ans, les cours du cuivre étaient en chute libre, ayant déjà perdu 27% depuis le début de l'année 1993 (Ecomine 1993 N° 10). Les cours qui s'établissent fin mai à 1800 dollars la tonne, ont enregistré un recul de 600 dollars en deux mois (Ecomine 1993, N°11).

La demande en argent (590,3 millions d'onces) a dépassé la production (501,7 millions d'onces) en 1992 pour la troisième année consécutive. Ce déficit devrait s'accroitre en 1993, car la production mondiale devrait reculer de 4% à 481,8 millions d'onces, tandis que la demande s'établirait à 625 millions d'onces en raison de la demande en Asie, notamment en Indes (Ecomine 1993, N°11).

Les cours de l'or ont progressé jusqu'à 378 dollars au début du mois de juin 1993, en raison de la forte demande au Moyen Orient (Ecomine 1993 N° 12).

A l'état actuel, la sollicitation des boues anodiques de cuivre pour leur contenu en métaux précieux parait donc tout à fait justifiée.

X. CONCLUSION

Il existe différents types de minerais de cuivre dont la voie de traitement dépend de l'état du cuivre dans le minerai et également de sa teneur. Les minerais sulfurés qui constituent la source principale du cuivre, sont traités par voie pyrométallurgique.

L'électroaffinage du cuivre est une étape primordiale et inévitable pour obtenir du cuivre utilisable dans le domaine électrique qui est le principal domaine d'utilisation du cuivre. Elle conduit à la production de boues anodiques de cuivre qui présentent un interêt économique pour leur contenu en métaux valorisables, Au, Ag et platinoïdes, et posent des problèmes pour l'environnement à cause de leur contenu en impuretée toxiques telles que As, Se, Te, etc.

Le traitement des boues anodiques, pour récupérer les métaux précieux et éliminer les éléments polluants, nécessite une étude préalable de caractérisation, chimique et minéralogique des produits, avant l'étude de la thermodynamique des éléments contenus en vue du choix du milieu d'attaque.

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES BOUES ANODIQUES DE CUIVRE

I. INTRODUCTION

La caractérisation des boues anodiques de cuivre a pour but de déterminer leur composition chimique et minéralogique. Une bonne caractérisation nécessite la description du cheminement des éléments constituants, depuis le minerai d'origine jusqu'à leur dépôt au fond des cuves d'électrolyse. Le comportement des éléments lors de la métallurgie extractive du cuivre, et lors de l'électroaffinage, ainsi que la composition chimique et minéralogique des boues anodiques ont fait l'objet de quelques études résumées dans ce qui suit.

II. COMPORTEMENT DES IMPURETES LORS DE LA METALLURGIE DU CUIVRE

Le traitement du concentré de cuivre, par voie pyrométallurgique, élimine la majeure partie de certaines impuretés telles que S, Se, Sb, As, etc. L'électroaffinage a pour objectif d'éliminer les traces d'impuretés qui parviennent à atteindre le stade cuivre blister.

II.1. Lors de la pyrométallurgie

- **étape du grillage oxydant**: cette étape éliminant le soufre, les gaz produits se composent de 5 à 15% SO_2, 75% N_2, 10% H_2O et 1 à 5% O_2 (Biswas et al. 1976),

- **étape de la fusion pour matte**: les impuretés contenues dans la charge se comportent différemment vis-à-vis de la fusion, tableau II-1 (Biswas et al. 1976). Ce tableau montre que: **1)** l'or, l'argent, les platinoïdes, le cobalt et le nickel passent complètement dans la matte. Ces métaux parviennent à dépasser l'étape de conversion et se retrouvent dans les boues anodiques; **2)** une quantité significative d'impuretés entre également dans la matte. Il s'agit de Sb, As, Bi, Pb, Se et Te; **3)** le zinc reste dans les scories,

- **étape de la conversion**: d'après les réactions du paragraphe I.3.3 du chapitre I, le fer et le dioxyde de soufre sont éliminés. Une partie de Sb, As, Bi, Pb, Se et Te est également éliminée.

Tableau II-1 : Distribution estimée des éléments durant la fusion pour matte (Biswas et al., 1976).

	Distribution %		
Métal	Matte	Scorie	Gaz
Alcali, terres rares, Al, Ti	00	100	00
Ag, Au, platinoïdes	99	01	00
Sb	30	55	15
As	35	55	10
Bi	10	10	80
Cd	60	10	30
Co	95	05	00
Pb	30	10	60
Ni	98	02	00
Se	40	00	60
Te	40	00	60
Sn	10	50	40
Zn	40	50	10

II.2. Lors de l'électroaffinage

Chen et al. (1988 a) ont essayé d'établir la relation entre les phases minérales existant dans les anodes solubles et celles existant dans les boues anodiques. Ils ont étudié la minéralogie d'une anode de cuivre provenant de Inco's Copper Cliff Copper Refinery, et ont pu distinguer différentes phases minérales dont la plupart sont en inclusions, sous forme d'alliage de cuivre, dans une matrice de cuivre: * une solution solide entre Ni-Cu ; * une solution solide entre Ag-Cu; * NiO, Cu_2O, Cu_2Se; *oxyde de Pb-Cu-Bi et de Pb-Cu; * silicate de Ca-Cu-Ni.

Le séléniure de cuivre (Cu_2Se) peut être porteur de Ag, Pb et surtout de Te. De même, l'oxyde de cuivre peut contenir des traces de Se et de Ni.

Lors de l'électroaffinage, le cuivre est dissous et redéposé à la cathode. Simultanément, les autres impuretés peuvent réagir selon leur potentiel électrochimique aux conditions opératoires.

$$Pb_{(s)} + 2e = PbSO_{4(s)} \quad (1)$$

$$Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} = AgCl_{(s)} \quad (2)$$

$$Ag^+_{(aq)} + Cu^+_{(aq)} = Ag^0_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \quad (3)$$

$$Cu_{x-1}Ni_{x(s)} - 2e = (1-x)Cu^{2+}_{(aq)} + xNi^{2+}_{(aq)} \quad (4)$$

$$xAg^{+}(aq) + Cu_2Se(s) = Cu_{2-x}Ag_xSe(s) + xCu^{+}(aq) \quad (5)$$

$$Cu_2O(s) + 1/2\ O_2 + H_2SO_4(aq) = 2CuSO_4(aq) + H_2 \quad (6)$$

$$Cu_2Se(s) + x/2\ O_2 + 2xH^{+} = Cu_{2-x}Se(s) + xCu^{2+}(aq) + xH_2O \quad (7)$$

Une partie de Cu_2Se et Ni qui est relativement inerte, passe directement dans les boues anodiques. Le tellure peut être libéré au cours de la réaction du séléniure de cuivre porteur et former Ag_2Te.

D'après Scott (1990), les phases AgCuSe, Ag_2Se et Cu_2Se ne proviennent pas directement des anodes mais apparaissent pendant l'électroaffinage. Elles se forment à partir de l'électrolyte en fonction des rapports molaires Ag/Se et de la densité de courant. Cet auteur ajoute que dans les anodes, la stoechiométrie de la phase Cu_2Se n'est pas respectée. Elle varie entre $Cu_{2,05}Se$ et $Cu_{2,24}Se$ et dépend de la température de la coulée d'anode et de la quantité de Se présente dans l'anode. L'augmentation de la densité de courant de 200 à 245 A/m^2 provoque un changement dans la composition minéralogique des boues produites.

Par ailleurs, Ag_2Se est produit à partir de Cu_2Se par substitution progressive de Cu par Ag et en passant par une étape intermédiaire constituée par CuAgSe. La réaction de substitution a une cinétique très rapide.

$$Cu_xAg_{(1-x)} = x\ Cu^{2+} + (1-x)\ Ag^{+} + (1+x)\ e^{-} \quad (8)$$

$$Cu_{(2+x)}\ Se + y\ Ag^{+} = Cu_{(2-z)}Ag_ySe + (x+z)\ Cu^{+} \quad (9)$$

$$Cu_{(2-x)}Ag_ySe + (1-y)\ Ag^{+} = CuAgSe + (1-x)\ Cu^{+} \quad (10)$$

$$CuAgSe + xAg^{+} = Cu_{(1-x)}Ag_{(1+x)}Se + xCu^{+} \quad (11)$$

$$CuAgSe + Ag^{+} = Ag_2Se + Cu^{+} \quad (12)$$

De même, les séléniures de cuivre réagissent en fonction de la densité de courant et du rapport molaire Ag/Se.

$$Cu_{(2+x)}Se + (x+y)O^{-} + (x+y)H_2SO_4 + (x+y)\ e^{-} = Cu_{(2-x)}Se + (x+y)CuSO_4 + (x+y)H_2O \quad (13)$$

Les figures II-1 et II-2 présentent respectivement les domaines de stabilité des séléniures d'argent et séléniures de cuivre en fonction de la densité de courant et du rapport molaire Ag/Se.

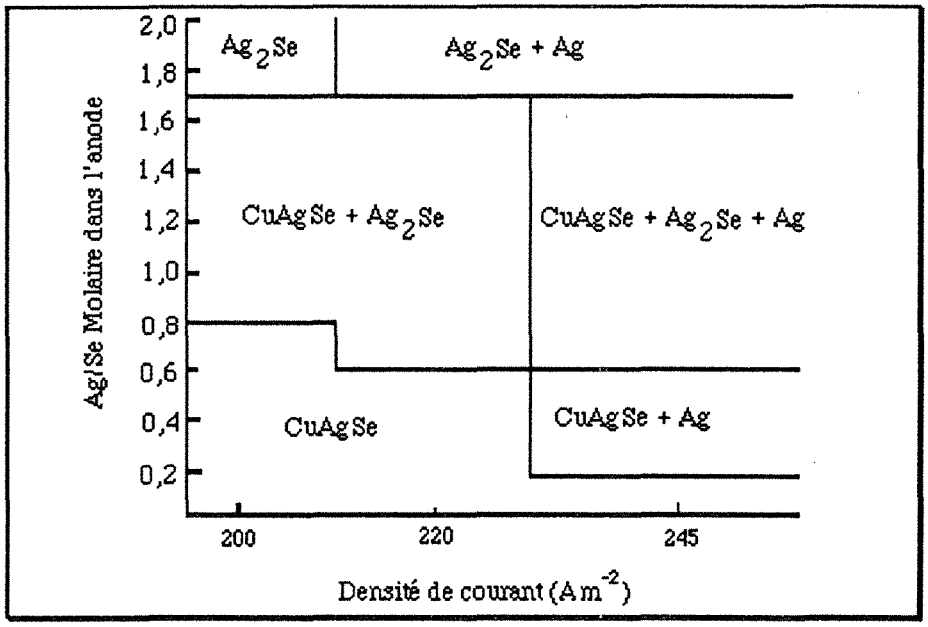


Figure II-1: Diagramme des espèces d'argent présentes dans les boues anodiques, en fonction du rapport molaire Ag/Se dans l'anode et de la densité de courant (Scott 1990).

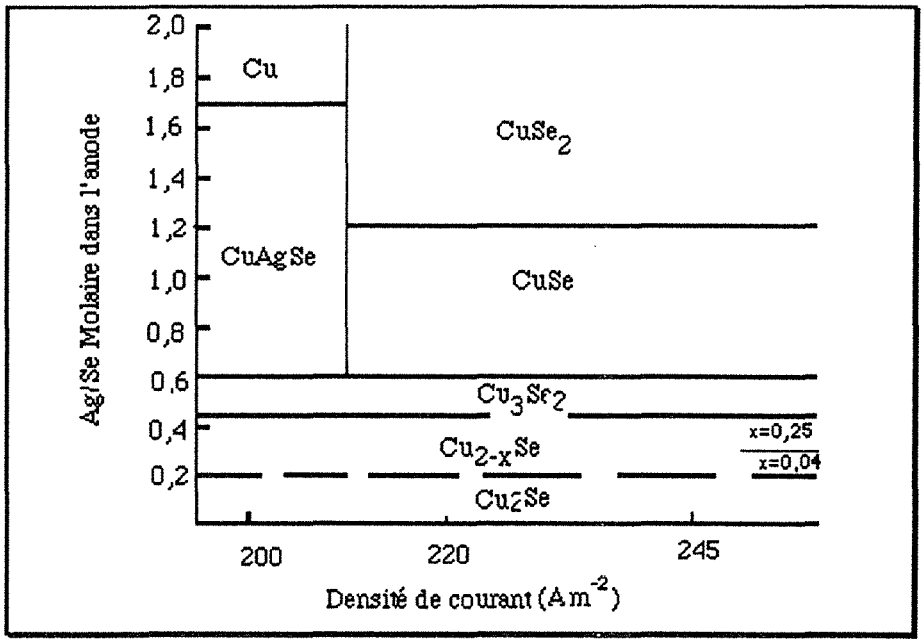


Figure II-2: Diagramme des espèces de cuivre présentes dans les boues anodiques, en fonction du rapport molaire Ag/Se dans l'anode, et de la densité de courant (Scott 1990).

D'après Fouletier et al. (1980), au cours de l'électroaffinage:

- le plomb et l'étain s'oxydent et forment des sulfates insolubles. L'étain peut aussi se combiner avec le cuivre pour former Cu_3Sn qui reste dans les boues.

- le nickel, le fer et le cobalt, lorsqu'ils sont présents, se dissolvent dans l'électrolyte, mais ne se déposent pas sur la cathode tant qu'ils sont en dessous de la saturation. Ils pourraient toutefois contaminer la cathode par occlusion d'électrolyte.

- le soufre, le sélénium et le tellure forment des composés insolubles avec le cuivre et l'argent: $Cu_2(Se,Te)$, Cu_2S, Ag_2Se, Ag_2Te, et sont entrainés dans les boues.

- l'or, l'argent, les platinoïdes ainsi que leurs sels, sont insolubles et se déposent au fond de la cellule d'électrolyse.

- l'arsenic, l'antimoine et le bismuth se dissolvent partiellement. Une partie formant des sels basiques insolubles rejoint les boues, l'autre partie, soluble dans l'électrolyte, doit être maintenue sous un seuil de concentration, qui dépend des raffineries, par des purges d'électrolyte ou saignées. Cependant, ces trois éléments viennent toutefois polluer les cathodes et le degré de pollution dépend de l'opération de purge qui est donc déterminante pour le coefficient de partage entre les boues et les cathodes.

III. COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique des boues anodiques de cuivre est variable selon les raffineries. Elle dépend essentiellement de la composition du concentré d'origine, c'est à dire, de la diversité des impuretés qu'il contient, de leurs teneurs, mais surtout, comme il a été montré dans le paragraphe précédent, de leur comportement lors des étapes de la métallurgie du cuivre.

En effet, certains éléments tels que Se, S et Fe, malgré leurs fortes teneurs dans le concentré initial, sont éliminés pendant les étapes pyrométallurgiques, et se retrouvent en très faibles quantités dans les boues anodiques. Le rapport des teneurs des éléments les uns par rapport aux autres n'est pas respecté en passant du concentré, aux anodes, et enfin aux boues anodiques. D'autres éléments tels que l'or, l'argent et les platinoïdes ne sont quasiment pas éliminés et parviennent à se concentrer dans le cuivre blister. Lors de l'électroaffinage du cuivre, ces éléments ne sont pas dissous à l'anode, ils restent sous forme solide et tombent au fond des cuves d'électrolyse.

Les boues anodiques de cuivre contiennent donc plusieurs éléments: Cu, Pb, Se, Te, As, Sb, Sn, Ag Au, Pt, Ir, Os, Pd, Fe, S, etc, en proportions très variables. Le tableau II-2 présente les fourchettes de teneurs pour chaque élément, établies à partir d'analyses chimiques de boues issues de différentes raffineries. Ce tableau est dressé à partir des données de Hukki

et al., (1950); Schloen et Elkin, (1950 et 1954); Yanagida et al., (1975), Jennings (1971); Naboishenko et al., (1981); Bayractar et al., (1985); Chen et al. (1987 et 1988b).

Tableau II-2 : Composition chimique des boues anodiques de cuivre (Hukki et al., 1950; Schloen et Elkin, 1950 et 1954; Jennings, 1971; Yanagida et al., 1975; Naboishenko et al., 1981; Bayractar et al., 1985; Chen et al., 1987 et 1988b).

Elément/ phase	Teneur %
Cu	0,6 - 76
Ag	0,7 - 25
Au	0,034 - 17
Se	traces - 24,8
Te	0,3 - 8,1
As	0,05 - 9,75
Sb	0,04 - 17
Bi	traces - 0,8
Pb	0,3 - 31
Ni	0,1 - 45
Co	0,02 - 0,09
Fe	0,04 - 1,5
S	2 - 11,15
Sn	0,7 - 5,5
Zn	0,1 - 0,8
SiO_2	0,1 - 2,4
CaO	0,05 - 0,7
Al_2O_3	0,6 - 1,03

IV. COMPOSITION MINERALOGIQUE

Dans la littérature, mis à part la composition chimique, les études portant sur la minéralogie des boues anodiques sont peu nombreuses. Quand ces études existent, l'analyse quantitative des phases minérales dans le produit fait souvent défaut. Ceci est dû aux performances des techniques actuelles de caractérisation, telles que la diffraction des rayons X, la microsonde électronique et la microscopie électronique à balayage, qui sont peu adaptées à ce type de produits.

Les composés minéraux contenus dans les boues anodiques de cuivre peuvent être classés en quatre groupes principaux:

1 - phases minérales formées par précipitation à partir de l'électrolyte en fonction de la concentration des éléments constituants et de leurs produits de solubilités. Ce sont surtout les arséniates ($BiAsO_4$, $SbAsO_4$), les sulfates ($CuSO_4$, $PbSO_4$, $NiSO_4$) et le chlorure d'argent (AgCl),

2 - phases minérales formées par réaction dans l'électrolyte et par combinaison des éléments entre eux (Cu_2Se, AgCuSe, Ag_2Se, etc.),

3 - phases minérales issues de la préparation des anodes ($BaSO_4$ ou SiO_2) qui servent d'engobage des moules d'anodes,

4 - phases qui passent directement de l'anode aux boues anodiques (Au, une partie de Cu_2O, de NiO, et une partie de l'étain, selon Hyvarinen et al., 1989.

Le tableau II-3 présente les phases minérales fréquemment rencontrées dans les boues anodiques de cuivre; d'après Hukki et al. (1950), Chen et al. (1988b), Braun et al. (1976), Yildirim et al. (1985), Hayvarinen et al. (1989).

Tableau II-3 : Minéralogie des boues anodiques de cuivre (Hukki et al. (1950), Braun et al. (1976), Yildirim et al. (1985), Chen et al. (1988b), Hayvarinen et al. (1989)).

Oxydes	sulfates - Arséniates	Autres
SiO_2	$PbSO_4$	Au
As_2O_3	$CuSO_4$	AgCl
Sb_2O_3	$NiSO_4$	Ag_2Te
Bi_2O_3	$BaSO_4$	Ag_2Se
$PbSb_2O_7$	$BiAsO_4$	$(Cu,Ag)_2Se$
Cu_3SbO_4	$SbAsO_4$	Cu_2S, $Cu_{2-x}S$
$Sb_2O_5.xH_2O$	$PbHAsO_4$	AgCuSe, AuAgTe
$8PbO.As_2O_3$	$Cu_3(AsO_4)_2$	Ag-Cu-Te-Se
$3PbO.As_2O_5$		Ag-Cu-Ni-Te-Se
$3Cu_2O.4NiO.Sb_2O_5$		S-Ag-Pb-Bi
		Cu_2Se,Cu_2Te, $Cu(Te,Se)_2$, $Cu_{1,85}Se$, CuSe

V. CONCLUSION

Les boues anodiques de cuivre représentent un produit fatal de l'électrométallurgie du cuivre. Leur composition chimique, très complexe, dépend de celle du minerai d'origine et du coefficient de partage des éléments dans les étapes de la métallurgie.

La minéralogie des boues anodiques de cuivre dépend essentiellement de l'étape d'électroaffinage, au cours de laquelle les éléments se combinent selon leurs concentrations, leurs potentiels normaux et leur apptitude à former des phases minérales.

La stoechiométrie des phases minérales est très variable, et est également fonction des concentrations des éléments et des conditions opératoires d'électrolyse.

CHAPITRE III

TRAITEMENT DES BOUES ANODIQUES DE CUIVRE

I. INTRODUCTION

Jusqu'à présent, les études réalisées sur le traitement des boues anodiques de cuivre évoquent surtout leur interêt économique. Elles ont pour objectifs principaux, bien que les procédés de traitement commencent, dans la quasitotalité des cas, par la récupération du cuivre qui constitue l'élément majeur:

- la récupération des métaux précieux dont la teneur est beaucoup plus importante que dans les minerais naturels,

- la récupération du sélénium et du tellure qui sont utilisés dans différents domaines de l'industrie, figures III-1 et III-2, et dont la consommation mondiale est très élevée, tableau III-1. Rappelons que leur source principale réside dans les boues anodiques.

Tableau III-1; Consommation mondiale estimée du sélénium et du tellure entre 1990 et 1992, (Hoyne 1993).

Année	Consommation Sélénium (tonnes)	Consommation Tellure (tonnes)
1990	2 219	270
1991	2 203	270
1992	2 208	250

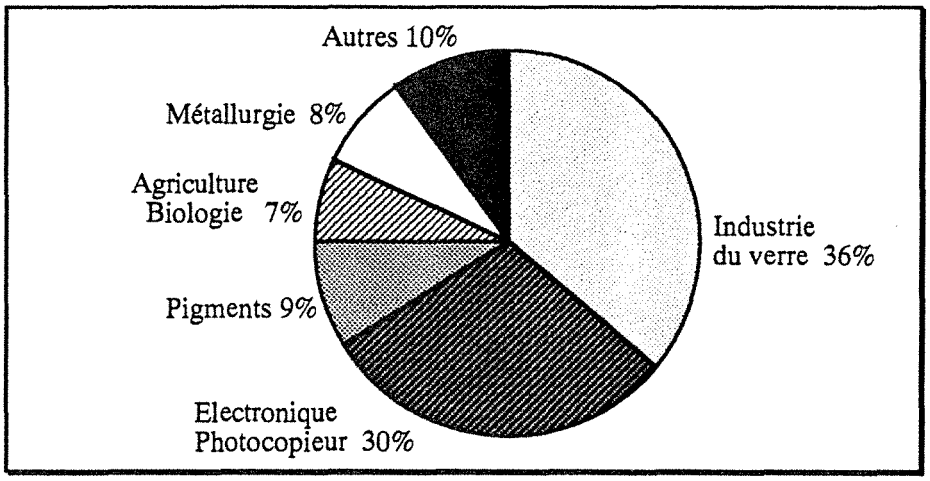


Figure III-1: Secteurs d'utilisation du sélénium, d'après Hoyne 1993.

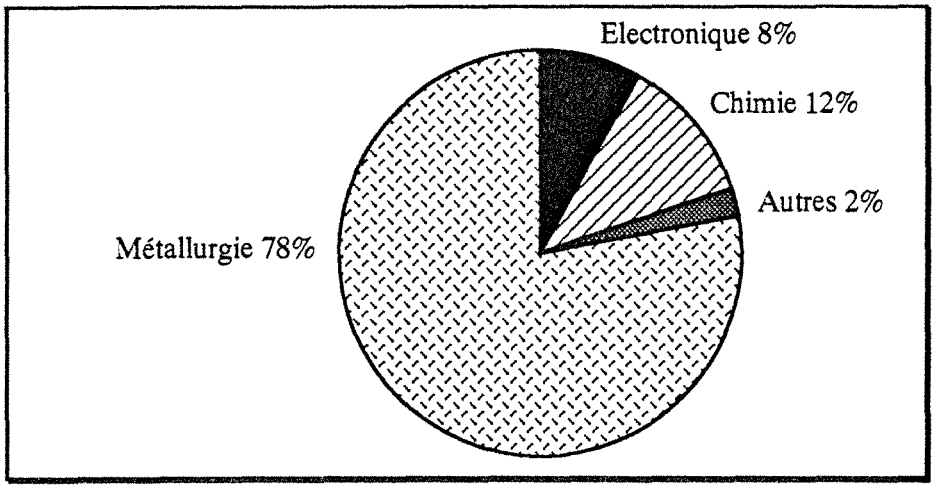


Figure III-2: Secteurs d'utilisation du tellure, d'après Hoyne 1993.

Les méthodes classiques de traitement des boues anodiques, appliquées à l'échelle industrielle, sont pour leur majorité des méthodes pyrométallurgiques. Les recherches récentes se sont orientées vers la voie hydrométallurgique pour pouvoir répondre aux exigences des lois antipollution. Ces lois, devenues de plus en plus strictes, éxigent le contrôle des effluents industriels (solides, gazeux ou liquides).

La description des méthodes de traitement des boues anodiques, ci-après, présente simultanément les techniques d'élimination des éléments et leur récupération à partir des solutions ou des gaz.

II. MECANISMES DU TRAITEMENT CONVENTIONNEL DES BOUES ANODIQUES

Les procédés de traitement des boues anodiques de cuivre se basent essentiellement sur trois techniques principales: le grillage, la fusion et l'électrolyse. Ces étapes se succèdent, dans cet ordre dans la majorité des procédés, afin d'éliminer sélectivement le cuivre, ensuite le sélénium et le tellure et enfin les métaux précieux à partir du produit final enrichi, appelé communément Bullion ou métal doré.

La séparation sélective d'un ou de plusieurs éléments à chaque étape n'est pas totalement réalisable, mais on se contente d'un coefficient de séparation qui doit être acceptable et varie selon les raffineries. Le choix de chaque procédure dépend des propriétés thermodynamiques des éléments que l'on veut éliminer.

II.1. Grillage oxydant (Schloen et Elkin 1950, et 1954)

Le grillage oxydant est appliqué principalement pour éliminer le cuivre. Il est réalisé à des températures qui varient entre 250 et 425°C sous un courant d'air. Le cuivre passe sous forme d'oxyde, le sélénium et le tellure sont transformés en sélénite et tellurite. Une faible quantité de sélénium et d'arsenic est volatilisée. Dans une seconde étape, le produit de grillage est traité par l'acide sulfurique pour dissoudre le cuivre, puis la solution obtenue est renvoyée dans le cycle de l'électroaffinage. Les sélénites et tellurites, insolubles à l'attaque sulfurique, restent dans le résidu solide.

II.2. Grillage sulfatant (sulfatation) (Schloen et Elkin 1950, 1954; Pascal 1961; Hyvarinen et al, 1984; Bayraktar et Garner, 1985; Hoffmann , 1989 b)

Le grillage sulfatant regroupe les deux étapes du grillage oxydant. L'acide sulfurique concentré, mélangé aux boues anodiques dans le four, agit à la fois en tant qu'oxydant et sulfatant du cuivre et du nickel selon les réactions suivantes:

$$Cu_{(s)} + 2\,H_2SO_{4(l)} = CuSO_{4(l)} + 2H_2O_{(l)} + SO_{2(g)} \qquad (1)$$

$$NiO_{(s)} + H_2SO_{4(l)} = NiSO_{4(l)} + H_2O_{(l)} \qquad (2)$$

Le sélénium, le tellure et l'argent peuvent également réagir avec l'acide sulfurique selon les réactions:

$$Se_{(s)} + 2H_2SO_{4(aq)} = SeO_{2(g)} + 2SO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \qquad (3)$$

$$Ag_2Se_{(s)} + 4H_2SO_{4(aq)} = Ag_2SO_{4(s)} + SeO_{2(g)} + 4H_2O_{(g)} + SO_{2(g)} \qquad (4)$$

$$Cu_2Te_{(s)} + 6H_2SO_{4(aq)} = 2CuSO_{4(s)} + TeO_{2(s)} + 4SO_{2(g)} + 6H_2O_{(g)} \qquad (5)$$

Le grillage à haute température permet donc la volatilisation du sélénium sous forme de SeO_2. Cette température ne doit pas dépasser 650°C afin d'éviter la décomposition du sulfate de cuivre. Le produit de grillage est ensuite lavé à l'eau pour éliminer les sulfates de cuivre et de nickel et une partie de Se, Te et Ag. L'argent peut être cémenté sélectivement sur le cuivre; le sélénium et le tellure ont une cinétique de cémentation très lente et nécessitent un milieu très acide pour être précipités.

Le sélénium métal est obtenu à partir de l'anhydride séléneux par oxydation par le dioxyde de soufre gazeux. Cette oxydation permet également de régénérer l'acide sulfurique:

$$SeO_2(g) + 2SO_2(g) + 2H_2O = Se(s) + 2H_2SO_4(aq) \quad (6)$$

Le tellure est ensuite récupéré à partir du résidu d'oxydation soit :

- par fusion du résidu en présence de soude ou de carbonate de sodium mélangé ou non au nitrate de sodium. Ceci conduit à la formation d'une solution de tellurite de sodium qui est ensuite neutralisée avec l'acide sulfurique dilué, à pH 6 pour précipiter l'anhydride tellureux:

$$Na_2TeO_3(aq) + H_2SO_4(aq) = TeO_2(s) + H_2O + Na_2SO_4(aq) \quad (7)$$

- ou par lixiviation avec HCl. Cette opération posera toutefois des problèmes à l'aval du procédé de traitement car, d'une part HCl convertit l'argent en chlorure très peu soluble et difficile à récupérer. D'autre part, si le tellure hexavalent est présent, il peut oxyder HCl, et le chlore libéré solubilise l'or. La séparation de l'or et du tellure devient alors difficile.

II.3. Fusion alcaline (Schloen et Elkin, 1954; Pascal, 1961)

Les boues décuivrées sont fondues en présence d'un mélange de soude et de silice. Les premières scories sont principalement silicatées, et contiennent des impuretés comme le fer, l'arsenic et l'antimoine. La masse fondue est ensuite oxydée par un courant d'air pour volatiliser Se et Te sous forme d'anhydrides séléneux et tellureux. Le sélénium et le tellure restants dans les scories résiduelles se trouvent sous forme de sélénite et de tellurite de sodium, solubles dans l'eau. Ils sont alors lessivés par l'eau, filtrés, puis la solution est neutralisée par l'acide sulfurique à pH 6,2 pour précipiter l'acide tellureux, (réaction 8). Le filtrat est soumis à un courant de SO_2 pour précipiter le sélénium (réaction 9).

$$Na_2TeO_3(aq) + H_2SO_4(aq) = H_2TeO_3(s) + Na_2SO_4(aq) \quad (8)$$

$$Na_2SeO_3(aq) + SO_2(g) = Se^0(s) + Na_2SO_4(aq) \quad (9)$$

II.4.Grillage carbonaté (Schloen et Elkin 1954; Pascal 1961; Hoffmann 1989 b)

Le grillage carbonaté est utilisé quand la teneur en tellure dans les boues n'est pas trop élevée. Il a lieu à des températures de 530 à 650°C, et consiste en une conversion du sélénium et du tellure en leurs formes hexavalentes non volatiles selon les réactions 10 et 11:

$$MSe(s) + Na_2CO_3 + 2O_2(g) = MO + Na_2SeO_4(s) + CO_2(g) \quad (10)$$

$$MTe(s) + Na_2CO_3 + 2O_2(g) = MO + Na_2TeO_4(s) + CO_2(g) \quad (11)$$

Le produit de grillage est lessivé par l'eau. Le Se (VI) passe en solution sous forme de sélénate de sodium (Na_2SeO_4). Le tellurate de sodium (Na_2TeO_4), étant insoluble dans l'eau, reste dans le résidu. La séparation du sélénate et tellurate de sodium se fait alors par une simple filtration. Le sélénium est récupéré à partir de la solution par deux méthodes:

- soit par cristallisation des sélénate et sélénite de sodium (Na_2SeO_3), qui consiste en une évaporation et un mélange avec du charbon de bois le réduisant en séléniure de sodium (Na_2Se) selon les réactions 12 et 13:

$$Na_2SeO_4(s) + 2C = Na_2Se(s) + 2CO_2(g) \quad (12)$$

$$Na_2SeO_3(s) + 3C = Na_2Se(s) + 3CO(g) \quad (13)$$

Le séléniure de sodium est ensuite lessivé par l'eau et oxydé par passage d'un courant d'air à travers la solution, pour précipiter le sélénium élémentaire et générer la soude:

$$Na_2Se(s) + H_2O + 1/2\ O_2(g) = Se(s) + 2NaOH(aq) \quad (14)$$

- soit par réduction avec HCl de l'acide sélénique obtenu par conversion du sélénate de sodium par H_2SO_4:

$$Na_2SeO_4(s) + H_2SO_4(aq) = H_2SeO_4(aq) + Na_2SO_4(aq) \quad (15)$$

$$H_2SeO_4(aq) + 2HCl_{(aq)} = H_2SeO_3(aq) + H_2O + Cl_2(g) \quad (16)$$

le sélénium est précipité sous forme métal à partir de H_2SeO_3 par un courant de gaz sulfureux:

$$H_2SeO_3(aq) + 2SO_2(g) + H_2O = Se(s) + 2H_2SO_4(aq) \quad (17)$$

Le résidu contenant le tellurate de sodium est soumis à un traitement par H_2SO_4 pour le convertir en acide tellurique soluble :

$$Na_2TeO_{4(s)} + H_2SO_{4(aq)} = H_2TeO_{4(aq)} + Na_2SO_{4(aq)} \quad (18)$$

La réduction de l'acide tellurique en tellure métal se déroule en deux étapes en utilisant HCl et SO_2 selon les réactions 19 et 20:

$$H_2TeO_{4(aq)} + 2HCl_{(aq)} = H_2TeO_{3(s)} + H_2O + Cl_{2(g)} \quad (19)$$

$$H_2TeO_{3(aq)} + H_2O + 2SO_{2(g)} = Te_{(s)} + 2H_2SO_{4(aq)} \quad (20)$$

II.5. Electrolyse

L'électrolyse est utilisée, pour récupérer les métaux précieux contenus dans les boues anodiques de cuivre, dans l'ultime étape de traitement à partir du bullion.

- La récupération de l'argent se fait classiquement de la manière suivante:

* le métal doré est coulé en anodes puis électrolysé pour le dépôt d'argent dans des cellules à électrodes verticales (procédé Moebius, Yanagida et Hosoda 1975), ou horizontales (procédé Thum-Balbach, Scloen et Elkin 1954). Dans ces deux procédés l'électrolyte support est l'acide nitrique.

- L'or est raffiné électrolytiquement par le procédé Wohlwill (Schloen et Elkin 1954; Yanagida et Hosoda 1975) où l'électrolyte support est l'acide chlorhydrique.

Les tableaux III-2 et III-3, decrivent de façon succinte les caractéristiques de chaque procédé, Moebius, Thum-Balbach et Wohlwill. Ils laissent apparaitre que les paramètres opératoires d'électrolyse pour chaque procédé diffèrent d'une raffinerie à l'autre. Ceci est probalement dû à la composition des solutions traitées.

Tableau III-2: Caractéristiques des procédés Moebius et Thum-Balbach selon Schloen et Elkin 1954; Yanagida et Hosoda 1975.

Raffinerie	Osaka Refinery (Yanagida et Hosoda 1975)	E.R.etS. (Schloen et Elkin 1954)
Type de cellule	Moebius	Thum-Balbach
Electrolyte		
Ag (g/l)	50	90-120
Cu (g/l)	10-15	60 max
HNO3 libre (g/l)	5	3-10
Courant		
intensité/cellule (Amp)	2500	200
densité de courant.(Amp/Sqft)	31 cathodes, 35 anodes	40 anode
voltage par cellule (Volts)	3	5
Rendement faradique (%)	95	
Anodes		
composition (%)	93 Ag; 5,5 Au; 1,3 Cu	77,8 Ag; 19,3 Au
dimensions (in)	20,5/15/0,75	10,25/7,5/0,25
poids (troy oz)	1300	70
nombre/cellule	15	10
durée de vie	64-70 heures	2-3 jours
Scories d'anode (%)	11	
Cathodes		
Nombre/cellule	16	4
Materiau	Feuilles d'acier	Carbon strip
Dimensions (in)	22/15,75/0,041	24/5/0.5
Cellules		
Nombre	9	20
Dimensions (in)	$94^{1/2}/24^{3/4}/39^{1/4}$	
Arrangement	9 en série	20 en série
Durée d'électrolyse (h)	24	/
1in = 25,4 millimètres ; 1 troy oz = 31,1 g; 1 sqft = 0,0929 m^2		

Tableau III-2: Caractéristiques du procédé Wohlwill selon Schloen et Elkin 1954; Yanagida et Hosoda 1975.

Raffinerie	Osaka Refinery (Yanagida et Hosoda 1975)	C.C.R. (Schloen et Elkin 1954)
Electrolyte		
Au (g/l)	100	70-90
HCl (g/l)	100	150
température (°C)	50-60	65
Courant		
Courant continu./cellule (Amp)	160-165	90-95
Densité de courant (Amp/sq ft)	51 cathode, 58 anode	50 amp/sq ft.
Courant alternatif./Cellule (Amp)	240-260	105
Voltage/cellule (Volts)	0,7	105
Anodes		
Composition (%)	98,2 Au; 1,5 Ag; 0,07 Pt; 0,05 Pd	99,6 Au; 0,15 Ag; 0,05 Pt; 0,1 Pd
Dimensions (inches)	8,75/8/0,4	6/2,75/0,25
Poids (grammes)	8552,5	992,25
Nombre/cellule	3	9
Scorie d'anode (%)	7	25
Cathodes		
Matériau	Or pur	Or pur
Dimensions (inches)	9/4,25/0,008	11/2,25/0,015
Nombre/cellule	8 (4*2)	11
Cellules		
Matériau	Chlorure de polyvinyl	Porcelaine
Nombre de cellules	8	4
Volume/cellule (litres)	44	20

III. PROCEDES DE TRAITEMENT DANS CERTAINES RAFFINERIES DE CUIVRE

Les procédés appliqués à l'échelle industrielle sont basés sur les mécanismes cités plus haut (Paragraphe II). Le choix de chaque étape dépend essentiellement des caractéristiques des boues anodiques traitées. Quelques procédés appliqués dans certaines raffineries sont décrits dans ce qui suit.

III.1. **Osaka Refinery** (Yanagida et Hosoda, 1975)

Les boues anodiques traitées sont très riches en plomb. Elles sont soumises à:

* un grillage à 700-800°C, en présence d'air pendant 20 heures. Ceci permet d'obtenir le sélénium sous forme de SeO_2 gaz, qui sera ensuite récupéré par neutralisation à la soude (pH = 9) sous forme de sélénite de sodium.

* une fusion du produit oxydé à 1200-1300°C pendant 15 heures pour séparer le "noble lead" riche en plomb, en or et en argent, d'une scorie et d'une matte.

* une coupellation du "noble lead" pendant 40 heures sous air comprimé pour une oxydation sélective du plomb.

* une seconde coupellation pendant 20 heures, est réalisée pour éliminer le cuivre et le bismuth par addition de nitrate de potassium.

La séparation de l'or et de l'argent se fait par électrolyse dans des cellules Moebius pour le dépôt de l'argent. Les boues résiduelles sont ensuite traitées à l'acide nitrique pour éliminer l'argent restant, puis coulées en anodes pour une électrolyse, pour la récupération de l'or, dans des cellules Wohlwill.

III.2. **Boliden Gruvaktiebolag, Ronnskar, Suède** (Schloen et Elkin 1954)

Vu la richesse des boues de cette raffinerie en sélénium, la première étape a pour but son élimination sous forme de sélénite de sodium soluble dans l'eau. Elle consiste en:

* un grillage carbonaté en présence de Na_2CO_3 (0,45 tonnes par tonne de boues anodiques sèches), à une température de 450°C,

* une lixiviation par H_2SO_4 dilué, après lavage à l'eau du cuivre oxydé,

* une fusion du résidu final contenant très peu de cuivre et de sélénium, qui est ensuite coulé en anodes pour la récupération par électrolyse de l'or et de l'argent qu'il contient.

III.3. Canadian Copper Refiners Limited, Canada (Schloen et Elkin 1954)

Cette raffinerie produit des boues très riches en sélénium et en tellure qu'elle traite de la façon suivante:

* une digestion acide à 150-230°C, en présence d'acide sulfurique, suivie d'un grillage de l'ensemble pendant 45 minutes à une température entre 480 et 600°C. Le sélénium volatilisé sous forme d'oxyde, est récupéré dans un système d'épuration,

* un lessivage à l'eau du résidu de grillage, riche en cuivre et appauvri en sélénium pour dissoudre le cuivre. Une partie de l'argent est aussi dissoute par l'eau, puis précipitée par le cuivre et rejoint les solides.

* une lixiviation du résidu par NaOH permettant d'éliminer le tellure et une partie de plomb. La solution obtenue est neutralisée par l'acide sulfurique pour précipiter le tellure.

* le résidu final enrichi en métaux précieux est fondu et coulé en anodes pour une électrolyse dans des cellules Moebius.

III.4. Cerro de Pasco Copper Corporation, Pérou (Schloen et Elkin 1954)

Dans cette raffinerie, les boues sont principalement riches en antimoine et en plomb. Elles sont soumises à:

* une fusion du mélange des boues anodiques de cuivre avec les boues provenant de l'électroaffinage du plomb. Le plomb et l'antimoine passent dans les poussières et dans les scories,

* une conversion permettant d'obtenir un métal scorifié qui est renvoyé au stade de fusion,

* une coupellation quand le métal atteind une teneur en argent de 35%. Le métal obtenu titre 90% Ag et sera traité avec du carbonate de sodium et de potassium pour récupérer le tellure. L'argent final est obtenu par électrolyse.

III.5. Electrolytic Refining and Smelting Co., Australia (Schloen et Elkin 1954)

Des boues d'origines diverses sont traitées dans cette raffinerie. Elles sont soumises à:

* un grillage oxydant pendant un temps plus ou moins long selon leur composition,

* une lixiviation du produit de grillage par l'acide sulfurique, pour éliminer le cuivre,

* une fusion du résidu de lixiviation, qui engendre:

- des gaz qui seront traités pour récupérer leur contenu en Se et Te,

- des boues cuprifères qui seront renvoyées à la fusion,

- des boues sodiques qui seront ensuite traitées pour la récupération de Se et Te,

- et enfin un métal doré qui sera traité par électrolyse pour la récupération des métaux précieux.

III.6. Norddeutsche Affinerie, Allemagne (Schloen et Elkin 1954)

Dans cette raffinerie on procède par:

* une élimination préalable du cuivre par lixiviation à l'acide sulfurique (120 g/l), à 60°C, sous air comprimé,

* une coupellation du résidu de lixiviation mélangé aux boues provenant de la raffinerie de plomb. La charge est oxydée par un courant d'air et produit deux parties: une partie pauvre et une partie riche en plomb,

* une seconde coupellation de la partie riche en plomb qui titre 30 à 40 % de cuivre.

Le produit de la seconde coupellation titre 99 % d'argent et de l'or. Il est ensuite soumis à une électrolyse dans des cellules Moebius pour la récupération de l'argent pur.

Les gaz produits lors de la coupellation sont captés dans un système Cottrell et traités pour la récupération du sélénium.

III.7. Outokumpu Oy, Finland (Hyvarinen et al., 1984)

Les boues anodiques sont dans ce cas très riches en nickel et sont traitées de la manière suivante:

* une lixiviation pendant trois heures sous air à 70-80°C, en présence de H_2SO_4 (100-150 g/l), pour l'élimination du cuivre,

* une sulfatation des boues décuivrées à 150°C en présence de H_2SO_4 concentré, pour éliminer le nickel,

* une fusion du produit final et coulée en anodes pour récupérer l'argent par électroaffinage,

* une lixiviation des boues provenant de l'électroaffinage de l'argent, par l'acide sulfurique et l'eau régale, suivie de la réduction de l'or par Na_2SO_4, et la cémentation des platinoïdes sur le fer.

IV. TRAITEMENT HYDROMETALLURGIQUE DES BOUES ANODIQUES

Bien qu'elles soient très efficaces, les méthodes pyrométallurgiques se heurtent actuellement aux lois antipollution qui exigent le contrôle des effluents gazeux dans l'atmosphère. A cause de ces lois, les techniques de traitement par voie hydrométallurgique connaissent un grand engouement ces dernières années. Elles pourraient ainsi concurencer les méthodes pyrométallurgiques classiques, en étant moins onéreuses et théoriquement moins polluantes. Malheureusement, ces méthodes n'ont pas dépassé le stade du laboratoire. Cependant, dans quelques procédés pyrométallurgiques, on obsèrve l'intercallation d'une étape hydrométallurgique. C'est le cas de l'étape du décuivrage par l'acide sulfurique, (cas de Outokumpu Oy, Hayvarinen et al. 1984).

Parmi les travaux réalisés sur les techniques hydrométallurgiques sensu stricto, on peut citer:

Sumiko et al. (1989) qui ont éssayé différents acides pour traiter des boues anodiques de cuivre composées de 26,67% Cu; 9,44% Pb; 0,4237% Au; 7,92% Ag; 0,0018% Pt; 0,009% Pd; 13,25% Se et 2,08% Te. Ils ont pu constater qu'en milieu acide dilué, (HNO_3 0,5M; HCl 0,5M; H_2SO_4 0,5M), à 30°C, la dissolution du cuivre est d'environ 65% au bout de 2 heures.

L'acide nitrique à différentes concentrations, à 30°C et durant 2 heures de lixiviation n'attaque ni l'or ni l'argent. Une concentration de 1M est suffisante pour dissoudre l'essentiel du cuivre (≈70%). L'addition de NaCl au milieu nitrique permet de dissoudre l'or, le platine et le palladium.

Charewicz et al., (1988) ont étudié des boues anodiques très riches en argent (32,25%), contenant 12,58% de cuivre, et pauvres en sélénium et tellure; respectivement 1,52 et 0,08%. Ils procèdent par élimination du cuivre par H_2SO_4 à 20% en poids, sous un courant d'air, pour éliminer Cu et Ag. Le résidu d'attaque est ensuite repris par deux étages de lixiviation par l'acide nitrique 30% pour dissoudre Ag, Se et Te. L'extraction des éléments à partir de l'échantillon a été de 97,7% Cu; 99,94% Ag; 81,7% Se et 76,5% Te. La solution nitrate est neutralisée, puis le précipité formé est redissous dans l'acide sulfurique et soumis à un courant de SO_2 pour déposer Se et Te. L'argent mis en solution lors de l'étape de décuivrage, ainsi que les étapes de dissolution par l'acide nitrique est précipité par NaCl en chlorure d'argent, redissous dans NH_4OH, puis cémenté sur du cuivre.

Vanyukov (Savin, 1965), propose une méthode de décuivrage des boues anodiques par l'acide sulfurique à chaud sous un courant d'air, au cours de laquelle le cuivre passe en solution selon la réaction 21. L'arsenic et l'antimoine passent également en solution.

$$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 = 2CuSO_4 + 2H_2O \qquad (21)$$

Yildirim et al., (1985) éliminent 97,7% du cuivre contenu dans des boues anodiques provenant de Turquie, composées de 33,17% Cu; 10,13% Se; 7,35% Te; 4,7% Ag et 0,28% Au. Les conditions opératoires ont été: rapport solide-liquide 1/4; température 90°C; temps de lixiviation est de 12 heures sous un courant oxygène; solution acide sulfurique ≈ 1M. Il est à noter que le tellurium passe aussi en solution.

Selon ces différentes possibilités, on constate la nécessité d'augmenter le temps de lixiviation, de chauffer et d'ajouter un oxydant pour améliorer la dissolution des éléments. L'acide sulfurique n'est pas très sélectif vis-à-vis de Cu, As, Ni et Te.

D'autres recherches se sont interéssées à la dissolution des éléments contenus dans les boues anodiques par l'utilisation de l'oxygène sous pression, en présence d'un acide ou d'une base selon les éléments à dissoudre. Cette technique d'oxydation sous pression est utilisé à l'echelle industrielle pour le traitement de minerais et de concentrés polymétalliques contenant Ni, Cu, Co et/ou Zn (procédé Jerrit Gordon), Monroy, 1993). Cette techniques est également utilisée pour le traitement des minerais d'or réfractaires. Les éléments les plus sensibles sont le cuivre, le nickel, le sélénium et le tellure:

Jia Jun et al., (1984) ont éssayé l'oxydation sous pression d'oygène sur les poussières des fours de fusion de cuivre qui contiennent les mêmes éléments que les boues anodiques. Ces poussières contiennent entre autres 1,45% Cu; 1,03% As; 0,18% Sb; 12,9% S; 0,023% Se; 2,4% Fe; 0,86% Cd; 10,2 % Zn; 0,038% In. Ils ont travaillé dans les conditions suivantes: H_2SO_4: 98 g/l, rapport solide-liquide: ≈ 1/5, température : 130°C, durée: 2 heures, pression d'oxygène: 4 bar. Ces conditions ont permis de dissoudre 60% Cu; 34,4% As, 96 % Zn; 95,8% Cd; 96% In et 78,2% Fe.

Jennings et al., (1968) utilisent deux étapes succéssives d'oxydation sous pression d'oxygène, la première en milieu H_2SO_4 pour dissoudre sélectivement Cu et Te, et la deuxième en milieu sodique pour éliminer Se. Les boues anodiques étudiées contiennent 30% Cu; 21% Ag; 15% Se; 5,5% Te; 0,25% As; 1% Sb et 10% Pb. Les phases de cuivre et de tellure identifiées dans ces échantillons sont; CuAgSe, $Cu_{1,8}Se$, Cu_2Te, $CuSO_4$ et Cu^0.

La lixiviation de ces échantillons sous pression en milieu sulfurique dilué a lieu à 110°C et 3,5 bar de pression d'oxygène. Le rapport liquide-solide est de 3/1 et la durée de conditionnement est de 3 heures. Elle permet de dissoudre la totalité du cuivre et environ 83% de tellure. L'effet de la concentration de l'acide sulfurique n'a pas été étudié.

Le résidu solide issu de la première étape est soumis à une oxydation sous pression d'oxygène en présence de soude. Les phases minérales contenues dans ce résidu sont: Se^0, Ag_2Se, $PbSO_4$ et Au^0. Cette étape d'oxydation se déroule en deux phases. La première phase consiste en une oxydation à 90°C sous 3,5 bar de pression d'oxygène, pendant 2 heures avec un rapport de 0,3-0,35 g de NaOH par gramme de boues anodiques. Cette phase a pour but de dissoudre le sélénium élémentaire (réaction 22). La seconde phase est une oxydation à 170°C par O_2 sous 10,5 bar de pression pendant 1,5 heures et avec le même rapport NaOH-boues que pour la phase précédente, pour dissoudre le séléniure d'argent (réaction 23).

$$Se + 2NaOH + O_2 = Na_2SeO_3 + H_2O \qquad (22)$$

$$Ag_2Se + 2NaOH + O_2 = Na_2SeO_3 + 2Ag + H_2O \qquad (23)$$

Le tellure peut être récupéré à partir de la solution d'autoclavage de deux façons:

- par SO_2 sous une pression de 3,5 bar, et à une température entre 105 et 120°C. Le tellure précipite alors sous forme de Cu_2Te ou bien Cu_4Te_3 selon la concentration de H_2SO_4 libre,

- par précipitation sur le cuivre métallique selon la réaction 24:

$$Te(OH)_6 + 5Cu + 3\ H_2SO_4 = Cu_2Te + 3CuSO_4 + 6H_2O \qquad (24)$$

Le sélénium est récupéré par les techniques conventionnelles; à savoir la neutralisation à pH entre 5 et 6, suivie d'une séparation liquide - solide et acidification de la solution résiduelle par H_2SO_4. La solution acide est ensuite soumise à un courant de SO_2 pour déposer le sélénium métallique.

Jennings (1971), rapporte que pour des boues anodiques composées de 9-22% Cu, 6-20% Ag, 0,1-0,9% Au, 2-6% Se, 0,3-1,9% As, 0,8-2,7% Sb et 0,3-1% Ni, la totalité du cuivre, du sélénium et du nickel et environ 50% d'argent passent en solution, en travaillant dans les conditions opératoires suivantes: autoclavage à 180°C, sous pression d'air de 49 bar (700 psig), avec H_2SO_4 à 25% en poids et pendant 4 heures. Le rapport L/S est de 3/2. L'argent est précipité par NaCl et le sélénium est réduit à l'état métallique par SO_2.

Hoffmann (1989 b), utilise le même milieu d'attaque pour dissoudre surtout le cuivre qui se trouve généralement sous forme métallique, de sulfate de cuivre, d'oxyde cuivrique et de tellurure de cuivre (Cu_2Te). La dissolution du cuivre et du tellure est totale dans des conditions de pression d'oxygène et de température respectivement de 3,5 bar et de 120°C. Le tellure est ensuite récupéré à partir de la solution par cémentation sur le cuivre à température supérieure à 90°C, suivant la réaction 25:

$$H_2TeO_4 + 5Cu + 3\,H_2SO_4 = Cu_2Te + 3CuSO_4 + 4H_2O \qquad (25)$$

A partir de boues anodiques contenant 15-25% Cu; 9-12% Ni, 15-19% Pb; 5-6,5% Sn; 5-5,5% Sb; 0,5-1,4% As; 0,3-1% Se; 0,06-0,08% Te; 0,8% Zn; 0,8 Fe et 6% S, Naboishenko et Gritchina (1981) ont pu éliminer 93-95% Cu, 60-65% Ni, 60-70% Fe, 40-45% As, 20-25% Sb et 13-15% Sn, dans les conditions de pression d'oxygène de 2 à 4 bar, à une température de 140 à 160°C, un rapport L/S de 4/1 à 5/1 et un rapport molaire H_2SO_4/Cu de 3/4.

Shevelev et al. (1990) ont effectué une étude sur l'autoclavage sous pression d'oxygène en milieu sulfurique de boues anodiques composées de 17,39% Cu; 10,29% Pb; 9,55% Ni; 2,86% As; 2,53% Se et 1,01% Te. Ils obtiennent des taux de dissolution de 97% Cu et Ni et un résidu solide titrant moins de 1% Cu et Ni, en travaillant dans les conditions opératoires suivantes: L/S : 6/1 , P_{O_2}: 2 bar, H_2SO_4: 100 à 125 g/l, température: 180°C, durée: 2 heures.

D'autre part, Shevelev et al. (1991), ont étudié sur des boues anodiques de cuivre argentifères, légèrement différentes des premières, qui se composent de 19,49% Pb; 16,48% Cu; 11,34% Ag; 9,81% Sb, 8,32% Ni; 3,45% As; 2,32% Se; 1,46% Te et 0,72% Fe. Ils obtiennent un taux de dissolution de 95% pour Cu et pour Ni, en travaillant à une température entre 160-200°C. Les autres paramètres sont restés pratiquement les mêmes.

L'autoclavage des boues anodiques de cuivre peut être également réalisé en milieu sodique pour séparer le sélénium du tellure. D'après Hoffmann (1984 et 1989b), pour éliminer totalement le sélénium, il est préférable de travailler à une température de 200°C, une pression d'oxygène de 2 à 20 bar, et une concentration de soude de 100 à 500 g/l selon la teneur du sélénium dans les boues anodiques; ceci pendant une durée qui peut varier de 4 à 12 heures. Les réactions qui ont lieu sont les suivantes:

$$Se_{(s)} + 3/2\ O_2 + 2NaOH_{(aq)} = Na_2SeO_{4(aq)} + H2O \qquad (26)$$

$$Te_{(s)} + 3/2\ O_2 + 2NaOH_{(aq)} = Na_2TeO_{4(aq)} + H2O \qquad (27)$$

Le tellure hexavalent (Na_2TeO_4), formé lors de cette étape, est insoluble et peut donc être séparé du sélénium par simple séparation liquide-solide.

Hyvarinen et al. (1984), ont testé à l'échelle pilote, à Outokumpu, la lixiviation du nickel par autoclavage sous pression d'oxygène en milieu sulfurique des boues décuivrées. Le décuivrage se fait par oxydation sous un courant d'air, en milieu d'acide sulfurique 100-150 g/l, à une température entre 70 et 80°C et pendant 3 heures, pour prévenir la dissolution de Te et de Ni.

L'oxyde de nickel est transformé par oxydation sous pression en sulfate à 160°C et 7-8 bar de pression d'oxygène. Dans ces conditions, le cuivre restant, 75-90% Te, Ag et Se passent également en solution.

Les différences de conditions opératoires qui existent entre toutes ces études sont dûes aux différences des compositions chimiques des boues traitées, et également des compositions minéralogiques qui doivent aussi être différentes. En effet, un échantillon contenant le cuivre sous forme de sulfate est facilement dissous, alors qu'un échantillon contenant des phases mixtes de cuivre nécessite des conditions d'oxydation beaucoup plus importantes.

V. CONCLUSION

Les mécanismes auxquels font appel les traitements classiques des boues anodiques de cuivre reposent sur une volatilisation différentielle du sélénium et du tellure, et également sur leur transformation en phases de solubilités différentes, par grillage ou par fusion. L'élimination du cuivre se fait essentiellement par sa transformation en sulfate soluble dans l'eau, celle du nickel est obtenue par grillage.

Les métaux précieux, notamment l'or et l'argent, sont concentrés dans un résidu final appelé bullion. Ils sont récupérés essentiellement par électrolyse.

Les procédés de traitement des boues anodiques se basent pratiquement sur les mêmes principes, mais diffèrent légèrement les uns des autres selon les caractéristiques et la complexité des boues anodiques traitées.

L'hydrométallurgie des boues anodiques de cuivre est une perspective récente, apparue avec les lois antipollution, et se développe au détriment de la pyrométallurgie qui se trouve de plus en plus contrainte par ces lois . Elle vise surtout l'élimination du cuivre, du nickel, du sélénium et du tellure. La récupération de ces éléments à partir des solutions fait encore appel aux techniques traditionnelles. Rien ne permet cependant de conclure en l'état de l'art que l'hydrométallurgie sera dans l'absolu moins polluante que la pyrométallurgie. La forme de pollution diffère, pollution gazeuse dans un cas, pollution aqueuse dans l'autre.

L'interêt de ce travail réside dans une exploration des voies hydrométallurgiques de traitement des boues RTM qui pourraient remplacer les techniques classiques.

Vu la complexité de la composition chimique et minéralogique des boues anodiques de cuivre, tous les milieux d'attaque par la voie hydrométallurgique ne sont pas applicables aux boues de toute origine. Le milieu d'attaque et les paramètres opératoires doivent être adaptés aux caractéristiques des échantillons à étudier.

Le traitement des boues anodiques nécessite donc la connaissance la plus complète de toutes les caractéristiques du produit, afin de mieux prévoir sa réactivité vis-à-vis des conditions de traitement.

PARTIE II

TRAITEMENT DES BOUES ANODIQUES RTM

CHAPITRE IV

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET ANALYTIQUES

La conduite de ce travail a nécessité plusieurs méthodes analytiques et expérimentales qui touchent à la fois au domaine du traitement des minerais, de la minéralogie et de la physicochimie. Les techniques mises en oeuvre sont décrites ci-après

I. APPAREILLAGE ET PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

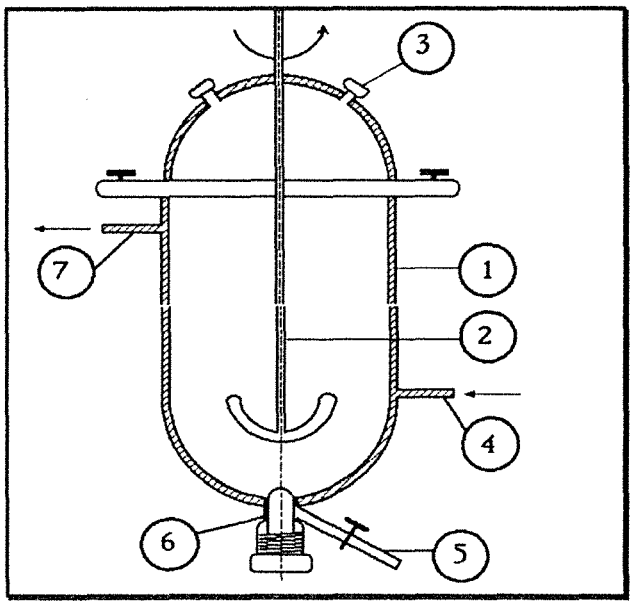
I.1. Lixiviation

Les essais de lixiviation classique se sont déroulés en bécher et à pression atmosphérique, pour les petits volumes. La préparation de grandes quantités de solutions pour l'extraction des métaux a eu lieu dans un réacteur en verre thermostaté, figure I-1.

L'échantillon, initialement homogénéisé, est mis en contact avec la solution d'attaque sous une agitation suffisamment intense pour mettre tout le solide en suspension. La température de lixiviation est obtenue par chauffage dans un bain marie ou bien à l'aide d'un agitateur chauffant. La régulation s'opère à 1°C près.

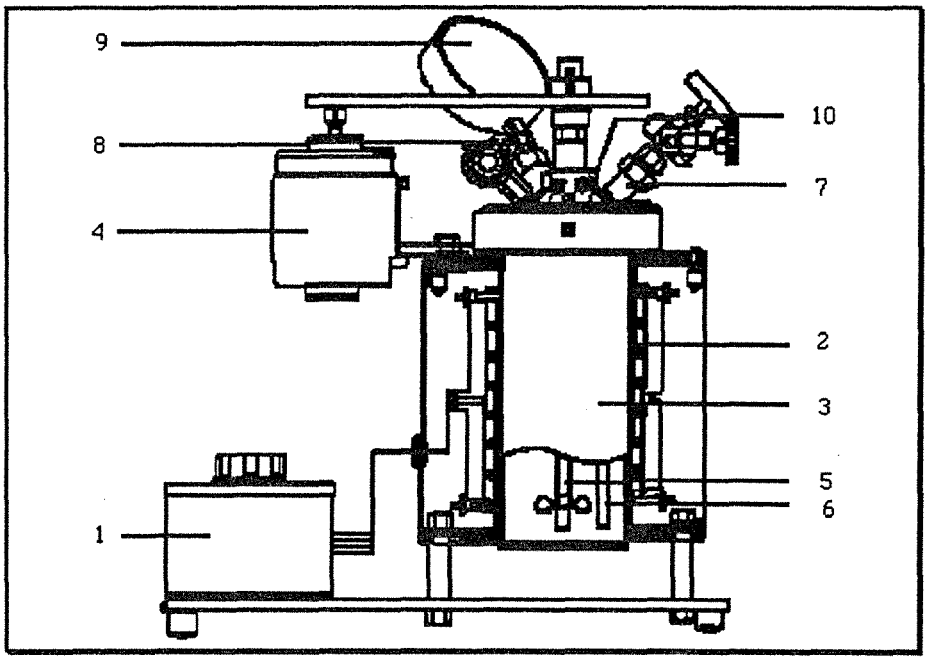
Les essais en autoclave ont été réalisés dans un réacteur de deux litres de capacité, muni de systèmes de régulation de chauffe, d'agitation mécanique, de mesure de pression et de température et d'une entrée d'oxygène (figure I-2). L'intérieur du réacteur a été protégé contre les effets corrosifs du milieu d'attaque H_2SO_4-Oxygène par un revêtement spécial en PTFE (variété de teflon).

Le réacteur est préalablement amené à la température de travail, puis on y introduit l'échantillon et la solution d'acide sulfurique portée également à la température de travail dans un bain-marie. L'oxygène est alors injecté, après fermeture du réacteur, pendant toute la durée de l'essai. La régulation thermique est assurée à 6°C près.



1: Réacteur en Pyrex à double paroi; **2**: Agitateur à ancre; **3**: Orifice d'introduction de l'échantillon; **4**: Entrée d'eau chaude venant du thermostat; **5**: Tuyau de vidange; **6**: Bouchon de vidange; **7**: Sorie d'eau chaude vers le thermostat

Figure IV-1 : Schéma du réacteur thermostaté



1: Autotransformateur à prise varariable, pour chauffage; **2**:Résistance de chauffage; **3**: Réacteur; **4**: Moteur d'agitation; **5**: Agitateur; **6**: Tube d'introduction d'oxygène; **7**: Entrée d'oxygène; **8**: Vanne d'évacuation des gaz; **9**: Manomètre de mesure de la pression totale dans le réacteur; **10**: Entrée thermocouple reliée à l'Eurotherm de mesure et à l'enregistreur.

Figure IV-2 : Schéma de l'appareil d'autoclavage.

La séparation liquide-solide est réalisée par filtration classique sur papier filtre ou par centrifugation. L'échantillon initial, final et le filtrat sont analysés pour déterminer leurs teneurs en Cu, As, Se, Te, Sb, Ag, Au, Ba et Pb, et pour l'établissement des bilans matières.

I.2. Extraction des métaux à partir des solutions de lixiviation

Les essais d'extraction se sont déroulés en utilisant des flacons en verre Pyrex et une agitation mécanique à l'aide d'un agitateur magnétique.

Pour l'extraction par solvant, la phase organique est fraichement préparée avant chaque série d'essais, en utilisant le kérosène comme diluant. la séparation des phases se fait dans une ampoule à décanter. Les éléments Cu, As, Se, Te et Sb sont dosés dans les phases aqueuses initiale et finale, ainsi que dans la phase organique chargée. Les expériences ont toutes été conduites à température ambiante. La régulation du pH est réalisée avec une solution NaOH concentrée pour les milieux sulfuriques, et avec une solution NH_4OH pour les milieux nitrofluorosiliciques.

II. MÉTHODES D'ANALYSE

II.1. Analyses chimiques

Les analyses chimiques ont été effectuées au service central d'analyse C.N.R.S. de Vernaison et au laboratoire d'analyses du LEM (Cu, Ag) en utilisant les méthodes suivantes :

- pour les solutions : la spectrometrie d'émission atomique dans un plasma (ICP-AES), avec un appareil de marque ARL 3580, de type simultané-séquentiel, pour le dosage de Cu, As, Se, Te, Sb, Fe, Ba et Pb. L'or et l'argent, à l'état de traces, sont dosés par couplage d'un plasma induit par haute fréquence (source d'ions) et d'un spectromètre (ICP-MS), avec un appareil de marque $VGPQ2^+$. Le cuivre et l'argent ont également été dosés par spectroscopie d'absorption atomique.

- pour les échantillons solides, les éléments sont préalablement mis en solution, puis analysés par les techniques citées ci-dessus.

Les précisions d'analyses sont de l'ordre de 2% pour les éléments majeurs et de 10% pour les éléments en traces (dont la teneur est < 1%).

Cependant, si l'on tient compte des conditions opératoires et des bilans matières effectués sur les différents éléments lors des essais de lixiviation, on estime les erreurs relatives à 10 % pour les éléments majeurs et à 20 % pour les éléments mineurs.

II.2. Analyses minéralogiques

II.2.1. Diffraction des rayons X

Les analyses sont réalisées au laboratoire CNRS de diffraction des rayons X du CRPG de Nancy. Les diffractogrammes sont généralement réalisés en utilisant la longueur d'onde d'émission du cuivre (Cu $K\alpha 1$ = 1,54057 Å).

II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique a été employée pour compléter les informations obtenues par diffraction X. Le microscope électronique à balayage (MEB) est situé au service commun d'analyses de l'Université de Nancy I. Il est de marque HITACHI S2500 KEVEX, équipé d'une pointe LAB6 (faisceau d'électrons très intense) et d'une fenêtre super quantum. Pour l'observation, la résolution maximum est de 2,5 Å, correspondant à un agrandissement de 200000 fois. Cet appareil détecte les éléments légers (à partir du Bore).

L'échantillon, préalablement métallisé au graphite, est placé à 35 cm de la lentille objet. Les conditions analytiques générales sont les suivantes: tension d'accélération, 15 keV; angle d'incidence faisceau-échantillon, 90°; angle d'émergence des rayons X, 38°; angle d'incidence rayons X-fenêtre, 0°; volume analysé, environ 3 μm^3; comptage, 1000 coups; limite de détection, 0,8 %.

II.2.3. Microsonde électronique

La microsonde, du service commun d'analyses de l'Université de Nancy I, est de marque CAMECA SX 50, présentant les caractéristiques suivantes : tension d'accélération, 15kV; courant d'excitation, 10 nA; temps de comptage, 10 secondes par élément (20 secondes pour les éléments de faible teneur); faisceau ponctuel, diamètre analysé, 0,5 µm.

Cette technique permet une analyse quantitative d'une faible portion de l'échantillon (solide) conduisant à l'établissement de la stoechiométrie pour chaque point d'analyse. Elle a donc été employée dans le but de déterminer avec précision la teneur des éléments dans les phases minérales, mais elle n'a pas donné de résultats satisfaisants, à cause de la finesse des poudres et de l'agglomération des grains en agrégats dont la taille peut dépasser 300 microns, rendant ainsi difficile la distinction des phases minérales. Par ailleurs, au cours de la préparation des sections polies, les quelques grains isolés sont arrachés lors du polissage.

II.3. Analyses dimensionelles

II.3.1. Distribution granulométrique

L'étude granulométrique a été réalisée à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser de type Malvern -Master sizer SB.OB.

Le principe de la diffraction laser permet de fournir des mesures très fiables pour des produits fins comme les boues anodiques (AFNOR, 1984; Verger, 1976; Baudet et Rona, 1990). En effet, la granulométrie laser est valable dans le domaine 1 à 1000 microns. L'échantillon est traversé par un faisceau de lumière monochromatique, et on mesure la répartition de la lumière diffractée qui, à l'aide d'un algorithme approprié, permet de déduire la répartition granulométrique.

L'image résultante de la diffraction d'un faisceau lumineux monochromatique par un groupe de particules de taille donnée, est un ensemble d'anneaux concentriques dont l'intensité décroit avec la distance au centre. La position des différents maxima ou minima est directement reliée à la taille des particules, c'est à dire que plus l'angle de diffraction est grand, plus la particule est petite. C'est la surface projetée de la particule qui entre en compte.

Ainsi, la mesure de la distribution angulaire de l'intensité diffractée permet de déduire la répartition granulométrique.

Une matrice de photodiodes, ou photodétecteur, permet de définir la figure de diffraction engendrée par les particules en suspension dans la solution. Les photons incidents qui arrivent sur le capteur provoquent un mouvement d'électrons créé par un courant électrique. L'intensité du courant produit est proportionnelle à l'intensité lumineuse reçue. La localisation du capteur eclairé informe sur l'angle de diffraction.

A partir de ces informations, un calculateur déduit, par un traitement mathématique, la surface projetée des particules (qui influe sur l'angle de diffraction), donc leur dimension et le nombre de particules dans chaque classe granulométrique.

II.3.2. Mesure de la surface spécifique

Pour la mesure de la surface spécifique, un adsorbomètre à gaz a été utilisé. Les mesures ont été faites au LEM. La valeur de la surface spécifique est calculée selon la méthode B.E.T. (Nicolaon, 1969) et la méthode t (Nicolaon, 1969 et Delon, 1970).

- **La méthode B.E.T.** (Brunauer Emmet et Teller) consiste en la mesure de l'aire développée par un gramme de solide. Elle permet de déterminer analytiquement, à partir d'un isotherme d'adsorption physique d'un gaz, le point correspondant à l'établissement d'une couche complète de gaz adsorbé d'épaisseur unimoléculaire. Le produit du nombre de molécules adsorbées dans cette couche par la section de la molécule à l'état adsorbé donne la valeur absolue de l'aire superficielle du solide. Selon les hypothèses de B.E.T., l'équation de l'isotherme s'écrit comme suit:

$$V_a/V_m = CX / [(1-X)[1 + (C-1)X] \qquad (1)$$

avec V_a le volume adsorbé sous la pression P; Vm le volume nécessaire pour couvrir la surface d'une molécule; C une constante et X égal à P/P_0, le rapport de la pression d'équilibre P à la pression de vapeur saturante du gaz P_0 à la température de l'isotherme.

L'équation (1) peut s'écrire sous forme linéaire:

$$X/V_a(1-X) = [(C-1)\,X / V_mC] + 1 / V_mC \qquad (2)$$

Lorsque les hypothèses de Brunauer, Emmet et Teller sont vérifiées, c'est à dire lorsque la représentation graphique de l'équation (2) est une droite, la pente et l'ordonnée à l'origine, calculées par la méthode des moindres carrés, permettent de déterminer les valeurs de V_m et de C.

La relation entre V_m et la surface spécifique S (m^2g^{-1}) est établie par l'équation 3:

$$S= N\,V_m\,A / V_g \qquad (3)$$

où V_g est le volume de gaz occupé dans les conditions normales de pression et de température, égal à 22415 cm^3; N est le nombre de molécules contenues dans le volume 22415 cm^3, soit $6{,}0243\ 10^{23}$ (nombre d'Avogadro) et A est l'encombrement de la molécule d'azote à 77°K, soit 16,2 $Å^2$ (ou $16{,}2\ 10^{-20}\ m^2$).

En remplaçant V_g, N et A par leurs valeurs, la surface spécifique S est obtenue par l'équation 4:

$$S = 4{,}37\ V_m \qquad (4)$$

- **La méthode t** : Son nom est issu de l'utilisation pratique de la courbe t universelle représentée par l'équation 5 où t est l'epaisseur de la couche adsorbée (en Å):

$$t = f(P/P_0) \qquad (5)$$

Cette méthode consiste à reporter la quantité de gaz adsorbée par un solide inconnu en fonction de t.

$$V_a = f(P/P_0) \qquad (6)$$

$$V_a = \emptyset\ (t) \qquad (7)$$

Pour une adsorption multimoléculaire idéale, la courbe représentative de l'équation 7 est une droite passant par l'origine. Par contre, la porosité modifie le phénomène d'adsorption multimoléculaire. En portant la quantité de gaz adsorbée par une unité de surface du solide en fonction de la pression relative, on obtient de précieux renseignements sur le remplissage des micropores et la condensation capillaire (quantité adsorbée supérieure à la quantité adsorbée par un solide non poreux) ou sur la fin du remplissage des micropores (quantité adsorbée inférieure à la quantité adsorbée par un solide non poreux).

La surface spécifique, selon cette méthode t, est obtenue par l'équation 8; la valeur 3,54 étant l'epaisseur d'une couche d'azote (en Å):

$$S = (4{,}37)\ (3{,}54) V_a / t \qquad (8)$$

la valeur de Va/t est obtenue en déterminant la pente de la droite tracée à partir du début de la courbe expérimentale V_a en fonction de t et qui passe par l'origine l'origine.

III. CONCLUSION

Les techniques analytiques utilisées sont donc pluridisciplinaires et leur utilisation de façon complémentaire permet, à defaut de certitude, d'établir des faisceaux de presomptions afin de répondre aux questions qui se posent lors de cette étude.

CHAPITRE V

CARACTÉRISATION DES BOUES ANODIQUES RTM

I. INTRODUCTION

Avant d'aborder la lixiviation des boues anodiques fournies par la société Rio Tinto Minera (RTM), une étude préliminaire a été effectuée sur les échantillons pour déterminer leurs caractéristiques chimiques, minéralogiques et granulométriques. La connaissance de ces caractéristiques est nécessaire pour le choix des conditions d'attaque et doit permettre d'appréhender les mécanismes réactionnels de dissolution des éléments métalliques.

Les boues anodiques RTM sont des produits poudreux très fins, de couleur grise-noire, ayant un degré d'humidité de 9%. Lorsqu'elles contiennent de la matière organique, qui semble provenir, en partie, des ajouts dans l'électrolyte en vue d'un meilleur dépôt de cuivre, les fines particules s'agglomèrent et constituent les "boues flottantes" bien connues au stade raffinage de la métallurgie extractive du cuivre.

II. CARACTÉRISATION DIMENSIONNELLE

II.1. Distribution granulométrique

La courbe de distribution granulométrique de la figure V-1, obtenue au granulomètre à diffraction laser, montre que les grains forment une seule population, de taille très fine avec un $d_{50} \sim 13$ µm.

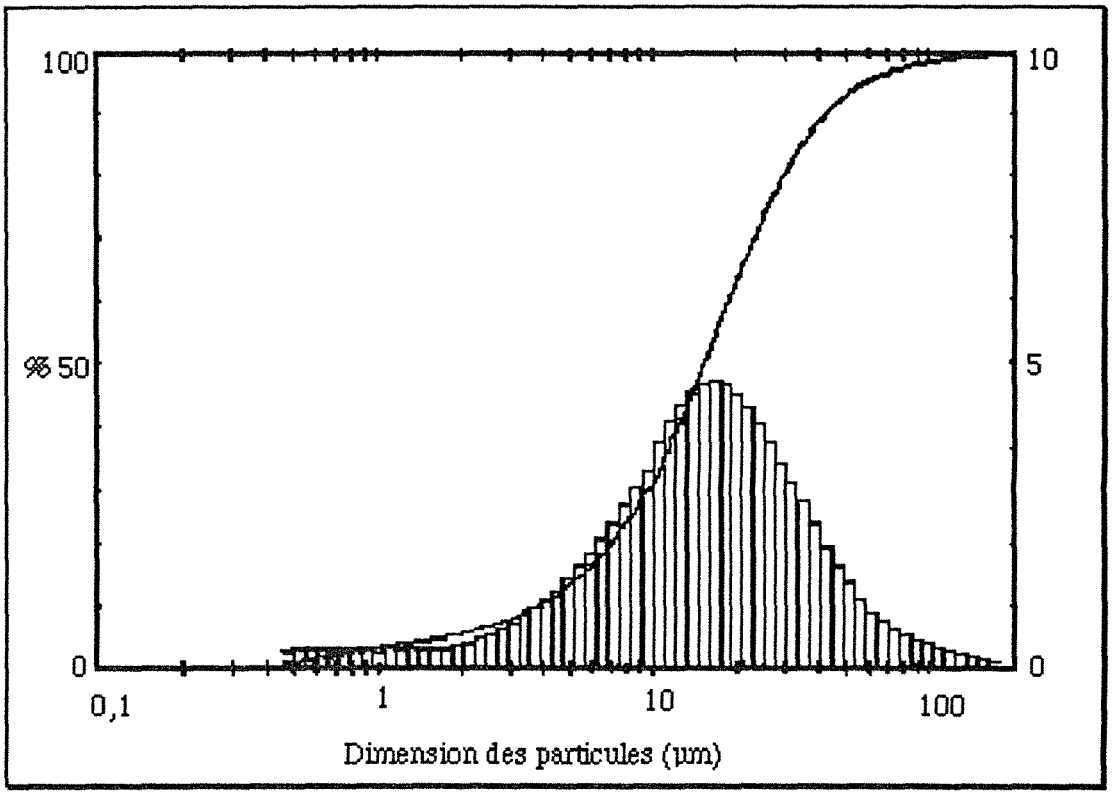


Figure V-1 : Courbe de distribution granulométrique des boues anodiques RTM.

II.2. Mesure de la surface spécifique

II.2.1. La méthode B.E.T.

Dans la figure V-2, établie à partir de mesures effectuées sur les boues RTM, la courbe correspondant à l'équation 2 (Chap. IV, § II.3.2), est linéaire dans l'intervalle P/P_0 compris entre 0 et 0,3. La représentation graphique dans cet intervalle de $P/V(P_0-P)$ en fonction de P/P_0, figure II-3, permet donc de déterminer la valeur de V_m. Elle vaut 6,133 cm^3g^{-1} et, d'après la relation 4 (Chap. IV, § II.3.2), la surface spécifique des boues est égale à **26,8 m^2g^{-1}**.

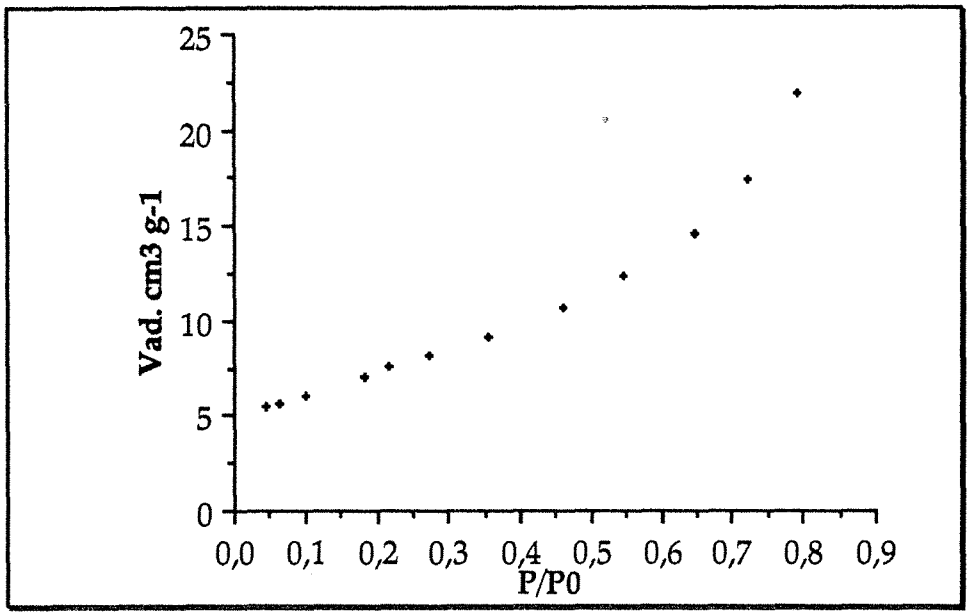


Figure V-2 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur les boues anodiques RTM.

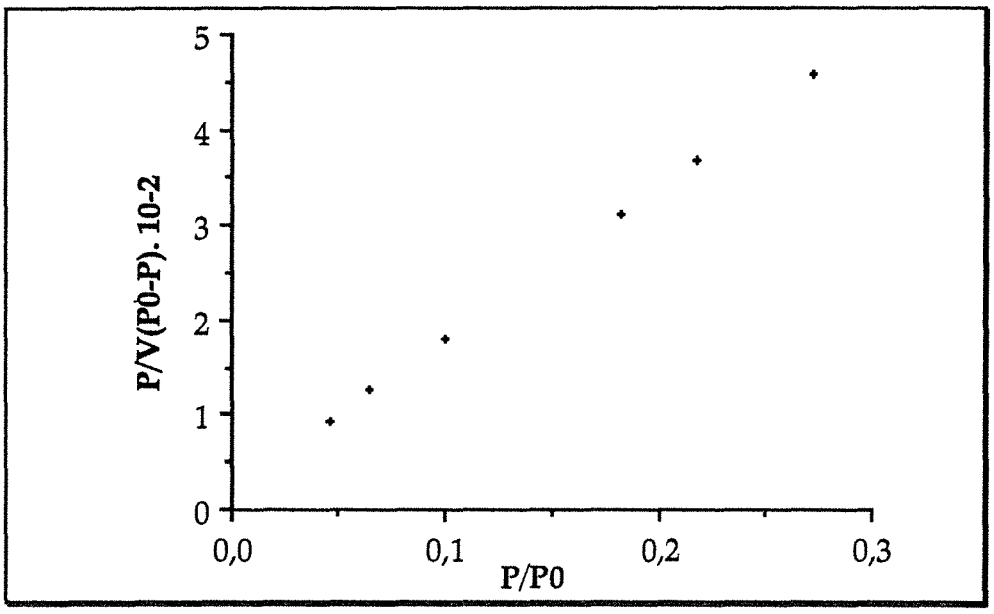


Figure V-3 : Droite B.E.T. de l'échantillon de boues anodiques RTM.

II.2.2. La méthode t

La représentation des résultats obtenus, selon les coordonnées t, figure V-4, comparée aux graphiques standards, montre que la courbe représentative de $V_a = f(t)$, ne présente pas de grande variation et traduit donc l'absence de micropores.

La surface spécifique calculée selon cette méthode est obtenue par l'équation 8 (Chap. IV, § II.3.2). Cette équation donne une valeur de **S = 26 m^2g^{-1}**, très peu différente de celle calculée par la méthode B.E.T, ce qui confirme donc que les boues RTM ne présentent pas de micropores.

En considérant les résultats des deux méthodes, on peut admettre une valeur moyenne de la surface spécifique de **26,4 m^2g^{-1}**.

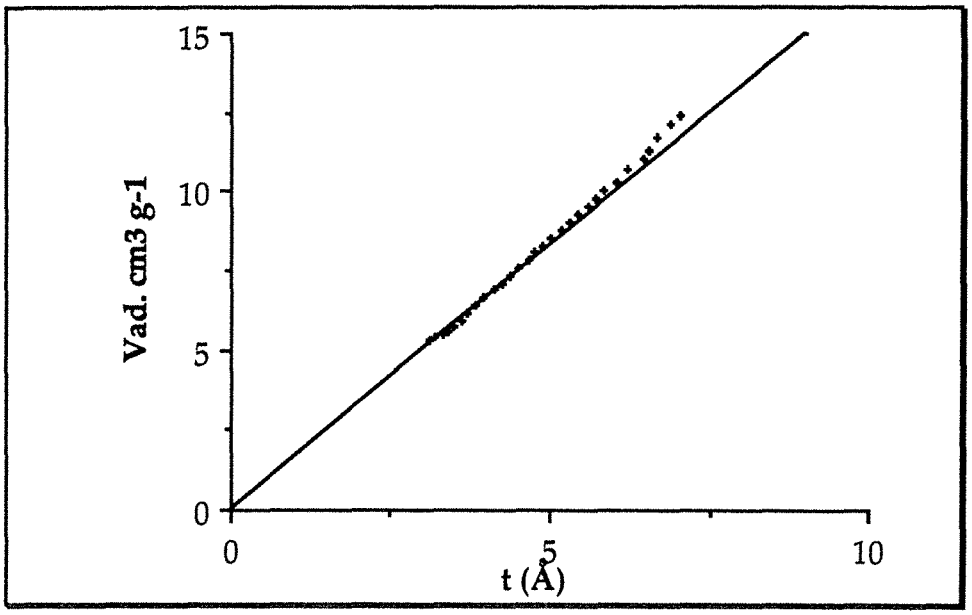


Figure V-4 : Courbe t de l'échantillon de boues anodiques RTM.

III. COMPOSITION CHIMIQUE DES BOUES ANODIQUES RTM

La composition chimique des boues anodiques RTM a été déterminée par le dosage des éléments les plus fréquemment rencontrés dans ce type de produits. Le tableau V-1 en présente une composition chimique moyenne. Il met en évidence la forte teneur en cuivre, ce qui est normal vu l'origine de l'échantillon, et des teneurs importantes en métaux précieux (Au et Ag) qui justifient leur intérêt économique. La teneur en sélénium est également importante; les boues anodiques constituent en effet la source principale de cet élément. Le soufre (principalement sous forme de sulfates), le plomb, l'antimoine et l'arsenic sont en quantités non négligeables alors que le tellure et les autres éléments constituent les éléments mineurs. La présence du baryum résulte de la couche gélatineuse de barytine dont on enrobe les moules lors de la coulée des anodes solubles.

Tableau V-1 : Teneurs moyennes des éléments dans les boues anodiques RTM

Elément/Phase	Teneur %
Cu	23,8
Ba	11,8
Ag	8,3
Se	8
Pb	3,7
Sb	3,2
As	2,9
Te	0,9
Au	0,3
S total	7,2
SiO_2	1,62 -1,74
Bi	0,61 - 0,76
Al_2O_3	0,125 - 0,132
Ni	0,0045 - 0,012
Fe	0,038 - 0,046
Zn	0,008
Co	<0,003
Cd	<0,001
H_2O	9,45 -10,43

IV. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES BOUES ANODIQUES RTM

La caractérisation minéralogique a pour objectif de déterminer la façon dont sont associés les éléments contenus dans les boues RTM. Ceci pourra servir dans la suite du travail à établir les relations entre les éléments et les phases minérales qui sont affectées ou non lors des opérations de lixiviation. Ainsi, deux techniques ont été utilisées pour pouvoir identier les phases minérales: l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

La diffraction des rayons X a permis de constater un caractère moyennement cristallin des boues. Le diffractogramme de la figure V-5 montre que ces boues sont principalement formées de barytine ($BaSO_4$), et contiennent également plusieurs autres phases en quantités moins importantes: SiO_2 (Quartz), Ag_2Se (Naumannite), $PbSO_4$ (Anglésite). On note également la présence probable de Bi_2O_3, CuAgSe, $AgAsSe_2$ et

$Cu_{2,86}Te$ ou Cu_7Te_5 (Rickardite) au lieu de Cu_2Te comme le rapporte Hayvarinen et al., 1989; les raies correspondant à ces deux phases sur le diffractogramme sont quasiment confondues.

Par ailleurs, Espiell (1991), a pu identifier par cette technique d'analyse, dans ces mêmes boues anodiques, Cu_2S et confirme la présence de AgCuSe.

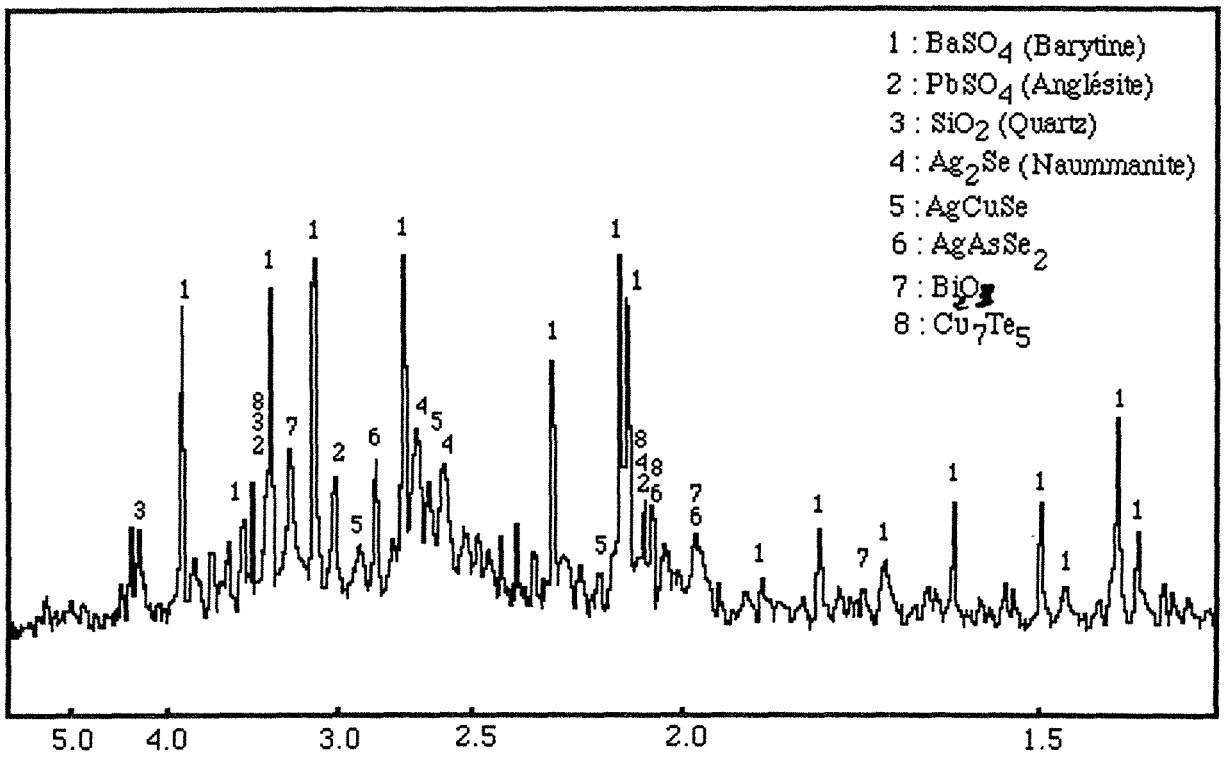


Figure V-5 : Diffractogramme de l'échantillon de boues anodiques RTM.

Afin d'éviter le phénomène d'agglomération des grains, et donc d'isoler les phases minérales en vue d'une meilleure observation au MEB, l'échantillon a été mis en suspension dans de l'alcool puis dispersé aux ultrasons. Quelques gouttes de cette suspension sont alors prélevées et étalées sur un support de carbone vitreux. L'échantillon est ensuite séché et métallisé au graphite. Les résultats de l'analyse au MEB montrent la présence :

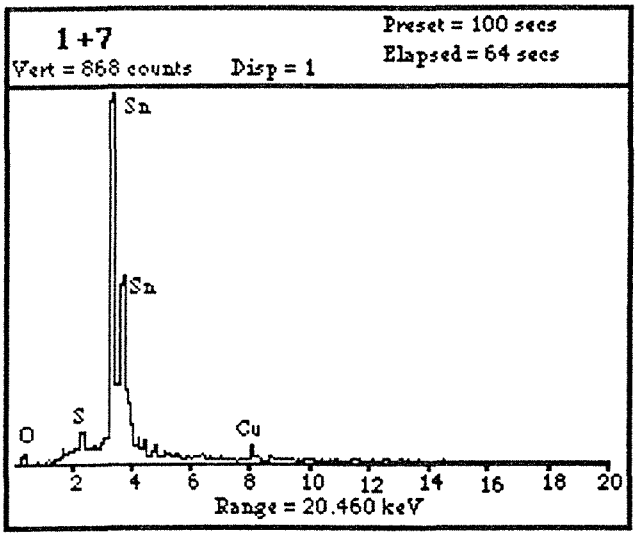
- de la barytine (Planche I, 2 & 4),

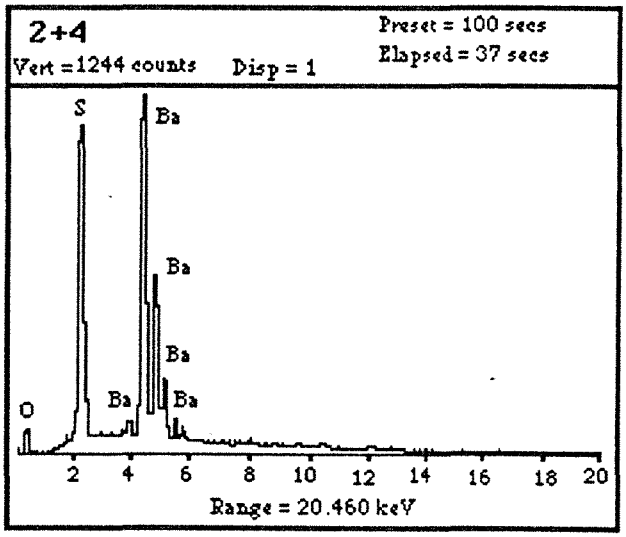
- du dioxyde d'étain SnO_2 qui se présente sous forme de baguettes allongées (planche I, 1 & 7),

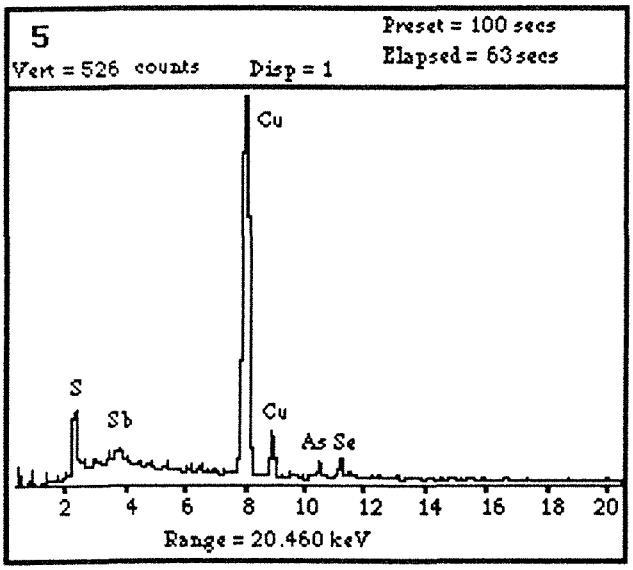
- du séléniure de cuivre et d'argent (AgCuSe), avec des stoechiométries variables et contenant du soufre (planche II, 8), dont l'analyse chimique ponctuelle donne la formule probable suivante: $AgSeCu_{0,83}S_{0,24}$,

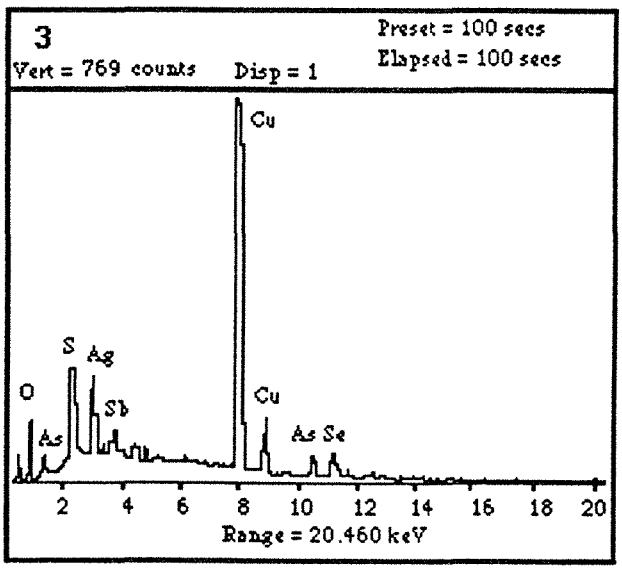
Planche I

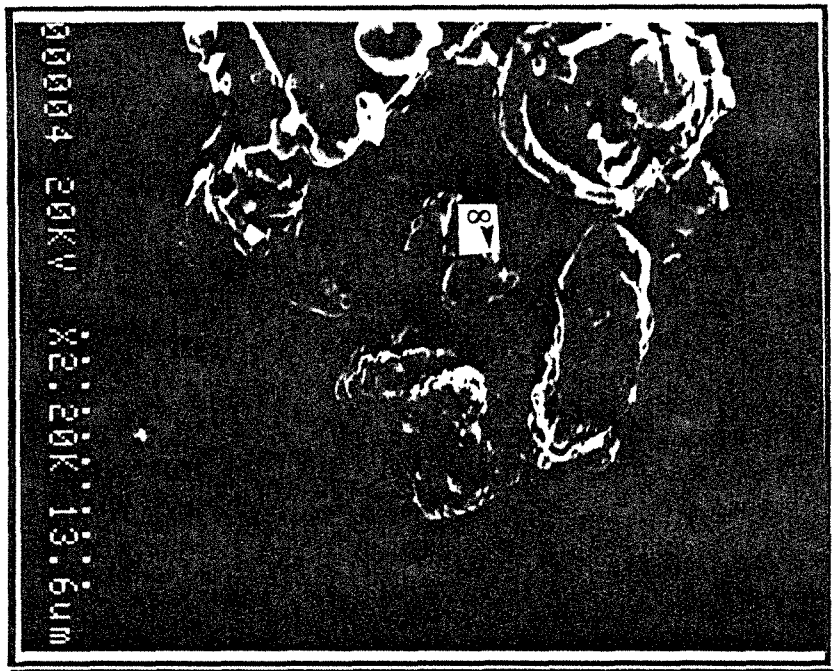

1
2
3
4
5

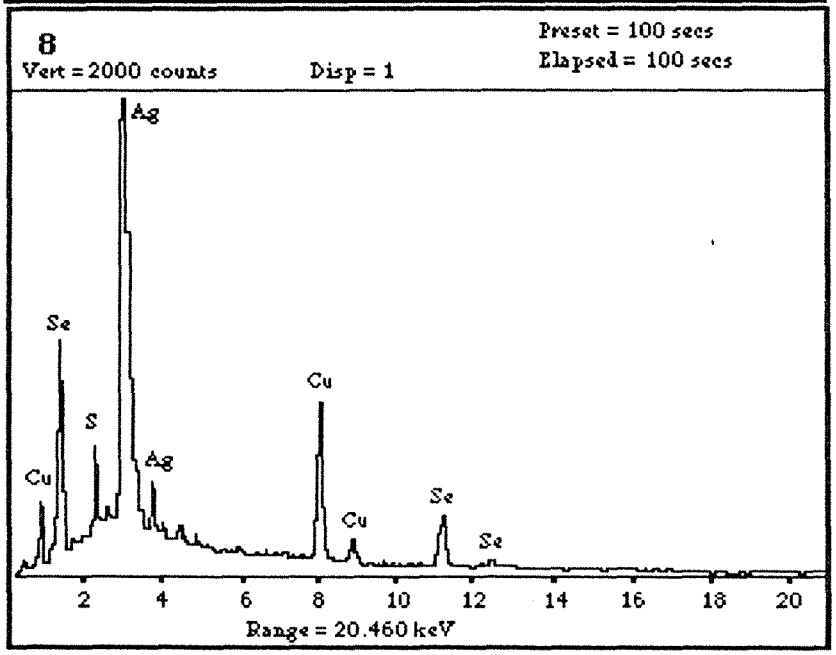

1+7
Preset = 100 secs
Elapsed = 64 secs
Vert = 868 counts
Disp = 1
Sn
Sn
O
S
Cu
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
Range = 20.460 keV

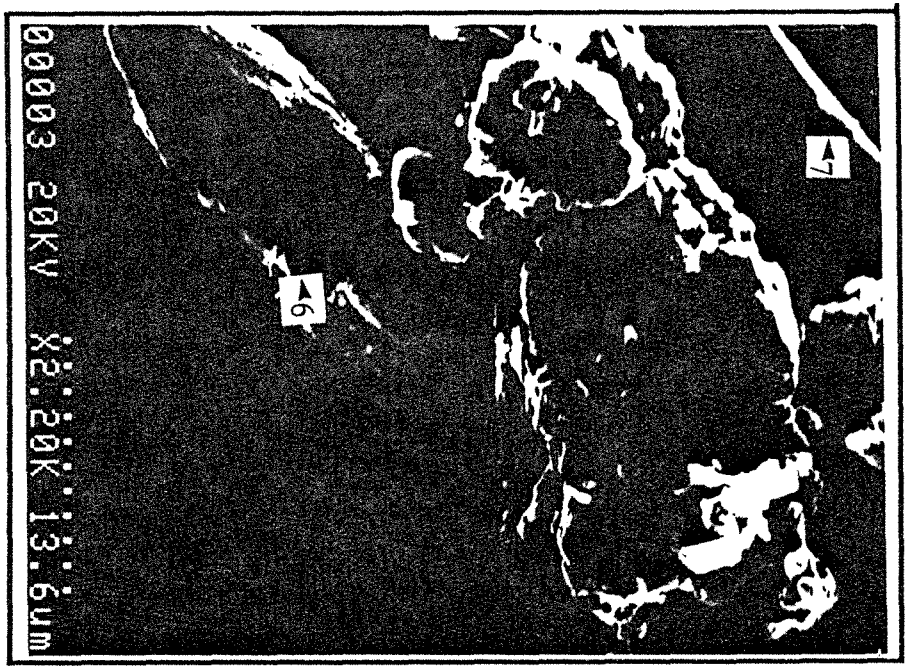

2+4
Preset = 100 secs
Elapsed = 37 secs
Vert =1244 counts
Disp = 1
S
Ba
Ba
Ba
Ba
O
Ba
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
Range = 20.460 keV


5
Preset = 100 secs
Elapsed = 63 secs
Vert = 526 counts
Disp = 1
Cu
S
Sb
Cu
As Se
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
Range = 20.460 keV


3
Preset = 100 secs
Elapsed = 100 secs
Vert = 769 counts
Disp = 1
Cu
S
Ag
O
As
Sb
Cu
As Se
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
Range = 20.460 keV


00004 20KV X2,20K 13.6um
8


8
Vert = 2000 counts
Disp = 1
Preset = 100 secs
Elapsed = 100 secs
Ag
Se
S
Cu
Ag
Cu
Cu
Se
Se
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
Range = 20.460 keV


00003 20KV X2,20K 13.6um
6
7

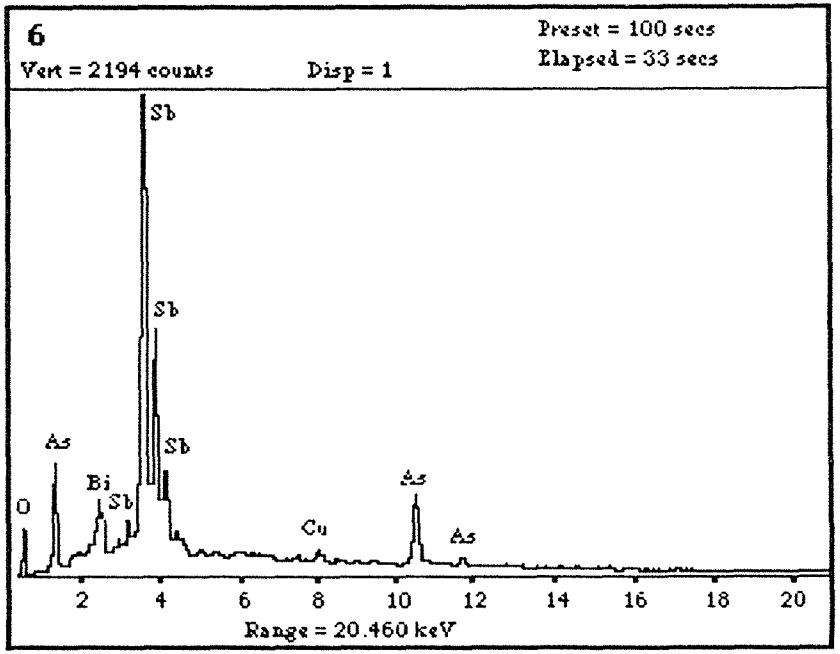

6
Vert = 2194 counts
Disp = 1
Preset = 100 secs
Elapsed = 33 secs
Sb
Sb
Sb
As
Bi
Sb
O
Cu
As
As
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
Range = 20.460 keV

Planche II

- du sulfate de cuivre (Planche III, 9) contenant dans certains cas des traces de As, Se et Sb,

- du sulfure de cuivre également dans des stoechiométries variables, de formule probable $Cu_{1,6}S$ avec des traces de fer (Planche III, 10),

- d'autres phases minérales contenant plusieurs éléments à la fois Bi-As-Sb-Cu (planche II, 6), Cu-Ag-As-Sb-S (planche I, 3) et Cu-Sb- S-As-Se (planche I, 5).

La quantification des phases minérales dans les boues RTM est cependant difficile. Elle ne peut se faire par un simple calcul à partir des analyses chimiques et de la caractérisation minéralogique, à cause de l'appartenance d'un élément à plusieurs phases à la fois.Toutefois, Espiell (1991), donne une composition probable calculée à partir de la réactivité des boues anodiques vis-à-vis de différents réactifs (Tableau V-2). On y trouve également certaines phases qui n'ont pas été identifiées lors de cette étude.

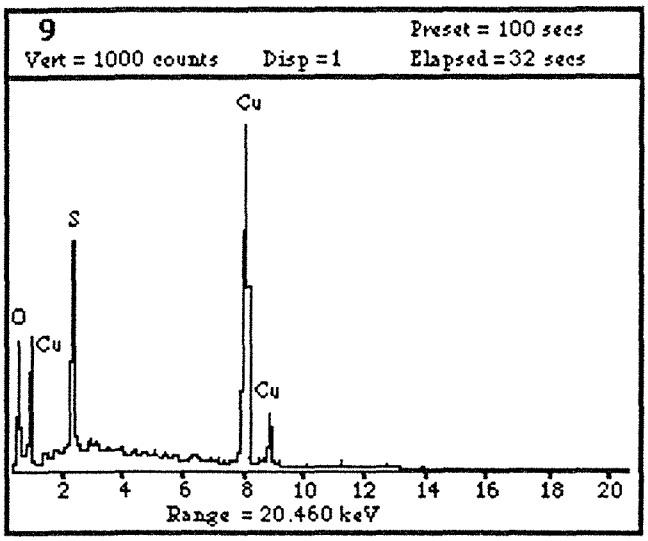
Cette composition est à considerer avec précaution, car la somme des pourcentages en poids fait 100,06 alors que d'autres phases identifiées ne sont pas prises en compte (cas de $AgAsSe_2$, SnO_2, etc).

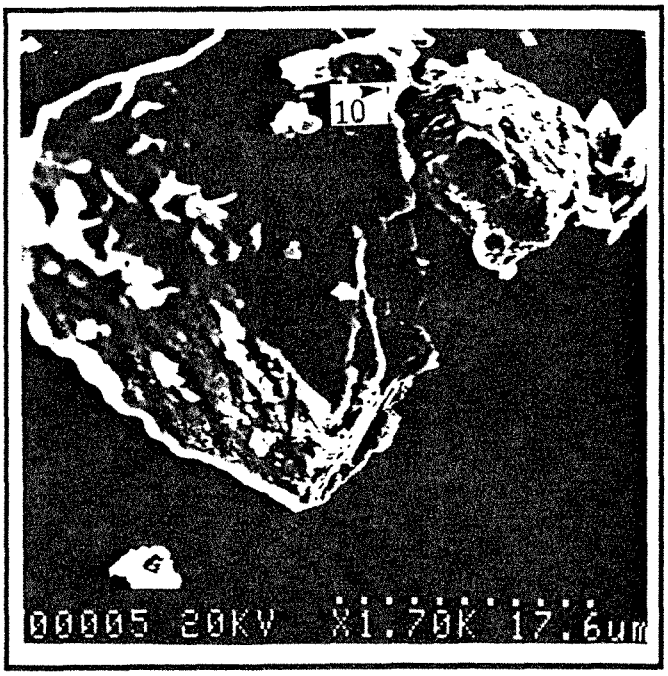
Tableau V-2 : Composition pondérale des phases minérales contenues dans les boues anodiques (Espiell 1991).

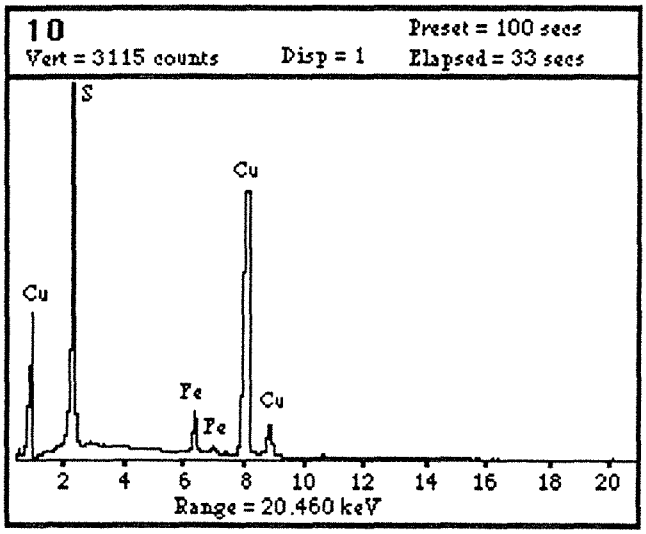
Phases minérales	Pourcentage poids
$AgCuSe + Ag_2Se$	26,80
Cu_2S	19,58
$BaSO_4$	13,03
H_2O	9,86
$CuS0_4$	7,80
$PbSO_4$	4,51
As_2O_3	4,33
Sb_2O_3	3,77
Ag_2Te	3,59
CuO	3,77
SiO_2	1,62
$Bi_2(SO_4)_3$	1,02
Au	0,38

Planche III


9
0007 20kV X2.20K 13.6um


9
Preset = 100 secs
Vert = 1000 counts
Disp = 1
Elapsed = 32 secs
Cu
S
O
Cu
Cu
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
Range = 20.460 keV


10
00005 20kV X1.70K 17.6um


10
Preset = 100 secs
Vert = 3115 counts
Disp = 1
Elapsed = 33 secs
S
Cu
Cu
Fe
Fe
Cu
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
Range = 20.460 keV

V. CONCLUSION

Il apparaît, à partir des résultats de caractérisation granulométrique, chimique et minéralogique, que les boues anodiques d'électroaffinage du cuivre (RTM) sont des produits chimiquement et minéralogiquement complexes. Les principaux constituants de ces boues sont le cuivre (23,8 %), le baryum (11,8 %), l'argent (8,3 %), le sélénium (7,2 %), le soufre (7,2 % dont la majeure partie est sous forme de sulfates), le plomb (3,7 %), l'antimoine (3,2 %), l'arsenic (2,9 %), le tellure (0,9 %) et l'or (0,3 %). Ces éléments entrent dans la formation de quatres principaux types de phases minérales: les sulfures, les sulfates, les oxydes, les phases mixtes. Toutefois, d'autres éléments se trouveraient à l'état élémentaire comme l'or et le cuivre, mais n'ont pu être identifiés lors de cette étude. Certaines de ces phases minérales ne sont pas stables et s'oxydent dans le temps avec l'air atmosphérique. Cette évolution aura certainement une influence sur la composition chimique et notamment les teneurs en métaux précieux, et par conséquent sur le comportement vis-à-vis de la lixiviation des boues anodiques.

Ces méthodes de caractérisation n'ont certainement pas premis d'identifier toutes les phases minérales qui constituent les boues RTM, notamment certaines phases amorphes et /ou présentes en de faibles quantités. La quantification des phases minérales identifiées est une opération très délicate à faire à partir des diffractogrammes car l'échantillon n'est pas entièrement cristallin, alors que l'estimation se fait par rapport à la phase cristalline. Elle ne peut également se faire à partir de la combinaison des résultats d'analyses chimiques et minéralogiques, car d'une part, la caractérisation minéralogique est tronquée, et d'autre part, un élément peut appartenir à plusieurs phases minérales à la fois.

Toutes ces phases minérales se trouvent dans une poudre de très fine granulométrie ($d_{50} \sim 13$ µm) et doivent donc être à priori facilement accessibles aux solutions de lixiviation.

CHAPITRE VI

CONSIDÉRATIONS THERMODYNAMIQUES - CHOIX DU MILIEU D'ATTAQUE

I. INTRODUCTION

La caractérisation chimique et minéralogique des boues anodiques RTM a mis en évidence l'association d'un grand nombre d'éléments dans des phases minérales très diverses, notamment ceux qui sont concernés par cette étude: Cu, As, Ag, Se, Te, Sb et Au . Il en résulte donc qu'une dissolution sélective reste un objectif difficile à atteindre. Ainsi, la connaissance de la composition chimique et minéralogique de ces boues, bien que très utile pour le choix des milieux d'attaque et la compréhension des phénomènes qui ont lieu lors de la dissolution des phases minérales solides, mérite d'être complétée par une étude thermodynamique des éléments que l'on veut solubiliser, afin de déterminer des "fenêtres" thermodynamiques permettant de définir des familles de cations simultanément ou séparément lixiviables. Cette étude est basée sur le tracé des diagrammes Eh-pH en vue de dégager d'autres informations sur la stabilité des phases minérales et sur le degré d'oxydation des éléments métalliques et les espèces ioniques qu'ils forment dans les solutions de lixiviation.

II. CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES

Les diagrammes Eh-pH établis dans les conditions standards à l'aide du logiciel HSC (Roine, 1993), en milieux sulfurique et nitrique, sont donnés figure VI-1 pour le cuivre et le sélénium, ainsi que le tellure (d'après Brookins et al., 1989), et figure VI-2 pour l'arsenic, l'argent, l'antimoine et l'or. Ils sont en bonne concordance avec ceux obtenus par Brookins et al., 1989.

Ainsi, si l'on considère ces diagrammes de stabilité et les résultats de la caractérisation minéralogique on peut estimer, pour les éléments concernés par cette étude, à savoir Cu, As, Se, Te, Ag, Au et Sb, que :

- la dissolution du cuivre qui se trouve sous forme de Cu^{2+} et Cu^{+} dans les différentes phases minérales le contenant, serait facilement réalisable en milieu acide peu à faiblement oxydant. Il formerait en solution des espèces Cu^{2+} ou $CuSO_4$ en milieu acide sulfurique (Figure VI-1 a, et b) et des espèces $Cu(NO_3)_2$ en milieu acide contenant des nitrates (Figure VI-1 c);

- La lixivation du sélénium et du tellure, qui sont à l'état Se^{2-} et Te^{2-}dans leurs phases minérales respectives, nécessiterait un milieu acide beaucoup plus oxydant. Ils formeraient en milieu fortement acide des complexes de types H_2SeO_3, $HSeO_4^-$, $TeOOH^+$ et H_2TeO_4 (figure VI-1 d et e);

- L'arsenic aurait un comportement intermédiaire, se dissolvant en milieu acide sous forme de complexes $HAsO_2$ et/ou H_3AsO_4 en milieu très acide, relativement oxydant (Figure VI-2 a);

- La dissolution de l'argent, présent dans les phases minérales sous son degré d'oxydation (+1), sera tributaire de la stabilité des phases minérales dans lesquelles il est associé à Se et Te. En milieu acide oxydant, il sera mis en solution sous forme de Ag^+, $AgSO_4^-$ ou $AgNO_3$ (Figure VI-2 b, c et d);

- L'antimoine est à l'état d'oxydation (+3), sous forme d'oxyde ou de phases minérales mixtes, notamment avec As, et sa lixiviation en milieu acide nécessiterait des conditions moyennement oxydantes, pour donner des espèces ioniques telles que $HSbO_2$ (figure VI-2 e);

- L'or (figure VI-2 f) semble difficilement lixiviable en milieu acide non complexant, même oxydant.

L'utilisation d'agents oxydants forts dans les milieux de lixiviation permettrait de dissoudre tous les constituants des boues anodiques, alors que des milieux moins oxydants pourraient permettre une lixiviation relativement sélective.

Par ailleurs, la présence d'agents complexants dans le milieu de lixiviation permettrait la mise en solution d'autres éléments moins solubles mêmes dans des milieux acides oxydants.

Toutefois, il semblerait que la lixiviation sélective ne peut être totalement réalisée car le recouvrement des domaines de stabilité et de mise en solution des espèces considérées ne montre pas l'existence de fenêtres thermodynamiques évidentes pour réaliser une telle opération.

Pour le choix du milieu d'attaque le plus approprié, une série de tests d'orientation a été réalisée en utilisant des milieux acides, oxydants et/ou complexants ou des mélanges d'acides dont le réactif de base est l'acide hexafluorosilicique connu pour son caractère acide afin d'augmenter la réactivité des boues anodiques RTM.

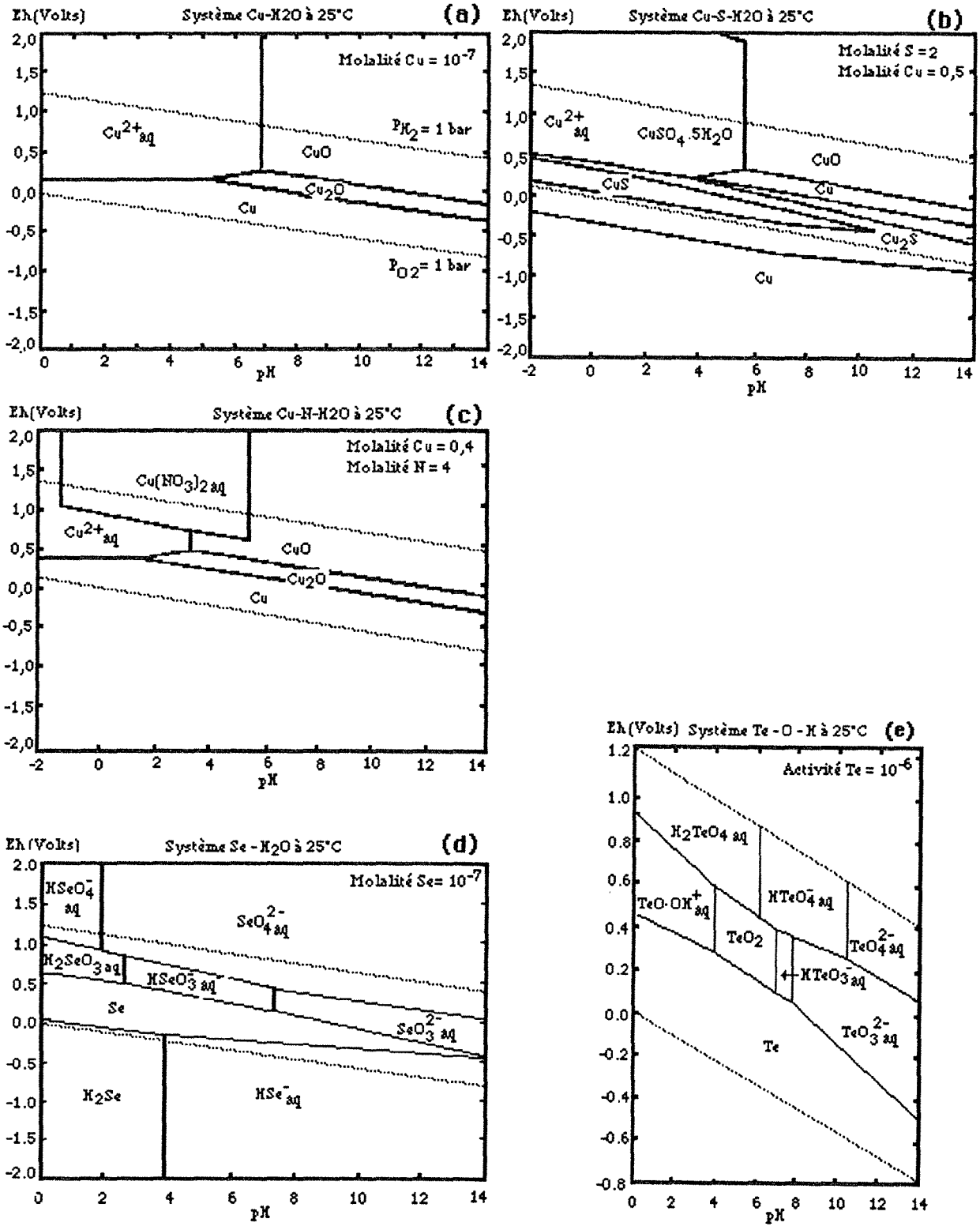


Figure VI-1 : Diagrammes Eh-pH des systèmes Cu-H_2O; Cu-N-H_2O; Cu-S-H_2O et Se-H_2O à 25°C, établis à l'aide du logiciel HSC (Roine, 1993), et du système Te-H_2O à 25°C, d'après Brookins et al., 1989.

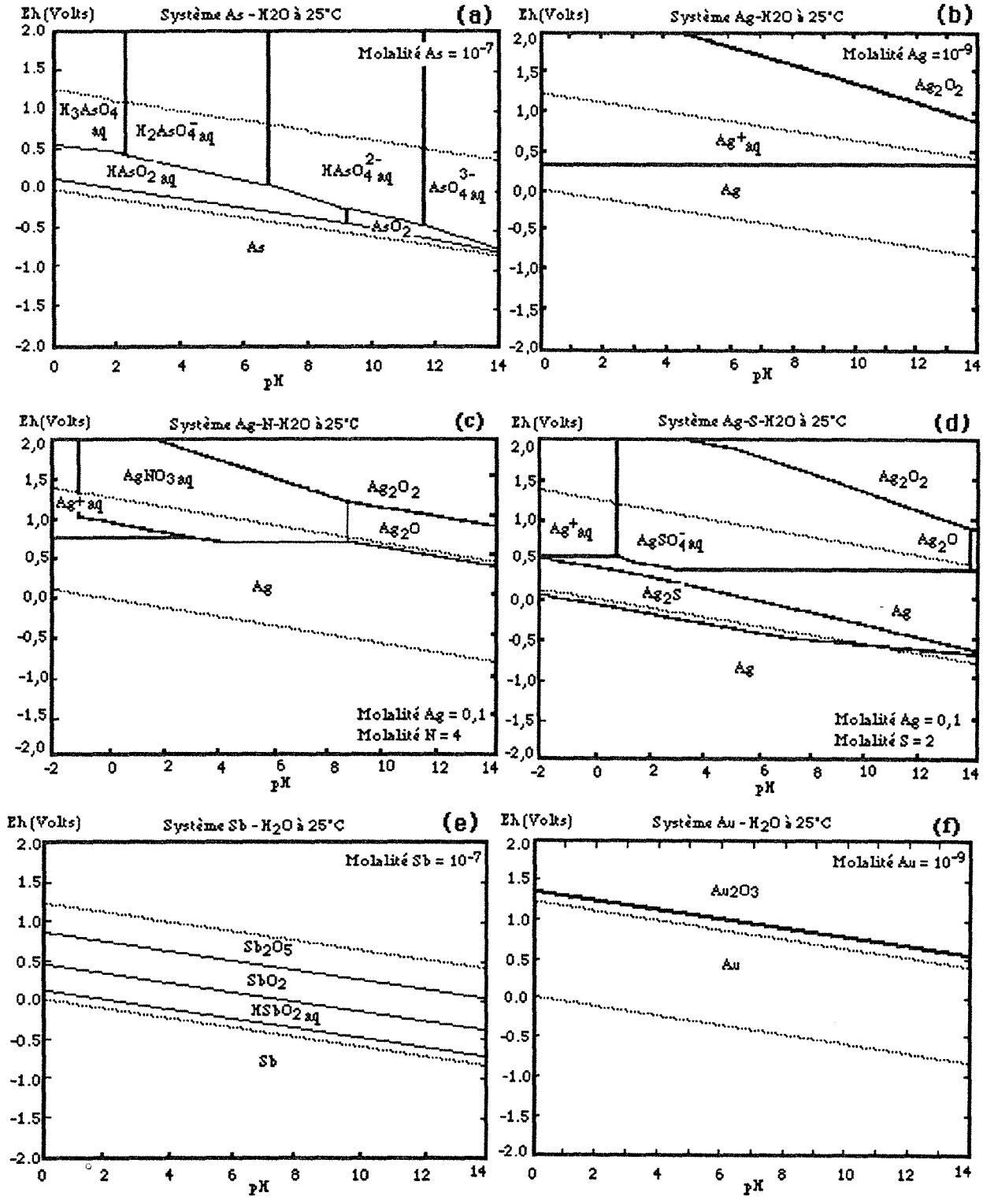


Figure VI-2 : Diagrammes Eh-pH des systèmes As-H_2O; Ag-H_2O; Ag-N-H_2O; Ag-S-H_2O; Sb-H_2O et Au-H_2O à 25°C, établis à l'aide du logiciel HSC (Roine, 1993).

III. TESTS D'ORIENTATION - CHOIX DU MILIEU D'ATTAQUE

Sur l'échantillon de boues anodiques RTM filtré séché, cinq réactifs, oxydants, acides ou complexants; H_2SiF_6, HNO_3, HCl, H_2SO_4 et NH_4NO_3 ont été testés.

L'acide hexafluorosilicique étant dépourvu de toute propriété oxydante ou complexante, le pouvoir oxydant ou complexant des milieux a été apporté par: l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou le nitrate d'ammonium, afin de dégager l'interêt du mélange de réactifs sur la lixiviation des boues RTM. Les éléments poursuivis dans ces tests d'orientations sont Cu, Ag, As, Se, Te, Ba et Pb.

Pour les séries d'expériences dans lesquelles ont été utilisés les acides (HNO_3, HCl et H_2SO_4 et H_2SiF_6), les concentrations en acides des solutions sont identiques d'une série à l'autre. Tous les tests d'orientation se sont déroulés dans les conditions suivantes: température ambiante, pression atmosphérique, L/S = 12/1, conditionnement = 4 heures.

III.1. Lixiviation par le milieu H_2SiF_6-HNO_3

Une série d'essais a été effectuée en utilisant des mélanges d'acide hexafluorosilicique et d'acide nitrique dans des proportions variables, allant de 0 à 4,1 M HNO_3 et de 0 à 2,3M H_2SiF_6. Les compositions des solutions de lixiviation et les résultats de perte en poids de l'échantillon, ainsi que de l'évolution des taux de dissolution des éléments sont donnés dans le tableau IV-1 et la figure IV-6.

Tableau VI-1 : Lixiviation des boues RTM en milieu "H_2SiF_6-HNO_3"; T°amb.; P. atm.; L/S 12/1; Conditionnement 4 heures.

Composition du milieu		Perte en	Taux de dissolution %						
H_2SiF_6 M	HNO_3 M	poids %	Cu	Ag	As	Se	Te	Ba	Pb
0,8	0,2	41	67	00	78	09	16	00	12
0,8	0,4	40	66	00	79	06	13	00	10
0,8	0,9	45	88	00	80	04	24	00	12
0,8	1,3	50	99	09	89	17	38	00	12
0,8	1,8	59	99	46	89	64	60	00	15
1,3	2,9	66	99	89	90	94	92	00	21
1,8	4,1	67	99	89	89	95	95	00	28
0,0	3,5	43	69	00	81	09	14	00	15
2,3	0,0	52	99	30	74	28	37	00	43

On déduit du tableau ci-dessus que l'acide nitrique seul à 3,5 M permet de dissoudre 81% d'arsenic et 69 % de cuivre. Il dissout légèrement Pb et Te, et n'a pratiquement pas d'effet sur les autres éléments. Comparativement à l'acide hexafluorosilicique 2,3 M, il est relativement moins efficace vis-à-vis de Cu, Se, Te, Ag et Pb.

Cependant, le mélange des deux acides permet d'augmenter les taux de dissolution de Ag, As, Se et Te. Le maximum de dissolution de ces éléments est obtenu par les solutions de composition "H_2SiF_6 1,3 à 1,8 M - HNO_3 2,9 à 4,1 M".

Lorsque la concentration de H_2SiF_6 est maintenue constante à 0,8 M (figure IV-3), la variation de celle de HNO_3 entre 0,2 et 1,8 M n'a pratiquement pas d'effet sur la dissolution du plomb. Mais, elle a un effet très marqué sur la lixiviation des autres éléments dont les taux de dissolution passent respectivement de 0 à 46% Ag, de 67 à 99% Cu, de 78 à 89% As, de 9 à 64% Se et de 16 à 60% Te.

L'emploi de solutions plus concentrées en H_2SiF_6 et HNO_3 permet de dissoudre davantage de Ag, Se et Te .

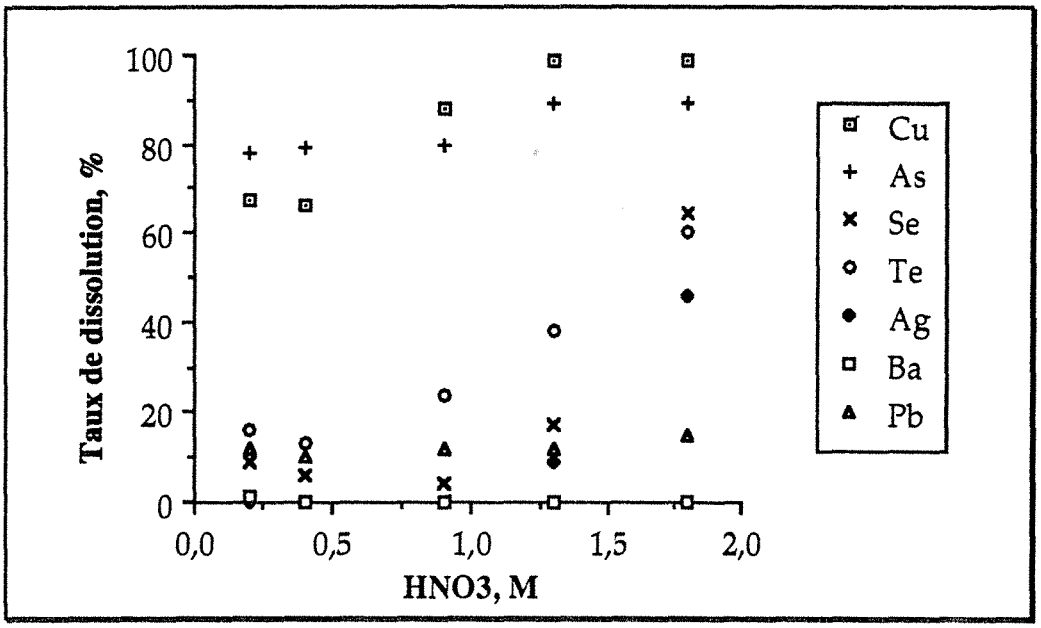


Figure VI-3 : Effet de la concentration de HNO_3 sur la lixiviation des boues RTM par le mélange "H_2SiF_6-HNO_3"; H_2SiF_6 0,8M; T°amb.; L/S 12/1; Cond. 4 heures.

III.2. Lixiviation par le milieu H_2SiF_6 - HCl

La lixiviation des boues en milieu "H_2SiF_6-HCl" s'est déroulée dans les mêmes conditions que précédemment, avec une concentration HCl variant de 0 à 6,2M. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV-2 et représentés dans la figure IV-4.

Il apparaît que HCl seul à 6,2 M est très efficace pour la dissolution du cuivre, de l'arsenic et du plomb. Le tellure passe partiellement en solution alors que le sélénium, l'argent et le baryum ne sont pratiquement pas dissous. Cette solution est plus efficace que H_2SiF_6 2,3 M, car elle permet de dissoudre presque autant de Cu et plus d'arsenic, de Pb et de Te. Toutefois, bien que Ag reste dans le résidu sous forme de chlorure insoluble, on peut craindre la mise en solution de l'or, comme l'ont montré les travaux de Sumiko et al., 1989, en milieu HNO_3 - NaCl.

Dans le mélange H_2SiF_6-HCl, à concentration constante en H_2SiF_6 égale à 0,8M, figure IV-4, la variation de la concentration de HCl permet surtout d'augmenter les taux de dissolution de As et Pb et de diminuer celui de Te. Cependant, l'emploi de solutions plus concentrées en HCl et H_2SiF_6 a pour conséquence d'améliorer encore la dissolution de Cu, As, Pb, Te, Se.

Tableau VI-2 : Lixiviation des boues RTM en milieu "H_2SiF_6-HCl"; T°amb.; P.atm.; L/S 12/1; Cond. 4 heures.

Composition du milieu		Perte en	Taux de dissolution %						
H_2SiF_6 M	HCl M	poids %	Cu	Ag	As	Se	Te	Ba	Pb
0,8	0,2	41	78	00	80	05	60	00	09
0,8	0,4	38	77	00	81	02	57	00	10
0,8	0,9	44	78	00	83	06	49	10	46
0,8	1,3	48	79	00	89	07	46	09	58
0,8	1,8	46	79	00	89	04	37	06	56
1,3	2,9	49	84	00	92	08	49	14	60
1,8	4,1	59	92	00	95	17	59	27	80
0,0	6,2	54	93	00	95	06	55	12	79
2,3	0,0	52	99	30	74	28	37	00	43

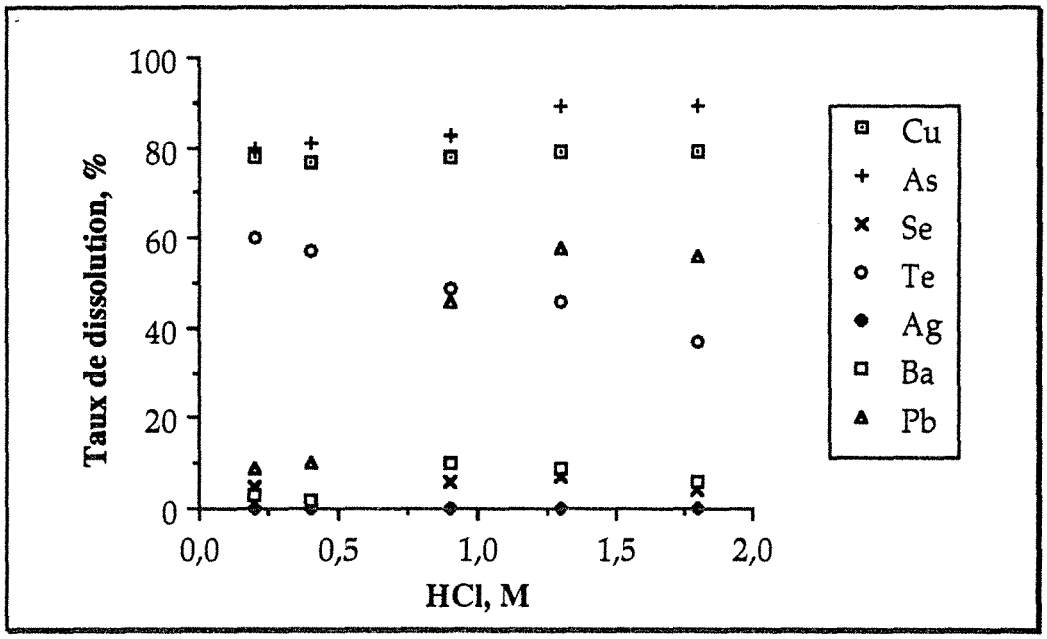


Figure VI-4 : Effet de la concentration de HCl sur la lixiviation des boues RTM par le mélange "H_2SiF_6-HCl"; H_2SiF_6 0,8 M; T°amb.; L/S 12/1; Cond.4 heures.

III.3. Lixiviation par le milieu H_2SiF_6-H_2SO_4

Les résultats de lixiviation sont donnés tableau IV-3, en fonction des proportions molaires des deux acides dans les mélanges. Il ressort de ce tableau que l'acide sulfurique seul à 6,2M dissout sélectivement 75% Cu et 73% As. Une faible quantité de Te passe également en solution. Son action, seul ou en mélange avec H_2SiF_6 donne sensiblement les mêmes résultats, et n'a pratiquement pas d'effet sur Ag, Pb, Se et Ba, qui restent dans le résidu de lixiviation. Par contre, le mélange des deux acides en de faibles concentrations, dissout beaucoup plus de tellure que l'acide sulfurique même concentré.

Pour une concentration H_2SiF_6 constante, de 0,8M (figure IV-5), la variation de la concentration en H_2SO_4 a un effet évident uniquement sur le tellure dont le taux de dissolution diminue à mesure que la concentration de l'acide augmente.

Tableau VI-3 : Lixiviation des boues RTM en milieu "H_2SiF_6 - H_2SO_4";T°amb.; P.atm.; L/S 12/1; Cond. 4 heures.

Composition du milieu		Perte en	Taux de dissolution %						
H_2SiF_6 M	H_2SO_4 M	poids %	Cu	Ag	As	Se	Te	Ba	Pb
0,8	0,2	44	79	00	79	07	59	11	10
0,8	0,4	42	78	00	78	04	58	07	09
0,8	0,9	43	78	00	78	05	50	06	08
0,8	1,3	42	79	00	79	03	50	06	06
0,8	1,8	40	78	00	77	01	40	00	05
1,3	2,9	43	79	00	81	05	43	00	07
1,8	4,1	41	78	00	81	03	36	00	06
0,0	6,2	39	75	00	73	08	32	00	10
2,3	0,0	52	99	30	74	28	37	00	43

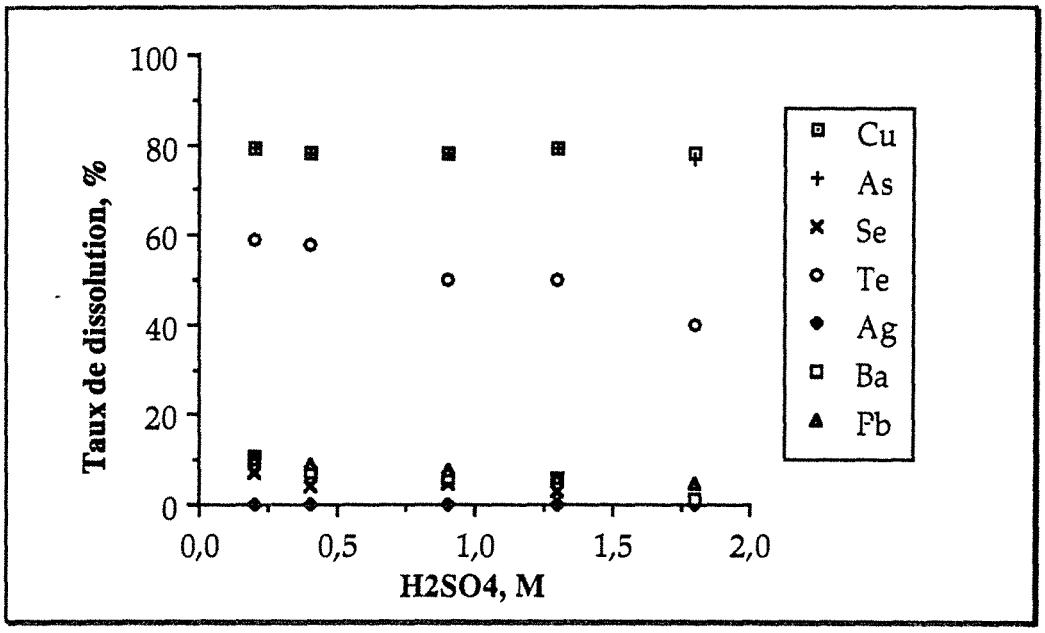


Figure VI-5 : Effet de la concentration de H_2SO_4 sur la lixiviation des boues RTM par le mélange "H_2SiF_6-H_2SO_4"; H_2SiF_6 0,8 M; T° amb.; L/S 12/1; Cond. 4 heures.

III.4. Lixiviation par le milieu H_2SiF_6-NH_4NO_3

Quatre essais ont été réalisés, dont trois avec une concentration H_2SiF_6 2,8 M et des concentrations variables de NH_4NO_3. Le quatrième essai utilise NH_4NO_3 seul. Le tableau IV-4 présente les compositions des solutions de lixiviation ainsi que les résultats obtenus.

Tableau VI-4 : Lixiviation, des boues RTM en milieu "H_2SiF_6 - NH_4NO_3"; T°amb.; P.atm.; L/S 12/1; Cond. 4 heures.

Composition du milieu		Perte en	Taux de dissolution %						
H_2SiF_6 M	NH_4NO_3 M	poids %	Cu	Ag	As	Se	Te	Ba	Pb
2,8	0,5	65	87	33	89	41	65	23	42
2,8	1,0	62	99	48	88	73	78	09	21
2,8	1,5	65	99	59	88	83	84	11	21
0,0	1,5	19	23	04	18	15	29	16	18
2,3	0,0	52	99	30	74	28	37	00	43

Le nitrate d'ammonium seul à 1,5M n'a pas d'effet considérable sur la lixiviation des boues anodiques RTM. Par contre, son mélange avec H_2SiF_6 permet de dissoudre efficacement Cu, As, Se et Te, dont les taux de dissolution peuvent atteindre respectivement 99%, 88%, 83% et 84%. L'argent, le plomb, et dans une moindre mesure le baryum, sont partiellement dissous.

Lorsque la concentration de H_2SiF_6 est constante, l'augmentation de la concentration de NH_4NO_3 (figure IV-6) permet d'augmenter les taux de dissolution de Cu, Ag, Te et de façon sensible celui de Se. Elle permet par contre de diminuer les taux de dissolution de Ba et de Pb. Cependant, la solubilité de l'arsenic n'est pas modifiée.

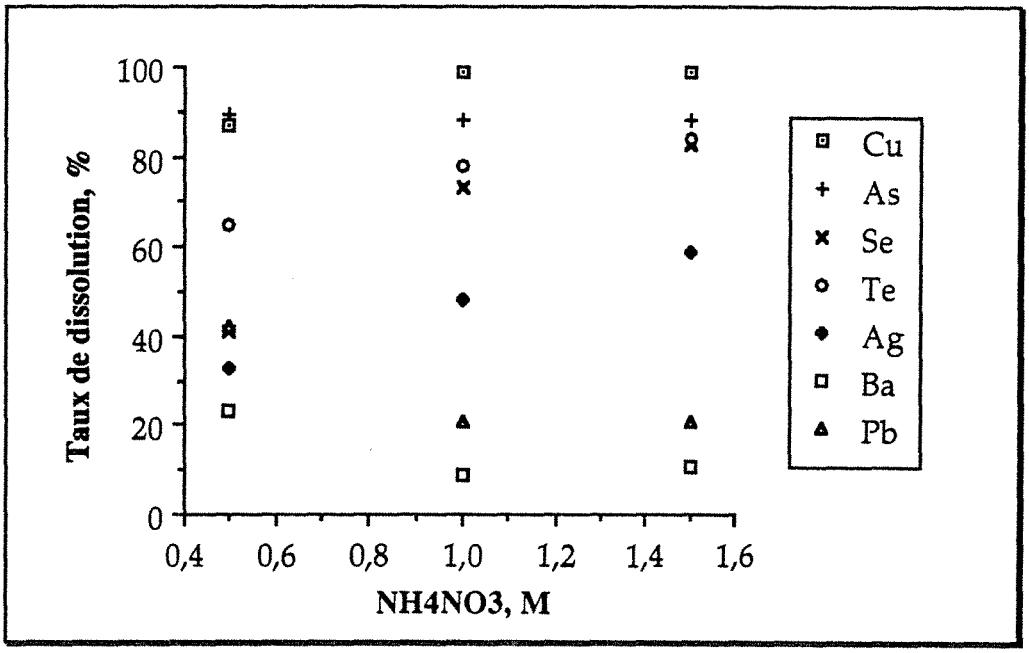


Figure IV-6 : Effet de la concentration de NH_4NO_3 sur la lixiviation des boues RTM par le mélange "H_2SiF_6-NH_4NO_3"; H_2SiF_6 0,8 M; T°amb.; L/S 12/1; Cond 4 heures.

IV. CONCLUSION

Il apparait d'après les diagammes Eh-pH que la lixiviation de certains éléments métalliques peut être conduite en milieu acide, neutre, ou alcalin. Le pH du milieu d'attaque aura alors un rôle important dans la dissolution des éléments contenus dans les boues anodiques. Néanmoins, la lixiviation en milieu acide oxydant semble être la plus efficace pour dissoudre toutes les impuretés chimiques (As, Se, Te, Sb, ...) considérées dans cette étude.

Les acides H_2SiF_6, HCl, H_2SO_4, HNO_3 pris séparément agissent plus ou moins préférentiellement sur le cuivre et l'arsenic. Il est très difficile de prévoir une meilleure sélectivité de la lixiviation de Cu et As, car d'autres éléments sont également solubilisés simultanément, dans des proportions non négligeables. Il s'agit de Pb, Te, Se et Ag dans le cas de l'acide hexafluorosilicique, de Te pour l'acide sulfurique, de Pb et de Te pour l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique. Par ailleurs, l'acide chlorhydrique pourrait mettre en solution l'or sous forme de chlorures aurifères.

On peut d'une part procéder par une lixiviation moyennement sélective du cuivre et de l'arsenic par les milieux H_2SiF_6, HNO_3 et H_2SO_4. D'autre part, on peut obtenir non sélectivement la mise en solution de tous les éléments, notamment Te, Se, Cu et As par le mélange de l'acide hexafluorosilicique avec ces réactifs à des concentrations modérées. Cependant, le mélange le plus efficace est celui de H_2SiF_6-HNO_3 qui permet de dissoudre 99% Cu, 95% Se, 95% Te, 89% Ag et 89% As, quand on utilise une solution composée de H_2SiF_6 1,8M et HNO_3 4,1M.

Deux milieux d'attaque ont donc été retenus pour la suite de l'étude: le milieu sulfurique et le milieu hexafluorosilicique. Le milieu sulfurique, avec ou sans oxydant, pour une lixiviation sélective du cuivre et de l'arsenic, et le milieu hexafluorosilicique seul, également pour une lixiviation sélective de ces deux éléments, ou avec oxydant pour dissoudre la majeure partie des éléments contenues dans les boues anodiques RTM, particulièrement Cu, As, Se, Te et Ag.

CHAPITRE VII

LIXIVIATION EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE

I. INTRODUCTION

La lixiviation en milieu acide sulfurique des boues RTM a été étudiée à pression atmosphérique en réacteur ouvert, et sous pression d'oxygène en autoclave. Les essais ont été menés sur un échantillon de boues anodiques filtrées non séchées, gardé à l'abri de l'air pour éviter l'oxydation.

Les paramètres qui ont fait l'objet de l'étude sont : le niveau d'acidité du milieu, la température, la concentration en solide de la pulpe, le temps de conditionnement, et la pression d'oxygène dans le cas de l'autoclavage.

II. LIXIVIATION EN MILIEU H_2SO_4 À PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

II.1. Détermination des conditions opératoires

II.1.1. Effet du rapport liquide/solide

L'influence de la concentration en solide de la pulpe, donc du rapport liquide/solide (L/S), sur la dissolution des éléments contenus dans les boues RTM, a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes: Température = ambiante; H_2SO_4 = 2 M; Temps de conditionnement = 2 heures; Rapport Liquide/Solide, L/S = 3/1; 4,5/1; 8/1; 11/1; 18/1 et 27/1.

Les résultats obtenus sont présentés figure VII-1. Ils montrent qu'une variation du rapport liquide/solide, dans l'intervalle considéré, n'a pas d'effet notable sur la dissolution du cuivre et de l'arsenic. Cependant, l'augmentation du rapport L/S a tendance à faire passer en solution davantage de sélénium et de tellure, dont les taux de dissolution passent respectivement de 18% et 19% pour L/S = 3/1 à 33% et 36% à partir de L/S = 11/1. Elle permet également de dissoudre une faible quantité d'antimoine qui, toutefois, ne dépasse pas 11%.

La perte en poids de l'échantillon varie de 40% à 48% à mesure que le rapport L/S augmente, et les teneurs du solide résiduel pour L/S = 11/1 sont de 10,5% Se; 6,4% Cu; 5,6% Sb; 2% As et 0,9% Te.

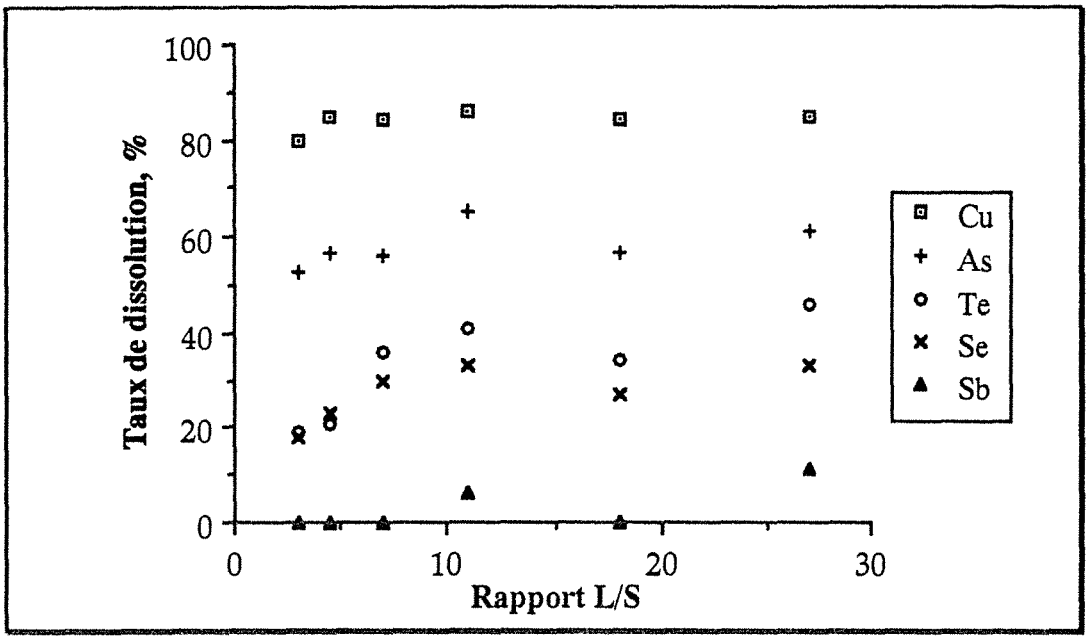


Figure VII-1 : Effet du rapport liquide/solide sur la lixiviation des boues anodiques RTM; H_2SO_4 2M; T° amb.; P. atm.; Cond. 2 heures.

II.1.2. Effet de la température

Les essais ont été menés en faisant varier la température de l'ambiante jusqu'à 100 °C, avec un rapport liquide/solide de 11/1, un temps de conditionnement de 1 heure et une concentration en H_2SO_4 de 2 M.

On déduit des résultats de la figure VII-2, que l'augmentation de la température a un effet très marqué sur la lixiviation du cuivre dont le taux de dissolution passe de 85 % à température ambiante à 97% Cu à 100°C. Cependant, le rendement de lixiviation de l'arsenic reste pratiquement constant à 62 %, alors que celui du tellure augmente légèrement avec la température.

L'élévation de la température a en revanche tendance à abaisser de façon notable la dissolution du sélénium .

La perte en poids de l'échantillon ne varie que très légèrement, de 45% à 47%. Néanmoins, pour une température de 100°C le solide résiduel se trouve appauvri en cuivre (1,5 % Cu) et enrichi en sélenium (14,8 % Se).

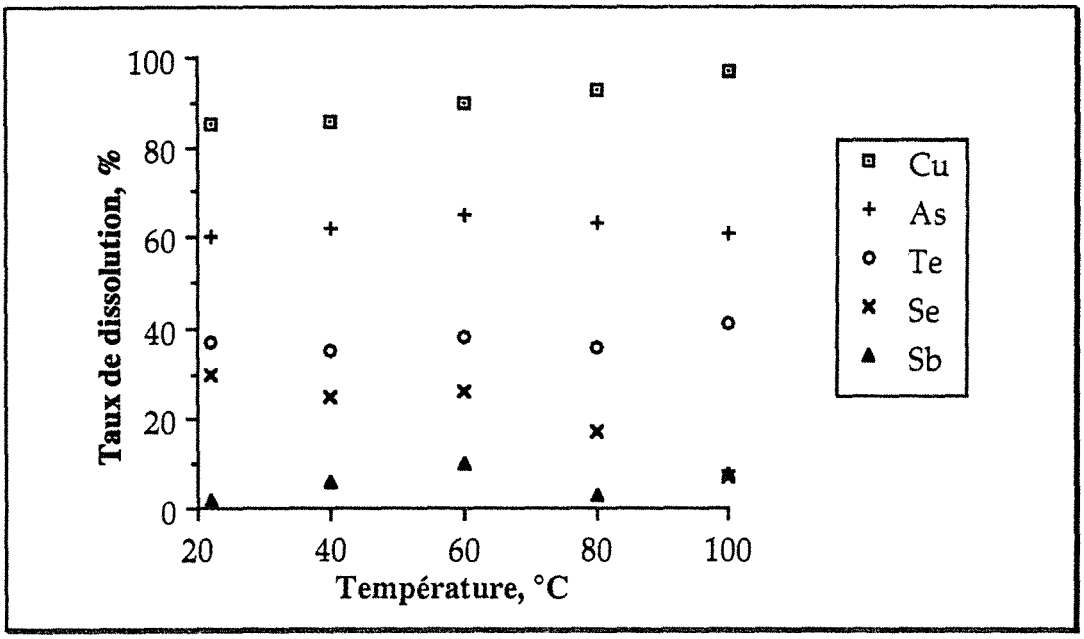


Figure VII-2 : Effet de la température sur la lixiviation des boues RTM (H_2SO_4 2M; L/S 11/1; P. atm.; Cond. 2 heures).

II.1.3. Cinétique de lixiviation

Les résultats de la figure VII-3 sont obtenus à température ambiante, en utilisant une concentration H_2SO_4 2 M et un rapport L/S de 11/1. Ils montrent qu'une variation du temps de conditionnement entre 30 min et 4 heures n'affecte pas les taux de dissolution des éléments suivis. La cinétique de lixiviation est donc rapide. Une durée de 30 minutes est alors suffisante pour dissoudre le maximum des espèces solubles, notamment 86 % Cu; 61 % As; 40 % Te et 30 % Se.

II.1.4. Effet de l'acidité du milieu

L'influence de l'acidité de la solution sulfurique sur la dissolution des éléments contenus dans les boues anodiques RTM a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes; Rapport liquide/solide, L/S = 11/1; Durée de l'attaque : 2 heures; Température: ambiante; Concentration de H_2SO_4 : variable de 0 à 4M.

Les résultats obtenus, figure VII-4, montrent que, de manière générale, la variation de la concentration de H_2SO_4 entre 0,5 et 4 M affecte très peu les taux de dissolution de tous les éléments, qui sont en moyenne de 86% Cu, 64% As, 38% Te, 30% Se et moins de 10% Sb. Ainsi, les teneurs résiduelles du solide sont de l'ordre de 6,8 % Cu; 2,2 % As; 11,8% Se; 1 % Te et 5,7 % Sb. La perte en poids de l'échantillon est d'environ 46%.

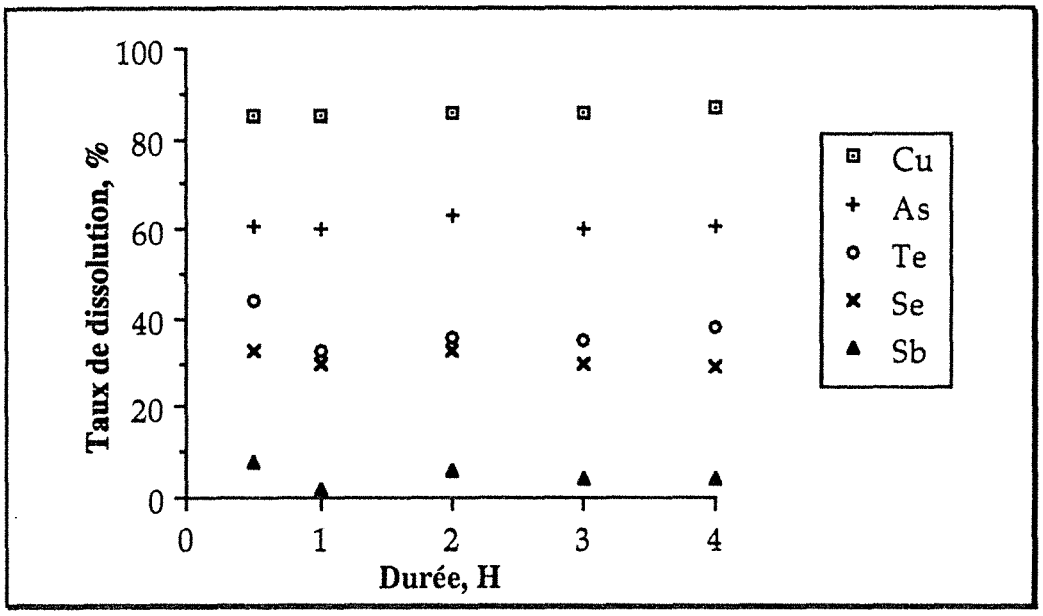


Figure VII-3 : Effet du temps de conditionnement sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SO_4 2M; L/S 11/1; T° amb.; P. atm.).

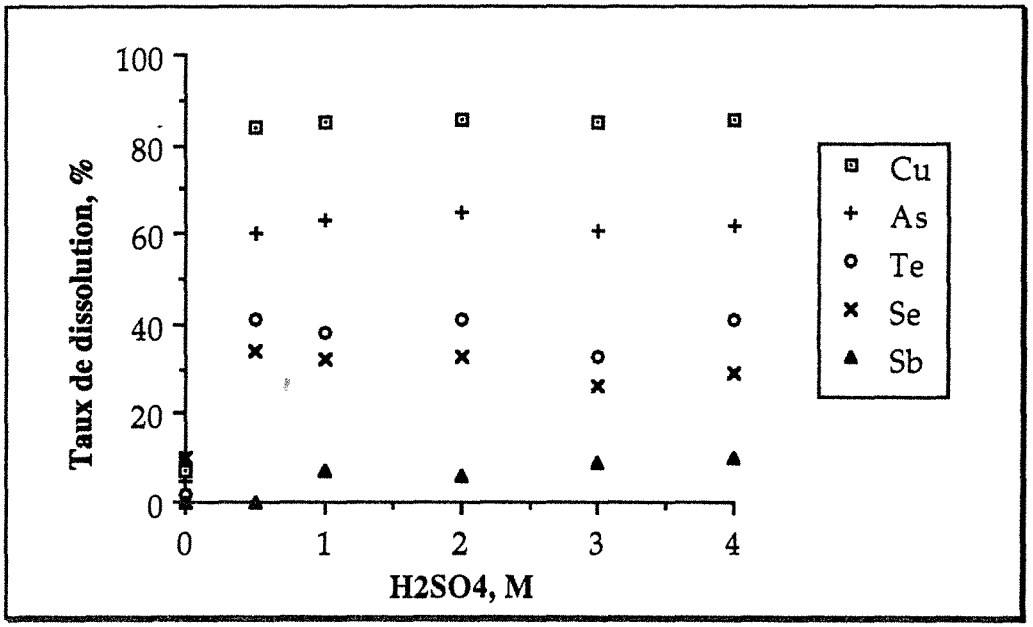


Figure VII-4 : Effet de la concentration de H_2SO_4 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (L/S 11/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 2 heures).

II.1.5. Conclusion

L'examen de l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette phase de l'étude montre que la lixiviation des boues RTM en milieu acide sulfurique peut être effectuée en opérant, pour dissoudre à la fois Cu, As, Te et Se, dans les conditions optimales suivantes, : H_2SO_4 = 0,5 M; rapport liquide/solide, L/S = 11/1; température = 100°C; durée de l'attaque = 30 minutes.

En effet, l'essai réalisé dans ces conditions a donné les résultats consignés dans le tableau VII-1, avec une perte en poids de l'échantillon initial de 47%. On déduit de ce tableau que le résidu solide de lixiviation s'est enrichi en or, en argent, en sélénium et en antimoine. La solution de lixiviation est riche en cuivre.

Tableau VII-1 : Dissolution des éléments contenus dans les boues anodiques RTM (H_2SO_4 0,5M; L/S 11/1; T° 100°C; P. atm.; Cond. 30 min).

Elément	Cu	As	Se	Te	Sb	Ag	Au
Taux de Dissolution, %	86	62	34	66	-	-	-
Teneur du solide résiduel, %	6,5	2,2	10,4	0,5	5,9	12,1	0,5
Teneur solution lixiviation, g/l	19,95	1,85	2,245	0,32	0,02	<0,002	<0,002

II.2. Caractérisation des résidus de lixiviation

Le résidu solide de l'attaque par l'acide sulfurique 0,5 M a été soumis à des caractérisations granulométrique, et minéralogique au MEB et par DRX. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur l'échantillon initial de boues anodiques RTM.

L'analyse granulométrique réalisée sur le résidu de lixiviation par l'acide sulfurique 0,5 M (figure VII-5), a permis de déterminer une taille des grains sensiblement identique à celle de l'échantillon initial, $d_{50} \sim 13$ µm. En effet, le résidu d'attaque présente également une population unimodale de moyenne ~ 12 µm. Toutefois, la distribution granulométrique est plus étalée que celle de l'échantillon initial. La courbe cumulative présente une pente plus faible par rapport à l'échantillon initial.

Le diffractogramme de la figure VII-6 montre que ce résidu est composé principalement de barytine ($BaSO_4$) et de quartz (SiO_2), et de quantités plus faibles d'anglésite ($PbSO_4$) et de Naumannite (Ag_2Se). Par ailleurs, la persistance du bruit de fond laisse supposer que les phases amorphes n'ont pas été toutes dissoutes.

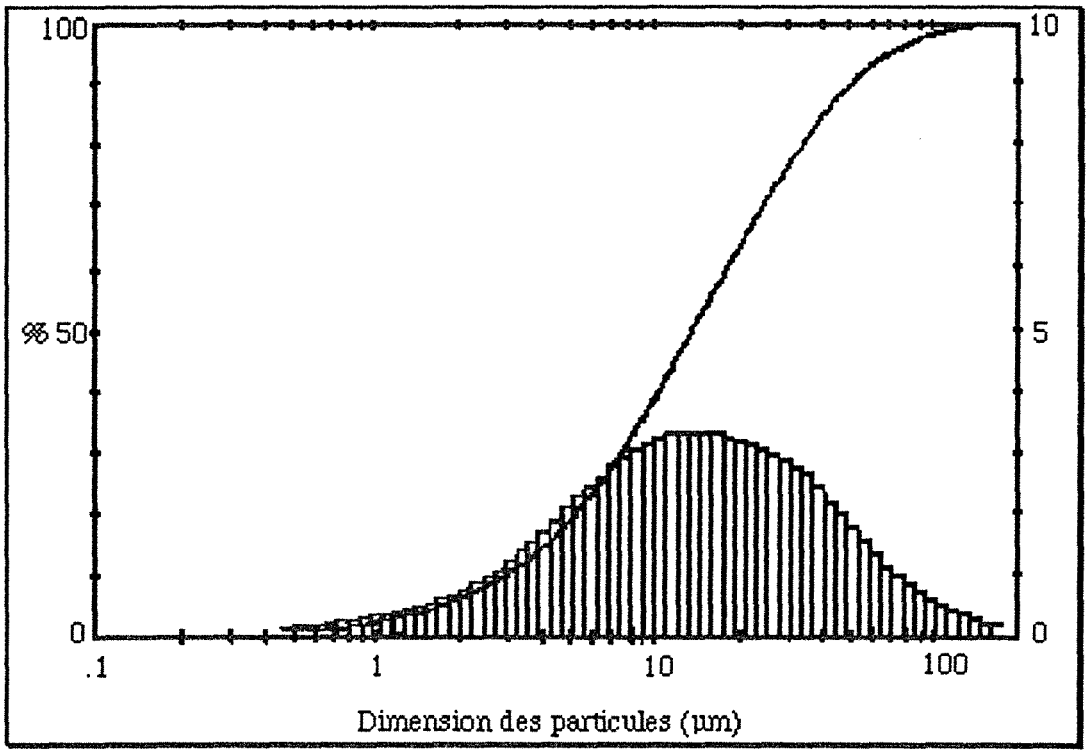


Figure VII-5 : Courbe granulométrique du résidu de lixiviation en milieu H_2SO_4 (H_2SO_4 0,5M; L/S 11/1; T° 100°C; cond. 30 min).

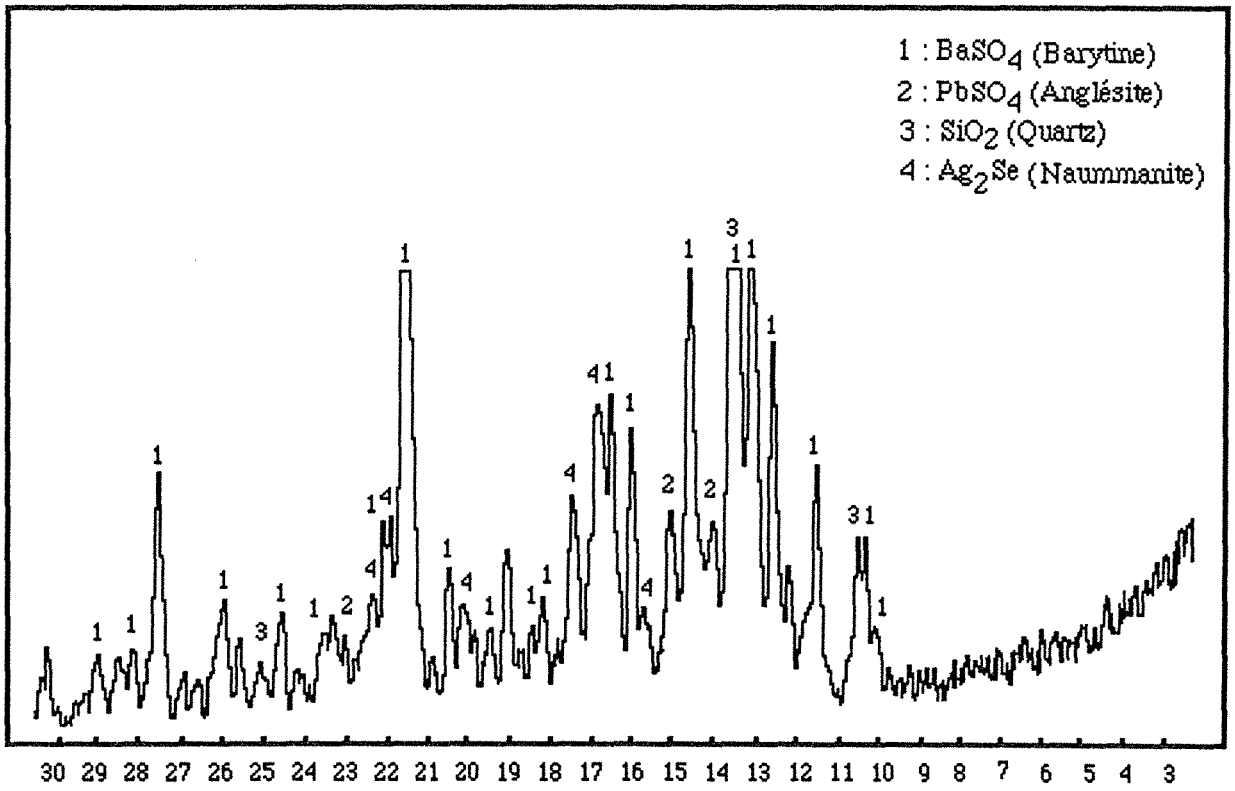


Figure VII-6 : Diffractogramme du résidu de lixiviation en milieu H_2SO_4 (H_2SO_4 0,5M; L/S 11/1; T° 100°C; P. atm.; Cond. 30 minutes).

L'analyse au microscope électronique à balayage a permis d'identifier les phases minérales suivantes: des associations Ag-Se avec des stoechiométries variables et contenant des traces de soufre et de cuivre (planche IV, 4), $PbSO_4$ (planche IV, 3), $BaSO_4$ (planche IV, 2), et SnO_2 (planche IV, 1).

Il apparaît donc de ces résultats, et compte tenu de l'analyse chimique du résidu, que les principales phases minérales qui ont été affectées par la lixiviation en milieu sulfurique dilué, à pression atmosphérique, sont $CuSO_4$, Cu_7Te_5, Cu_2S et certaines phases arsénifères, ainsi qu'une phase sélénifère qui serait probablement Cu_2Se ou CuSe.

II.3. Mécanismes réactionnels

La caractérisation des échantillons solides avant et après attaque par l'acide sulfurique et des solutions de lixiviation permet d'établir les mécanismes probables de dissolution des phases minérales. Les éléments concernés sont surtout le cuivre et l'arsenic.

Les réactions chimiques qui peuvent avoir lieu lors de la lixiviation par l'acide sulfurique sont:

$$CuSO_{4(s)} + nH_2O = CuSO_{4\,(aq)} \quad (2)$$

$$CuO_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} = CuSO_{4(aq)} + H_2O \quad (3)$$

$$Cu_2S_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} + 1/2\ O_{2(g)} = CuS + CuSO_{4(aq)} + H_2O \quad (4)$$

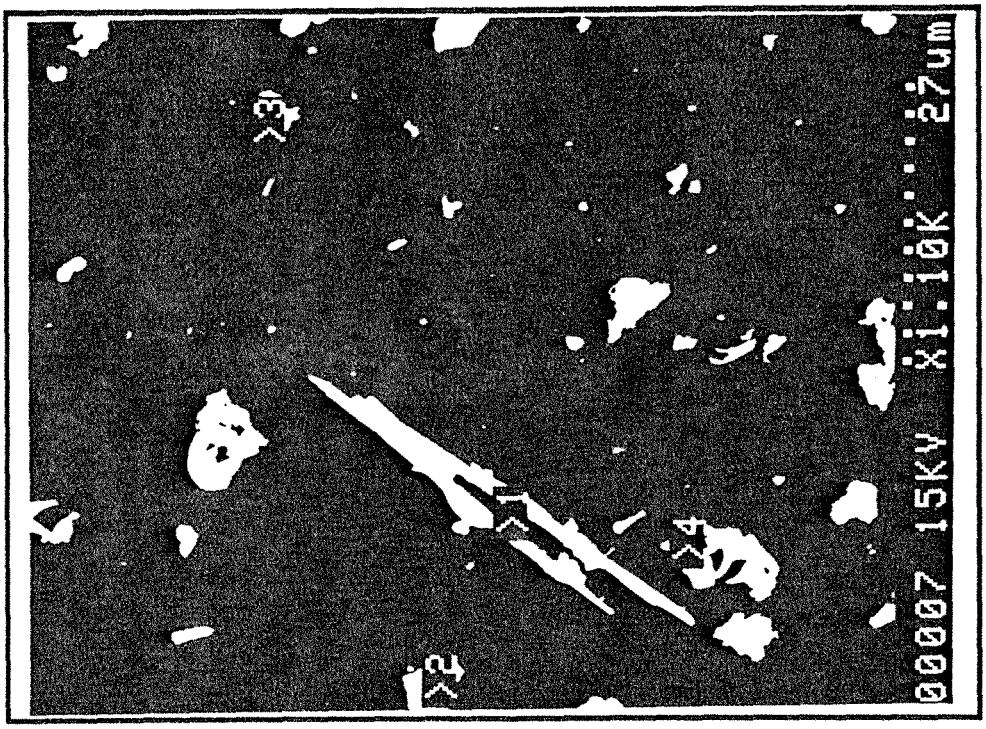
$$CuS_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} + 1/2\ O_{2(g)} = CuSO_{4(aq)} + S^0 + H_2O \quad (5)$$

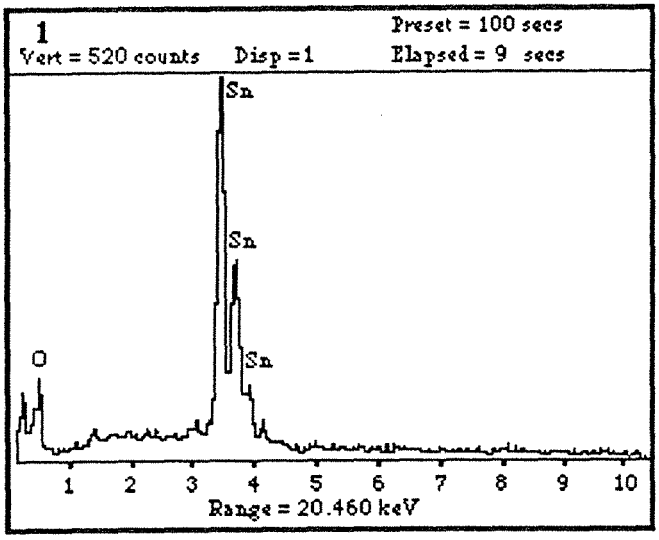
$$As_2O_{3(s)} + 2H_2SO_{4(aq)} = As2O3.2SO3_{(aq)} + 2H_2O \quad (6)$$

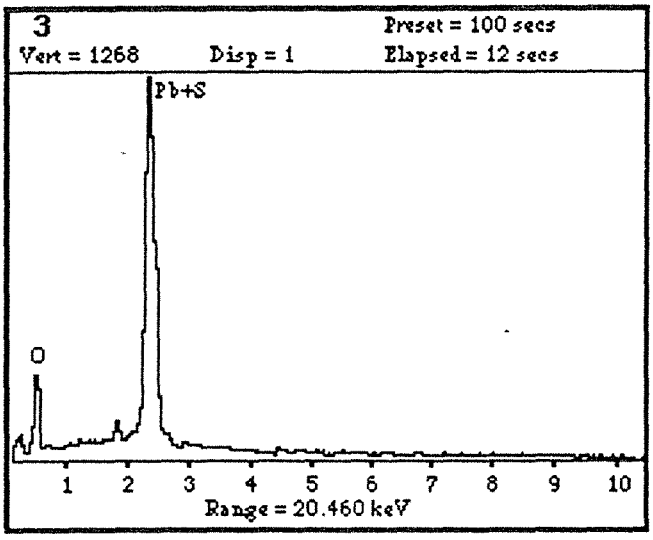
$$Cu_2Te_{(s)} + 2H_2SO_4 + 2{,}5O_2 = 2CuSO_{4(aq)} + H_2TeO_{4(aq)} + H_2O \quad (7)$$

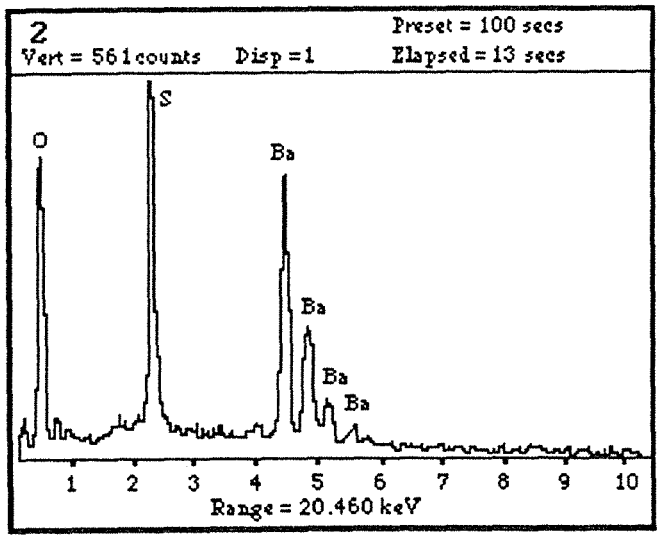
Les réactions 4, 5, 6 et 7 sont données respectivement par Arsdal (1953), Weiss (1985), "Encyclopedia of chemical reactions" (1945) et Hoffmann (1989).

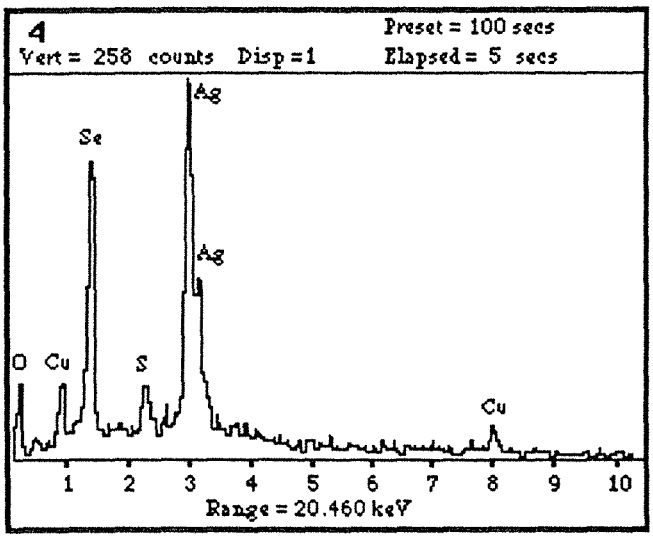
Planche IV


3
2
4
00007 15KV X1,10K 2.7um


1
Vert = 520 counts
Disp = 1
Preset = 100 secs
Elapsed = 9 secs
Sn
Sn
Sn
O
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Range = 20.460 keV


3
Vert = 1268
Disp = 1
Preset = 100 secs
Elapsed = 12 secs
Pb+S
O
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Range = 20.460 keV


2
Vert = 561 counts
Disp = 1
Preset = 100 secs
Elapsed = 13 secs
S
O
Ba
Ba
Ba
Ba
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Range = 20.460 keV


4
Vert = 258 counts
Disp = 1
Preset = 100 secs
Elapsed = 5 secs
Ag
Se
Ag
O
Cu
S
Cu
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Range = 20.460 keV

II.4. Conclusion

La lixiviation des boues anodiques RTM, en milieu sulfurique H_2SO_4 à pression atmosphérique, pour un rapport liquide-solide de 11/1, une température de 100°C et une durée d'attaque de 30 minutes, permet de dissoudre le cuivre, l'arsenic et le tellure. L'antimoine, l'or, l'argent et la majeure partie du sélénium restent dans le résidu d'attaque. Le produit final représente environ 53% du produit initial et se compose de 6,5% Cu, 10,4% Se; 2,2% As; 5,9% Sb; 0,5% Te; 12,1% Ag et 0,5% Au. Ce résidu se trouve donc enrichi en or et en argent dans des rapports respectivement de l'ordre de 1,7 et 1,5. Les contenus en sélénium et antimoine ont également augmenté respectivement dans un rapport de 1,3 et 1,8. Les teneurs de l'arsenic et du tellure ainsi que le cuivre ont par contre baissé dans des rapports respectifs de 1,3; 1,8 et 3,7.

Le résidu d'attaque par l'acide sulfurique 0,5M est constitué essentiellement des phases minérales suivantes: $BaSO_4$, $PbSO_4$, SnO_2, SiO_2 et Ag_2Se. Par comparaison avec l'échantillon initial, on peut déduire que les phases minérales qui ont été dissoutes lors de la lixiviation sont : Cu_7Te_5,$CuSO_4$, CuO, Cu_2S et As_2O_3.

Les taux de dissolution de Cu, As et Te n'atteignant pas 100%, certaines phases porteuses de ces éléments telles que $AgAsSe_2$, Ag_2Te, AgCuSe n'ont donc pas été dissociées dans ces conditions de lixiviation. La dissolution de ces phases minérales nécessiterait l'addition d'un oxydant à l'action de l'acide sulfurique.

III. LIXIVIATION EN MILIEU SULFURIQUE SOUS PRESSION D'OXYGÈNE

Le traitement des boues anodiques RTM par l'acide sulfurique sous pression atmosphérique a permis de montrer que le cuivre, l'arsenic, le tellure, et une faible partie du sélénium, peuvent être dissous de façon assez sélective par rapport aux autres éléments. Cependant, leurs taux de dissolution sont peu satisfaisants, ne dépassant pas 85% pour Cu, 65% pour As et 66 % pour Te, car certaines phases minérales contenant ces éléments ne sont pas affectées dans des conditions faiblement oxydantes du milieu d'attaque.

Il faut donc augmenter le caractère oxydant du milieu sulfurique et, pour ce faire, l'étude s'est poursuivie en opérant sous pression d'oxygène dans un autoclave.

III.1. Détermination des conditions opératoires

III.1.1. Influence de la température

L'action de la température, de l'ambiante à 100 °C, sur la lixiviation des boues RTM en milieu sulfurique sous pression d'oxygène, a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes: rapport liquide/solide = 22/1; concentration H_2SO_4 = 2,2 M (20 % en poids); durée de l'attaque = 2 heures; Po_2 = 2 bar.

Les résultats obtenus, figure VII-7, montrent que les taux de dissolution de Cu, As et Te augmentent avec la température, pour atteintre à 100 °C, 99% Cu, 92% As et 52% Te. Cependant, la solubilité de l'antimoine est faible entre l'ambiante et 60 °C, puis chute entre 60 et 100 °C, alors que dans ces conditions les phases sélénifères ne semblent pas être solubles.

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus en milieu sulfurique à pression atmosphérique, on constate que la sélectivité de la lixiviation du cuivre et de l'arsenic s'est légèrement améliorée en opérant en milieu H_2SO_4 2M, à 100 °C et sous une pression d'oxygène de 2 bar.

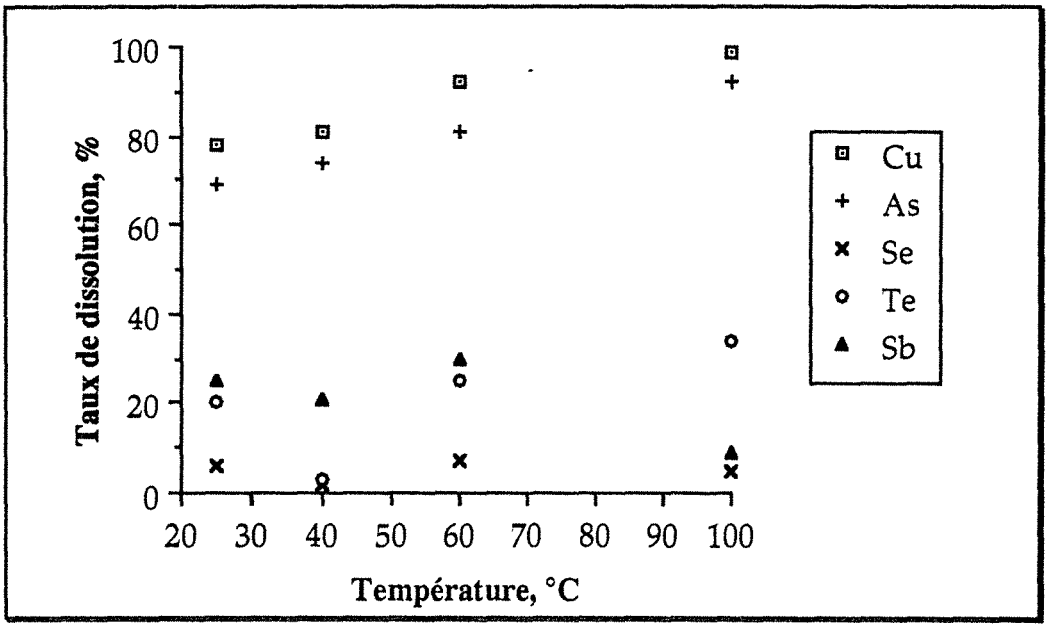


Figure VII-7 : Effet de la température sur la lixivation par autoclavage sous pression d'oxygène des boues anodiques RTM; H_2SO_4 2,2M; Po_2 2 bar; L/S 22/1; Cond. 2 heures.

III.1.2. Effet de la concentration de l'acide sulfurique

Lorsque la concentration en acide sulfurique varie de 0,5 à 5 M H_2SO_4, les résultats obtenus (figure VII-8), pour une pression d'oxygène de 5 bar, une température de 100 °C, un rapport liquide solide de 22/1 et un temps de conditionnement de 2 heures, laissent apparaître que:

- le taux de dissolution du cuivre reste maximal à 99 %,

- le taux de dissolution de l'arsenic augmente avec l'acidité du milieu jusqu'à 2,2 M H_2SO_4, puis se stabilise à 95 %,

- la solubilité de l'antimoine augmente mais ne dépasse pas 38 % pour H_2SO_4 5 M,

- le sélénium est mis en solution, probablement sous l'effet de la pression d'oxygène qui est passée de 2 à 5 bar, mais son taux de dissolution reste quasiment constant à 30 %.

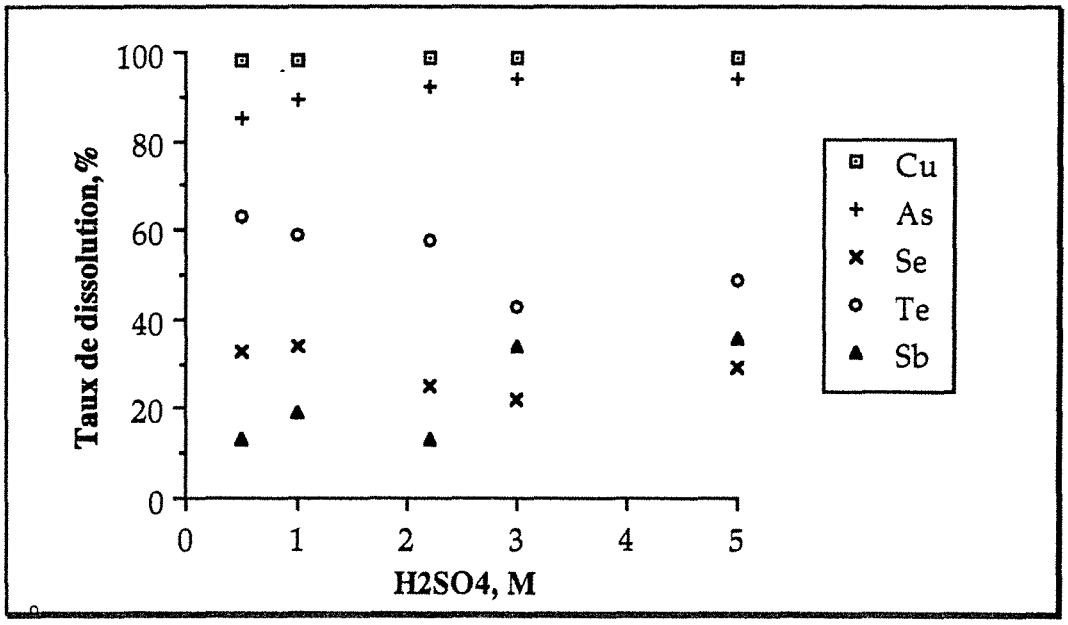


Figure VII-8 : Effet de la concentration en H_2SO_4 sur la lixiviation par autoclavage des boues anodiques RTM (L/S = 22/1; T°100 °C; Po_2 5 bar; Cond. 2 heures).

III.1.3. Effet du temps de conditionnement

La cinétique de lixiviation des boues RTM a été étudiée en faisant varier le temps de conditionnement entre 1 et 4 heures et en fixant la pression d'oxygène à 5 bar, la température à 100°C, le rapport L/S à 22/1 et la concentration H_2SO_4 à 2,2 M.

On déduit, figure VII-9, que les taux de dissolution de Cu, As, Te et Se restent constants, respectivement à 99%, 92%, 60% et 30%. Quant à l'antimoine, son taux de dissolution diminue à mesure que la durée de la lixiviation se prolonge et se stabilise à 10 % à partir de 3 heures.

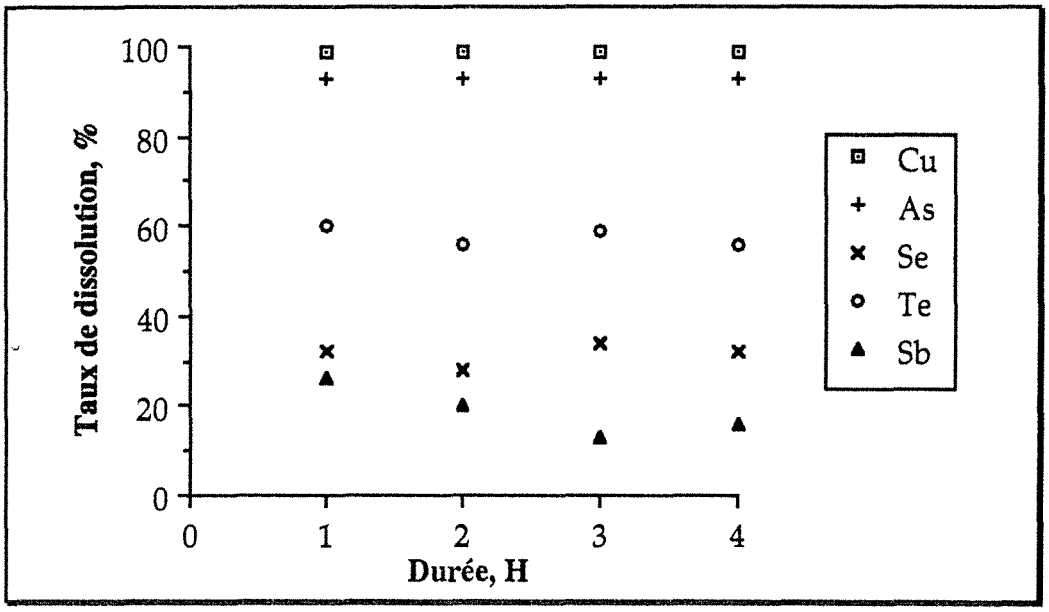


Figure VII-9 : Cinétique de lixiviation, par autoclavage sous pression d'oxygène, des boues anodiques RTM (H_2SO_4 2,2M; L/S 22/1; T° 100 °C; Po_2 5 bar).

III.1.4. Effet du rapport liquide/solide

Les essais ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires de pression d'oxygène, de température et d'acidité du milieu que pour l'étude de la cinétique de dissolution. Le temps de conditionnement est fixé à 2 heures, en faisant varier le rapport L/S entre 3/1 et 22/1. Les résultats obtenus sont donnés figure VII-10. Ils montrent que lorsque L/S augmente:

- Le taux de dissolution du cuivre n'est pas affecté et reste maximal à 99 %. Toutefois, il y a formation de cristaux bleus de sulfate de cuivre, en quantité d'autant plus importante que L/S est faible, dans la pulpe pendant l'autoclavage, mais ils sont éliminés du résidu au cours du lavage car ils sont parfaitement solubles, et dans les solutions de

lixiviation quelques heures après la séparation liquide-solide et refroidissement de ces solutions. Pour éviter la formation de ces cristaux pendant la lixiviation il faut alors utiliser des rapports L/S élevés, supérieurs à 9/1.

- les taux de dissolution des autres éléments augmentent, atteignant 90% As, 60% Te et 30% Se à partir de L/S =12/1, et 20 % Sb à partir de L/S = 18.

Il en résulte donc que la sélectivité est moins bonne pour des valeurs de rapport Liquide/Solide supérieures à 12/1.

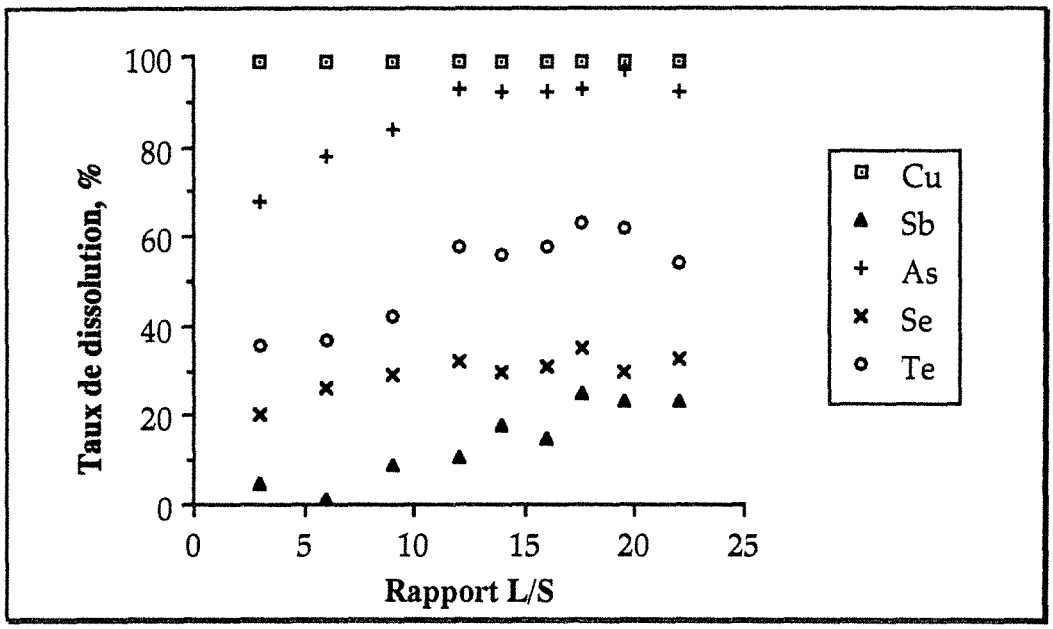


Figure VII-10 : Effet du rapport L/S sur la lixiviation, par autoclavage sous pression d'oxygène, des boues anodiques RTM (H_2SO_4 2,2M; T° 100°C; Po_2 5 bar; Cond. 2 heures).

III.1.5. Effet de la pression d'oxygène

Le domaine des pressions d'oxygène étudié s'étend de 0 à 5 bar. Les autres paramètres ont été fixés à: température =100 °C; L/S = 22/1; temps de conditionnement = 2 heures et H_2SO_4 = 2,2M.

Les résultats de cette série d'essais, figure VII-11, permettent de déduire qu'une variation de la pression d'oxygène jusqu'à 5 bar n'a pas d'effet notable sur la dissolution de Sb et Cu. Toutefois, un minimum de 0,5 bar de pression d'oxygène est nécessaire pour atteindre le palier de dissolution de As (92%). Le sélénium et le tellure atteignent leurs paliers respectifs de 52% et 30% à partir de 1 bar.

Remarque: Ces résultats succèdent à ceux obtenus en travaillant sur des boues fraiches, qui avaient montré qu'une pression d'oxygène de 2 à 5 bar permet d'abaisser les taux de dissolution de Se et de Te. Cependant, avec le vieillissement des échantillons, leur comportement dans les mêmes conditions opératoires a complètement changé. Ainsi, si les taux de dissolution du cuivre et de l'arsenic et parfois de l'antimoine sont restés inchangés, ceux du sélénium et du tellure sont plus élevés. En outre, les essais sur les boues vieillies en utilisant un rapport L/S plus faible et une pression d'oxygène de 0,5 bar donne les mêmes taux de dissolution de Cu, As, Te et Sb que la pression 5 bar.

Ces constatations permettent de déduire alors que les boues anodiques RTM, comme toutes les boues, évoluent dans le temps en s'oxydant et deviennent plus facilement lixiviables. l'évolution concerne dans ce cas les phases minérales contenant surtout Se et Te.

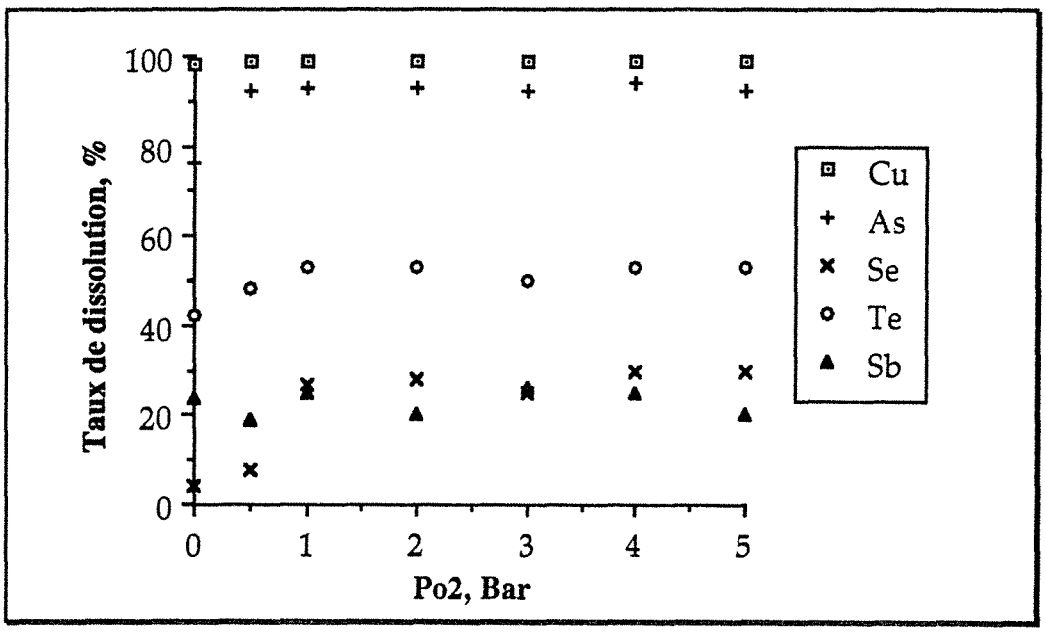


Figure VII-11 : Effet de la pression d'oxygène sur la lixiviation par autoclavage des boues anodiques RTM; H_2SO_4 = 2,2M; L/S 22/1; T° 100 °C; Cond. 2 heures).

III.1.6. Conclusion

Au terme de cette étude sur l'autoclavage des boues anodiques RTM, en milieu sulfurique sous pression d'oxygène, on peut conclure que les conditions favorables à une lixiviation sélective du cuivre et de l'arsenic sont les suivantes:

- Température: ~100 °C,

- Pression d'oxygène: $\geq$ 0,5 bar (fonction du vieillissement des boues),

- Concentration d'acide sulfurique: H_2SO_4 2,2 M (20% en poids),

- Temps de conditionnement: 2 heures,

- Rapport liquide/solide: 12/1.

L'essai réalisé dans ces conditions a permis la mise en solution de la quasi totalité du cuivre et d'environ 92% d'arsenic, 53% de tellure, 31% de sélénium et 21% d'antimoine. La dissolution des métaux précieux (or et argent) est pratiquement nulle. Le solide résiduel représente environ 50% du poids initial de l'échantillon et titre 0,3 % Cu; 13,5 % Ag; 0,5 % Au; 0,9% As; 11,5 % Se; 0,6% Te et 5,1 % Sb. Il s'est donc enrichi en métaux précieux dans un rapport de 1,3 pour Au et 1,6 pour Ag, mais également en sélénium et antimoine.

Remarque *: dans les solutions de lixiviation par autoclavage qui ont vieillie (plus de 4 semaines après l'essai d'autoclavage), on a observé la formation d'un précipité rouge. La quantité de ce précipité est plus importante dans les solutions issues de tests utilisant des rapports L/S faibles. L'analyse au MEB, figure VII-12, a montré qu'il s'agit du sélénium élémentaire.*

III.2. Caractérisation du résidu d'autoclavage

L'étude minéralogique du résidu d'autoclavage des boues RTM obtenu lors de la lixiviation dans les conditions optimales a donné les résultats ci-après :

L'analyse granulométrique du résidu d'autoclavage des boues anodiques RTM, figure VII-13, a montré l'existence d'une seule population de grains, se groupant autours d'une moyenne de 8 µm, nettement inférieure à celle de l'échantillon avant attaque qui est de l'ordre de 13 µm. Le d_{50} est également de 8 µm. Il y a eu réduction des fractions supérieures à 10 µm et augmentation des fractions inférieures à cette dimension. Ceci laisse supposer que les phases minérales contenant le cuivre et l'arsenic sont plutôt concentrées dans les fractions de taille supérieure à 10 µm.

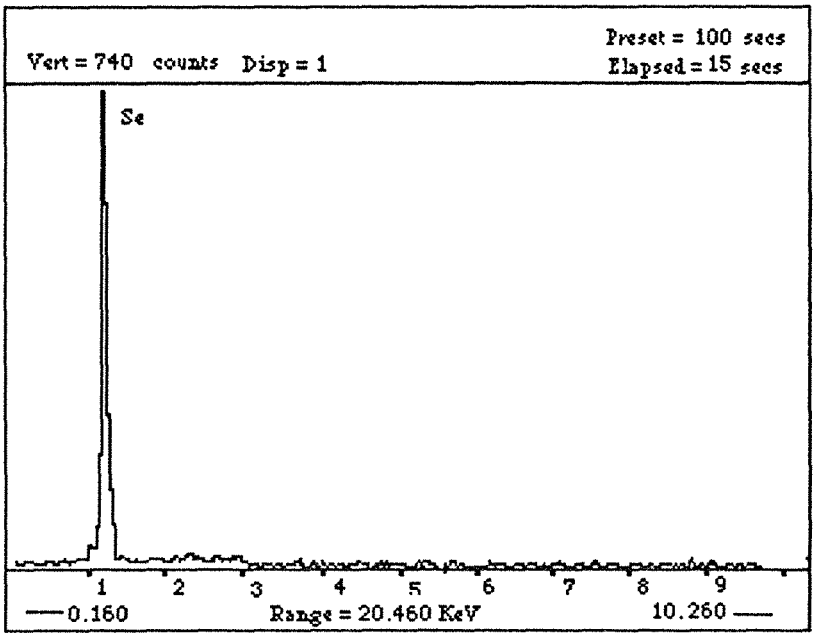


Figure VII-12 : Spectre MEB du précipité de sélénium formé dans les solutions de lixiviation par autoclavagesous pression d'oxygène, des boues RTM.

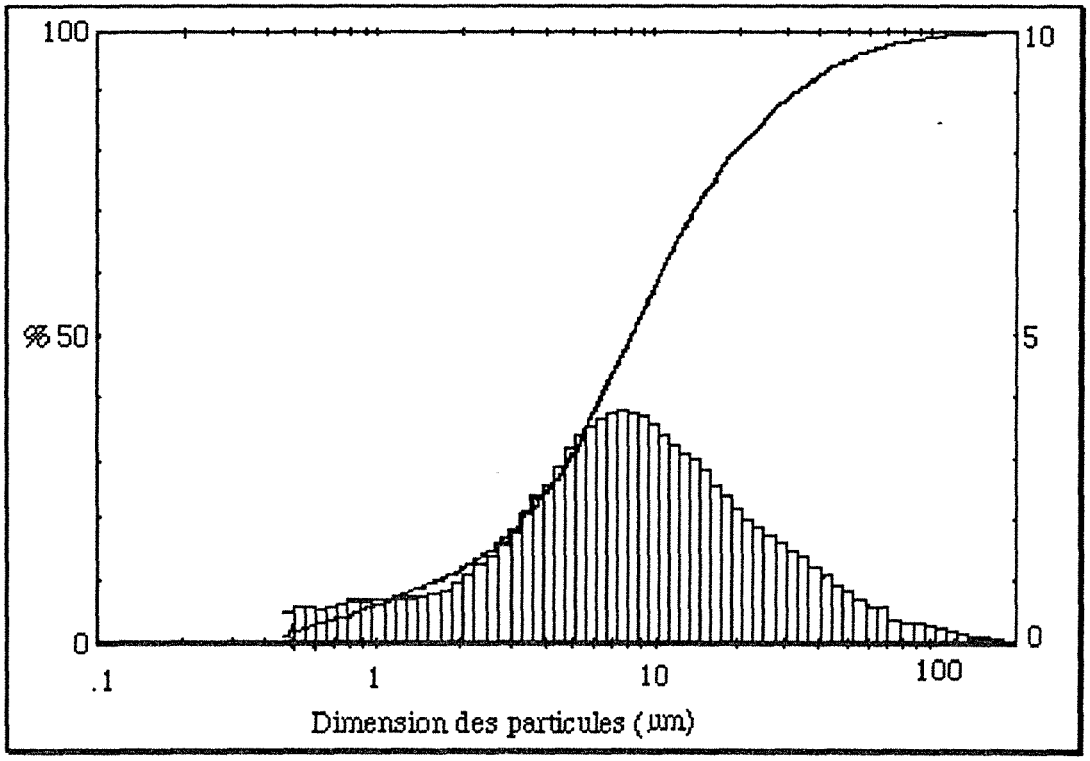


Figure VII-13 : Courbe granulométrique du résidu d'autoclavage sous pression d'oxygène des boues anodiques RTM en milieu H_2SO_4 (H_2SO_4 2,2M; L/S 22/1; T° 100°C; Po_2 0,5 bar; Cond. 2 heures).

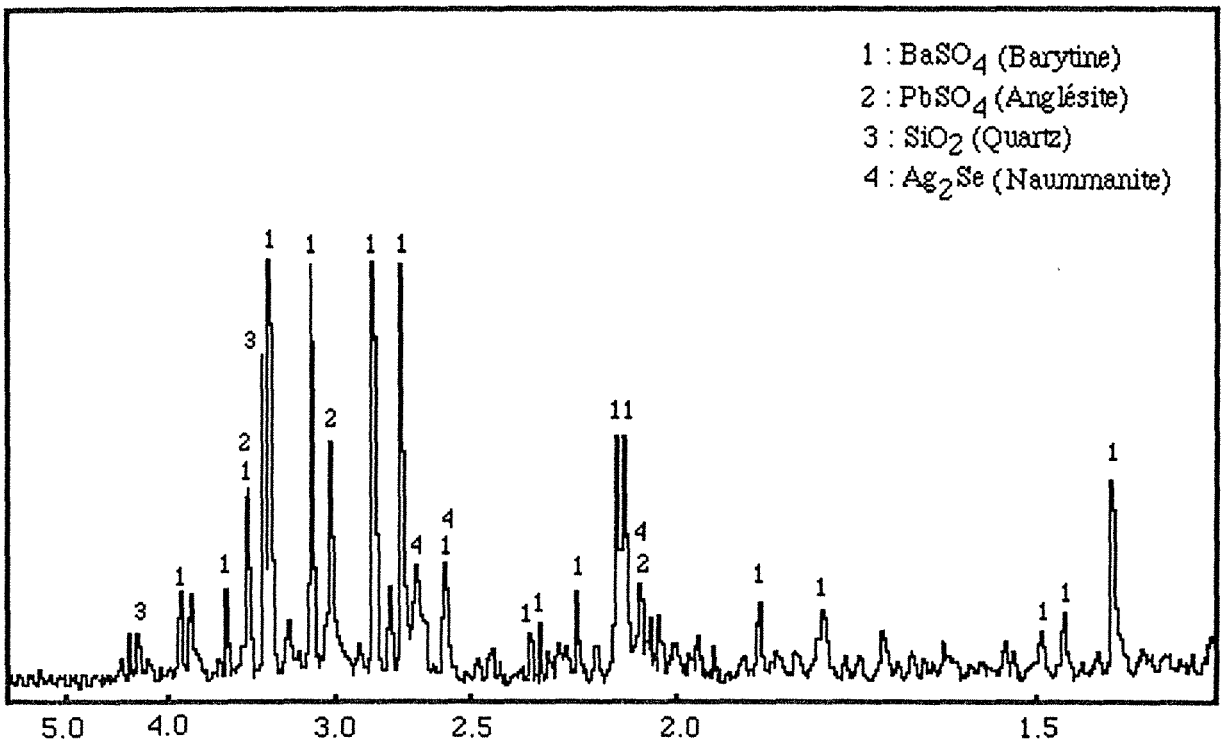


Figure VII-14 : Diffractogramme du résidu d'autoclavage sous pression d'oxygène, des boues anodiques RTM; H_2SO_4 2,2M; L/S 12/1; T° 100 °C; Po_2 0,5 bars; Cond. 2 heures.

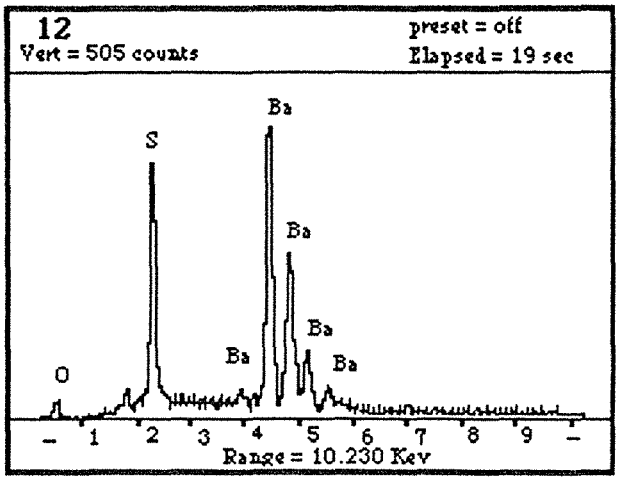
L'analyse par Diffraction des Rayons X, figure VII-14, montre surtout la présence de la barytine ($BaSO_4$) et de l'anglésite ($PbSO_4$). D'autres phases sont également identifiées en quantités relativement moyennes, voire faibles, comme : Ag_2Se et SiO_2.

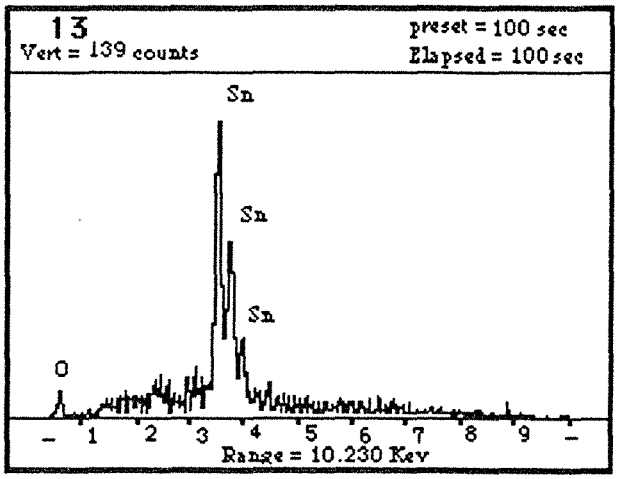
L'observation au MEB, a permis d'identifier $BaSO_4$ (planche V-12), SnO_2 (planche V-13), $PbSO_4$ (planche V-15), et des phases mixtes de Ag-Se qui peuvent contenir du soufre et/ou du tellure (planche V-14). Le calcul des formules structurales à partir de l'analyse chimique faite sur deux grains permet de supposer l'existance de Ag_7Se_3STe et $Ag_4Se_{0,6}S_{1,4}$.

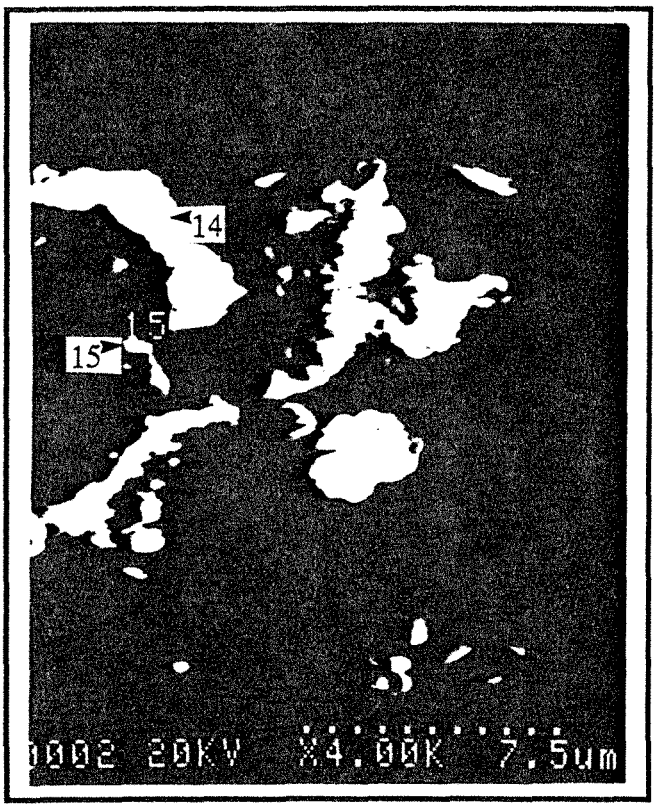
Les principales phases qui ont réagi lors de la lixiviation en milieu sulfurique sous pression d'oxygène sont surtout celles contenant du cuivre et de l'arsenic, ainsi que certaines phases de tellure, de sélénium et d'antimoine.

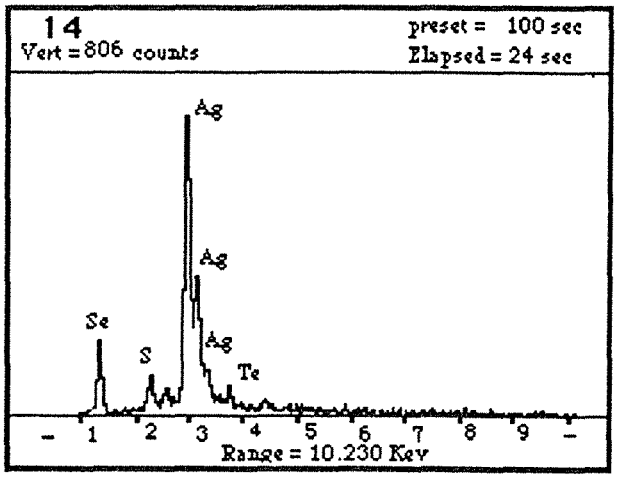
Planche V

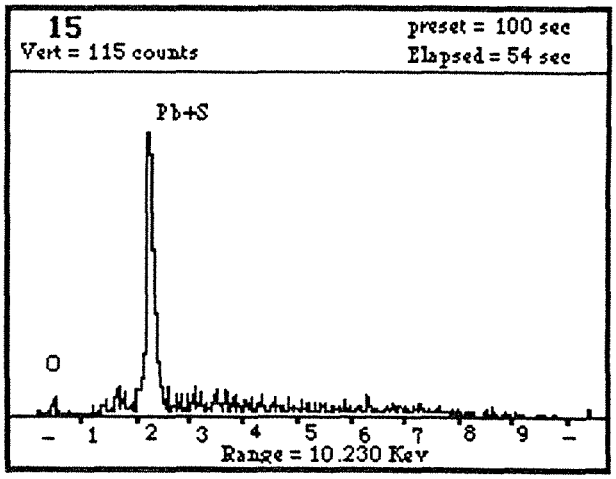

12
13
0003 20KV X1.70K 17.6um


12
Vert = 505 counts
preset = off
Elapsed = 19 sec
S
Ba
Ba
Ba
Ba
Ba
O
1 2 3 4 5 6 7 8 9
Range = 10.230 Kev


13
Vert = 139 counts
preset = 100 sec
Elapsed = 100 sec
Sn
Sn
Sn
O
1 2 3 4 5 6 7 8 9
Range = 10.230 Kev


14
15
0002 20KV X4.00K 7.5um


14
Vert = 806 counts
preset = 100 sec
Elapsed = 24 sec
Ag
Ag
Ag
Se
S
Te
1 2 3 4 5 6 7 8 9
Range = 10.230 Kev


15
Vert = 115 counts
preset = 100 sec
Elapsed = 54 sec
Pb+S
O
1 2 3 4 5 6 7 8 9
Range = 10.230 Kev

III.3. Mécanismes réactionnels de l'autoclavage sous pression d'oxygène

D'après les taux de dissolution des éléments, les réactions qui ont lieu lors de l'autoclavage mettent en jeu les phases suivantes; $CuSO_4$, CuO, Cu_2S, AgCuSe, $AgAsSe_2$ et Cu_7Te_5.

Le cuivre, l'arsenic, le tellure et le sélénium, se trouveraient en solution sous leurs degrés d'oxydation Cu^{2+}, Te^{6+}, As^{5+} et Se^{4+}. Les réactions probables mises en jeu sont les suivantes: Jennings (1968) pour les réactions 8, 9, 10 et 11; Hoffmann (1989) pour les réactions 12 et 13; Encyclopedia of chemical reactions (1946) pour la réaction 14.

$$Cu_{(s)} + H_2SO_4 + 1/2\ O_2 = CuSO_{4(aq)} + H_2O \quad (8)$$

$$Cu_2Te_{(s)} + 2H_2SO_4 + 5/2\ O_2 + H_2O = 2CuSO_{4(aq)} + Te(OH)6_{(aq)} \quad (9)$$

$$2\ CuAgSe_{(s)} + 2H_2SO_4 + O_2 = 2CuSO_{4(aq)} + Ag_2Se_{(s)} + Se_{(s)} + 2H_2O \quad (10)$$

$$Se_{(s)} + 2Te(OH)6_{(aq)} + 2H^+ = H_2SeO_3\ (aq) + 2TeO(OH)^+_{(aq)} + 5H_2O \quad (11)$$

$$Cu_2Te_{(s)} + 2H_2SO_4 + 2\ O_2 = 2CuSO_{4(aq)} + H_2TeO_{3(aq)} + H_2O \quad (12)$$

$$H_2TeO_3\ (aq) + 1/2\ O_2 = H_2TeO_{4(aq)} \quad (13)$$

$$As_2O_{3(s)} + 2\ H_2SO_4 = As_2O_3.2SO_3 + 2H_2O \quad (14)$$

$$As_2O_{3(s)} + H_2SO_4 + 0{,}5\ O_{2(g)} + 2H_2O = 2H_3AsO_{4(aq)} + SO_{2(g)} \quad (15)$$

$$2AgAsSe_{2(s)} + 2H_2SO_4 + 5/2O_2 = Ag_2Se_{(s)} + H_2SeO_3 + As_2O_3.2SO_3 + H_2O \quad (16)$$

$$2AgAsSe_{2(s)} + 2\ H_2SO_4 + 2H_2O + O_2 = Ag_2Se_{(s)} + H_2SeO_3 + 2H_3AsO_{4(aq)} + 2SO_{2(g)} \quad (17)$$

III.4. Conclusion

Les résultats obtenus montrent qu'il est possible, par autoclavage sous faible pression d'oxygène en milieu sulfurique, de séparer essentiellement le cuivre qui constitue l'élément majeur, et l'arsenic, sans pour autant affecter les métaux précieux. On aura ainsi réduit, de moitié, la masse des boues anodiques tout en les enrichissant en métaux précieux.

Ceci augmentera leur valeur marchande et leur traitement ultérieur est facilité.

La composition du résidu d'autoclavage est donc de 0,3% Cu; 13,5% Ag; 0,5% Au; 0,9% As; 11,5% Se; 0,6% Te et 5,3% Sb. Ce résidu d'autoclage se trouve enrichi en Au, Ag, Se et Sb, et appauvri en Cu, As et Te, par rapport à l'échantillon initial qui titre 23,8% Cu; 8,3% Ag; 0,3% Au; 2,9% As; 8% Se; 0,9% Te et 3,2% Sb.

Les phases minérales essentiellement affectées par l'autoclavage sous pression d'oxygène sont: $CuSO_4$, AgCuSe, Cu_2S, CuO, As_2O_3, $AgAsSe_2$ et Cu_7Te_5.

IV. CONCLUSION SUR LA LIXIVIATION EN MILIEU H_2SO_4

La lixiviation des boues anodiques RTM, en milieu sulfurique H_2SO_4 est possible pour la récupération du cuivre et l'élimination de l'arsenic ainsi qu'une partie du tellure, du sélénium et de l'antimoine. L'ordre de dissolution de ces éléments, pour une température de 100 °C est le suivant : Cu > As > Te > Se > Sb.

En milieu sulfurique dilué, à pression atmosphérique, le résidu final de lixiviation représente environ 53% du produit initial et se compose de 6,5% Cu, 10,4% Se; 2,2% As; 5,9% Sb; 0,5% Te; 12,1% Ag et 0,5% Au. Il se trouve donc enrichi en or et en argent dans des rapports respectivement de l'ordre de 1,6 et 1,4. Les teneurs en sélénium et antimoine ont également augmentée, respectivement dans un rapport de 1,3 et 1,8. Cependant, les taux de dissolution de Cu, As, Te et Se n'atteignant pas 100%, certaines phases porteuses de ces éléments telles que $AgAsSe_2$, Ag_2Te, AgCuSe n'ont donc pas été dissociées dans ces conditions de lixiviation. La dissolution de ces phases minérales nécessiterait l'addition au milieu acide sulfurique d'un agent oxydant.

En effet, l'autoclavage des boues anodiques RTM sous pression d'oxygène améliore la dissolution du cuivre (99% au lieu de 86%), de l'arsenic (92% contre 62%) et de l'antimoine (environ 20%); celle des autres éléments restant quasiment constante. Ainsi, le résidu de lixiviation, qui constitue environ 50 % du solide initial, titre 0,3% Cu; 13,5% Ag; 0,5% Au; 0,9% As; 11,5% Se; 0,6% Te et 5,3% Sb. Il est donc plus riche, que l'échantillon initial, en Au, Ag, mais aussi en Se et Sb.

CHAPITRE VIII

LIXIVIATION PAR LE MILIEU HEXAFLUOROSILICIQUE

I. INTRODUCTION

Les tests d'orientation effectués sur les boues anodiques RTM ont montré la possibilité de dissoudre sélectivement le cuivre et l'arsenic par l'acide hexafluorosilicique (H_2SiF_6). L'addition d'un oxydant permet de dissoudre, de façon non sélective le cuivre, l'arsenic, le sélénium, le tellure, l'argent et l'antimoine.

Après un rappel de quelques propriétés thermodynamiques et quelques utilisations de ce milieu, une étude complète a été menée sur la lixiviation des boues anodiques RTM en milieu acide hexafluorosilicique seul; ainsi qu'en milieu acide hexafluorosilicique - acide nitrique.

Les résidus d'attaque de chaque milieu ont été caractérisés afin d'établir les mécanismes de dissolution des phases minérales. Les éléments étudiés dans ce chapitre sont: Cu, As, Ag, Se, Te, Sb et Au.

II. GÉNÉRALITÉS

II.1. Propriétés thermodynamiques de l'acide hexafluorosilicique

L'acide hexafluorosilicique est un acide fort. Il est facilement préparé en faisant agir l'acide fluorhydrique sur la silice selon la réaction 1:

$$SiO_2 \text{ gel} + 6\ HF = H_2SiF_6 + 2\ H_2O \qquad (1)$$

Sa production industrielle est réalisée par action de l'acide fluorhydrique sur du sable. Il constitue aussi un sous-produit de la fabrication de l'acide phosphorique.

Les études fondamentales sur l'acide hexafluorosilicique sont peu nombreuses. Les solutions aqueuses de H_2SiF_6 sont le siège de deux réactions, 2 et 3:

$$H_2SiF_6 = SiF_4 + 2HF \qquad (2)$$

$$SiF_4 + 2H_2O = HF + SiO_2 \qquad (3)$$

$$2\ SiF_4 + 4H_2O = SiO_2 + 2H_3O^+ + SiF_6^{2-} + 2HF \qquad (4)$$

L'ion SiF_6^{2-} est le seul complexe halogéné du silicium. L'acide hexafluorosilicique donne des sels de métaux lourds solubles, alors que ceux des alcalins et alcalinoterreux ne le sont pas.

La réaction 2 est la réaction principale qui se produit en solution concentrée, tandis que la réaction 3 est une hydrolyse qui a lieu en solution diluée (Drissi, 1986). Baur, 1904, a observé la réaction 3, pour des concentrations en H_2SiF_6 au delà de 3M. La réaction 3 a été observée également par Plakhotnik et al., 1976, quand on mélange H_2SiF_6 à un autre acide concentré. Cependant, la concentration du deuxième acide qui provoque cette réaction n'est pas précisée.

L'acide hexafluorosilicique est stable avec des chaleurs de formation élevées. Il déplace l'acide carbonique, et même l'acide chlorhydique (réactions 5 et 6):

$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 = Na_2SiF_6 + CO_2 + H_2O \qquad (5)$$

$$H_2SiF_6 + NaCl = Na_2SiF_6 + 2HCl \qquad (6)$$

Bessière et al., 1990, rapportent que par rapport aux acides HCl et H_3PO_4, H_2SiF_6 est peu complexant. Il est également dépourvu de propriétés oxydantes à l'inverse de H_2SO_4 et HNO_3 et de propriétés réductrices au contraire de HCl. Ses caractéristiques sont proches de celles de $HClO_4$ à froid. Néanmoins, Il est plus acide que les autres acides minéraux $HClO_4$, H_2SO_4, HCl, H_3PO_4 et HF, d'où son utilisation comme milieu d'attaque pour augmenter la réactivité de certains éléments métalliques.

Par ailleurs, Krylov, 1971 a mis en évidence l'existence de l'ion SiF_6^{2-} dans les solutions H_2SiF_6 2,6 M. Ces solutions présentent un comportement électrolytique similaire à celui des solutions H_2SO_4.

D'après Vian et al., 1984, la neutralisation d'une solution de H_2SiF_6 0,2M par la soude conduit à deux équilibres successifs:

$$H_2SiF_6 + NaOH = Na_2SiF_6 + 2H_2O \qquad (7)$$

$$Na_2SiF_6 + 4NaOH + (n-2)H_2O = 6NaF + SiO_2\,nH_2O \qquad (8)$$

II.2. Utilisation de l'acide hexafluorosilicique

Les principaux travaux sur l'utilisation de l'acide hexafluorosilicique concernent la récupération et l'électroaffinage du plomb.

Ainsi, dans le procédé Extramet (Anonyme, 1985) la lixiviation des minerais sulfurés complexes, en milieu acide hexafluorosilicique oxydant (addition de $Fe_2(SO_4)_3$) permet de dissoudre Cu, Zn et de laisser Pb sous forme de sulfate dans le résidu. Ensuite, le plomb est mis en solution à partir de ce résidu en opérant une attaque en milieu H_2SiF_6 rendu complexant par addition de $CaCl_2$, puis récupéré par électrolyse.

D'autres procédés ont également été développés pour la récupération du plomb par électrolyse en milieu acide hexafluorosilicique (Drissi, 1986): procédé "Fraser"; procédé "Stauter"; procédé "Betts"; procédé "Kerby" et procédé "Nomura".

III. LIXIVIATION EN MILIEU ACIDE HEXAFLUOROSILICIQUE SEUL

III.1. Détermination des conditions opératoires

III.1.1. Effet de la concentration de H_2SiF_6

L'influence de la concentration de l'acide hexafluorosilicique a été étudiée en travaillant avec un rapport L/S de 11,5/1, un temps de conditionnement de 3 heures et à température ambiante. Les concentrations utilisées varient de 0,5 à 2 M.

La figure VIII-1 présente les résultats obtenus, qui montrent que, de manière générale, l'acide hexafluorosilicique permet de dissoudre de façon non sélective Cu, As, Te, Se. La dissolution de l'antimoine est faible alors que l'or et l'argent restent pratiquement dans le résidu de lixiviation.

L'augmentation de l'acidité du milieu d'attaque n'a pas d'influence notable sur la dissolution de ces éléments. Néanmoins, la concentration de H_2SiF_6 est fixée à 1,5M pour la suite de l'étude, bien qu'une concentration de 0,5M peut également être satisfaisante, afin de mettre à profit le caractère acide de l'acide hexafluorosilicique.

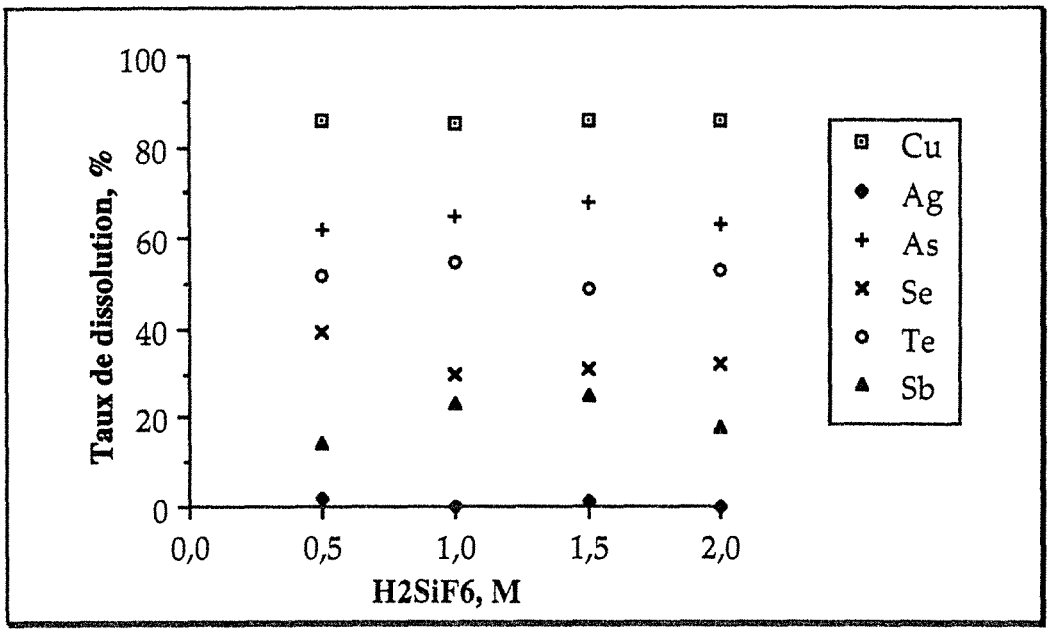


Figure VIII-1 : Effet de la concentration de H_2SiF_6 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (T° amb.; P. atm.; L/S = 11,5/1; Cond. 3 heures).

III.1.2. Effet du temps de conditionnement

L'influence du temps de conditionnement a été suivie dans les conditions opératoires suivantes : température ambiante, L/S = 11,5/1, H_2SiF_6 = 1,5 M, temps de conditionnement variable, de 30 minutes à 4 heures.

Les résultats présentés figure VIII-2 montrent que la cinétique de dissolution est rapide. Les taux de dissolution des espèces solubles atteignent quasiment leur maximum au bout de 30 minutes.

III.1.3. Effet de la température

Les tests ont été éffectués à des températures variant entre l'ambiante et 65 °C, pour L/S = 11,5/1; H_2SiF_6 = 1,5 M et un temps de conditionnement de 3 heures.

Les résultats obtenus sont présentés figure VIII-3. On en déduit que l'augmentation de la température améliore la mise en solution du cuivre, mais surtout celles de l'arsenic et de l'antimoine. Ainsi, pour une température de 60 °C, les taux de dissolution de ces éléments passent respectivement de 86 à 93%; de 68 à 90% et de 25 à 80%. En revanche, on observe une légère diminution de taux de dissolution de Se et Te.

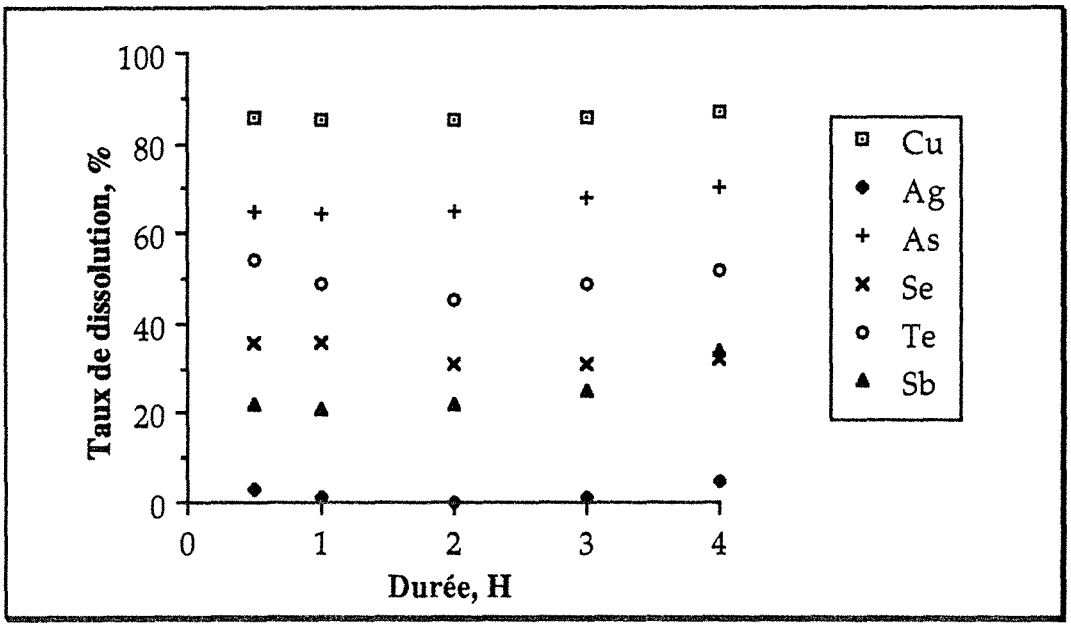


Figure VIII-2 : Effet du temps de conditionnement sur la lixiviation des boues RTM (H_2SiF_6 1,5 M; L/S = 11,5/1; T°amb.; P. atm.).

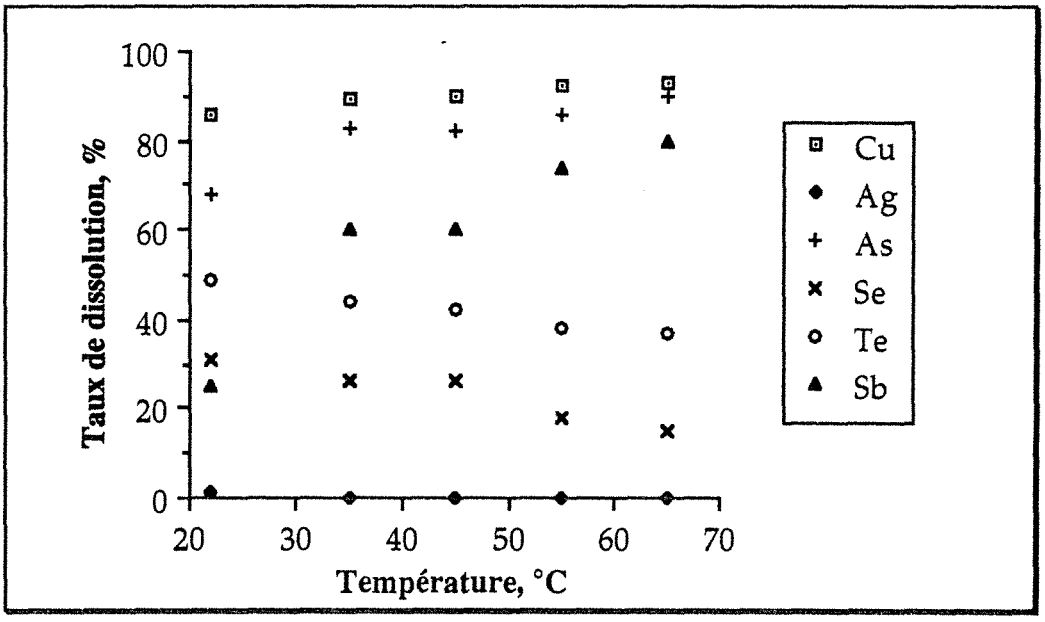


Figure VIII-3 : Effet de la température sur la lixiviation des boues RTM (H_2SiF_6 1,5M; L/S 11,5/1; P. atm.; Cond. 3 heures).

III.1.4. Effet du rapport Liquide/Solide

Les conditions opératoires retenues pour l'étude de l'influence de la concentration en solide de la pulpe, sur la lixiviation des boues RTM, ont été comme suit : température ambiante, temps de conditionnement 3 heures, H_2SiF_6 1,5 M, rapport L/S variant de 6/1 à 25/1.

Les résultats de la figure VIII-4 montrent que l'augmentation du rapport L/S n'affectent que les taux de dissolution de Sb et de As, qui se trouvent nettement améliorés; atteignant des valeurs respectives de 55 et 83 % pour L/S = 25/1. Il est donc probable qu'une phase minéralogique contenant ces deux éléments soit dissoute pour des valeurs de L/S élevées.

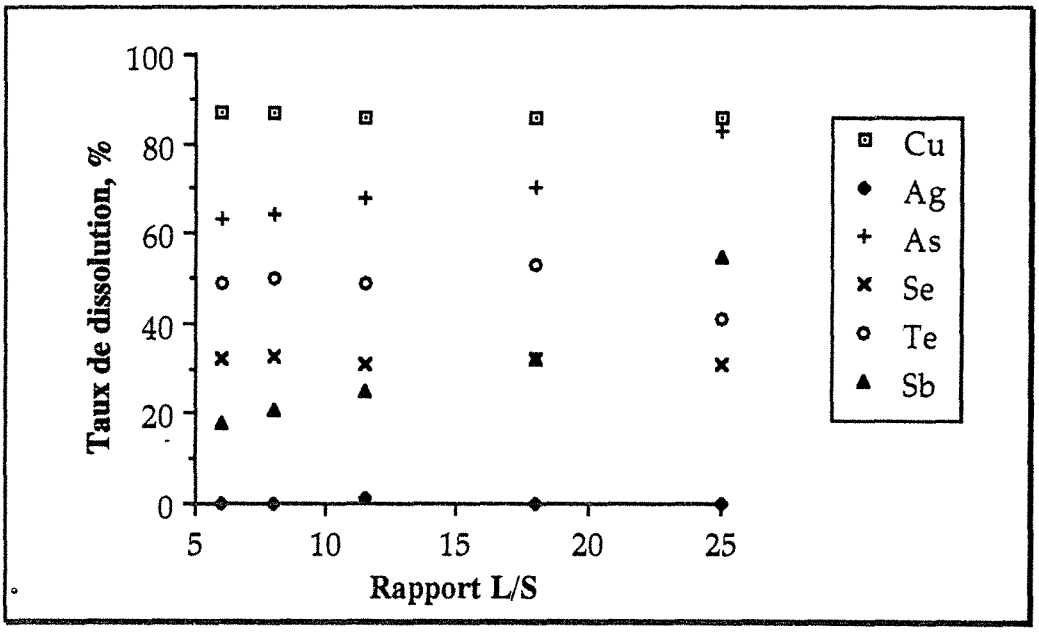


Figure VIII-4 : Effet du rapport liquide solide sur la lixiviation des boues RTM (H_2SiF_6 1,5M; T ° amb.; P. atm.; Cond. 3 heures).

III.1.5. Conclusion

A la lumière des résultats obtenus lors de l'étude de l'influence des différents paramètres sur la lixiviation des boues anodiques RTM en milieu acide hexafluorosilicique, il apparaît qu'il est possible d'atteintre, selon les conditions opératoires retenues, des taux de dissolution de 93% Cu, 90% As, 80% Sb, 55% Te et 39% Se.

La lixiviation est donc non sélective, bien qu'elle ne soit pas totale pour tous les éléments. Toutefois, la sélectivité peut être améliorée, notamment vis à vis de la dissolution de l'antimoine, en travaillant en milieu H_2SiF_6 0,5 M, à température ambiante et avec un rapport liquide/solide de 6/1. Mais, dans ces conditions les taux dissolution du cuivre et de l'arsenic ne dépassent pas, respectivement, 83 et 60 %.

III.2. Caractérisation du résidu d'attaque par H_2SiF_6

Le résidu de lixiviation par l'acide hexafluorosilicique a été soumis à une étude granulométrique et minéralogique par diffraction X et par microscopie électronique à balayage.

L'analyse granulométrique, figure VIII-5, met en évidence une granulométrie fine avec un $d_{50} \approx 10$ µm. Le résidu présente également une seule population de grains. L'allure de la courbe cumulative est pratiquement identique à celle de l'échantillon initial, mais légèrement décalée vers les tailles les plus fines. Le mode de la population est également décalé vers les tailles plus faibles.

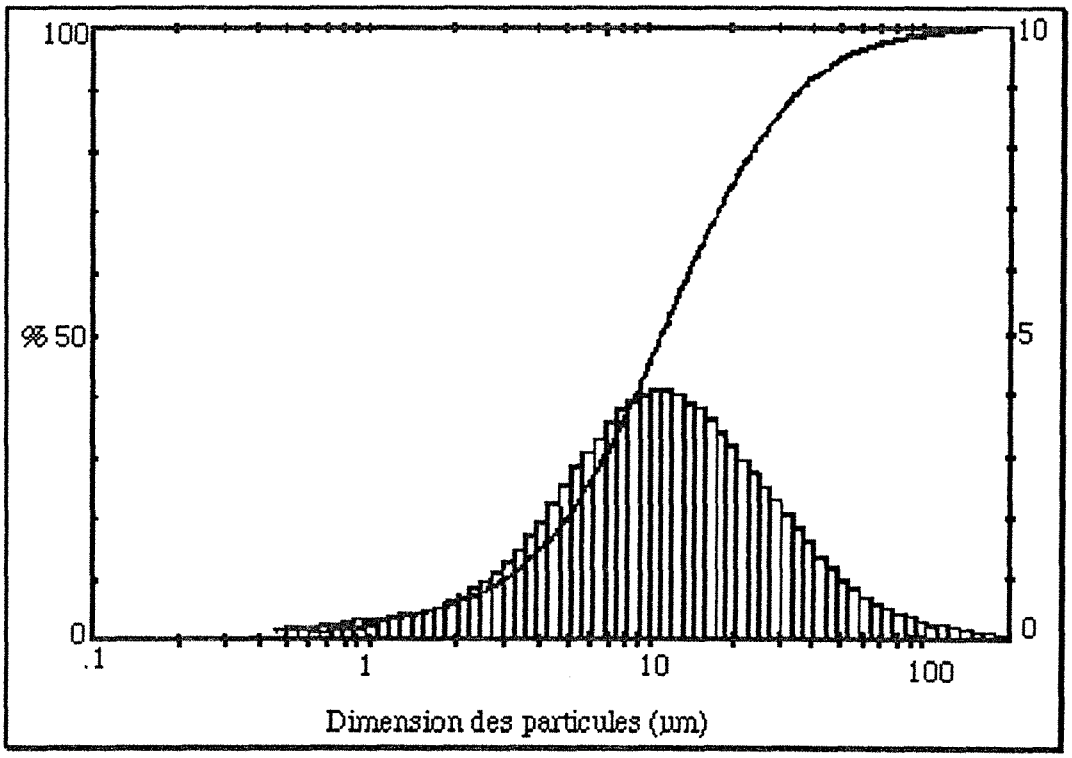


Figure VIII-5 : Courbe granulométrique du résidu de lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 0,5M; T. amb.; P. atm.; L/S 6/1; Cond. 30 minutes).

La diffraction des rayons X, figure VIII-6, met en évidence la présence de la barytine ($BaSO_4$), de l'anglésite ($PbSO_4$), du quartz (SiO_2) et de la naummanite (Ag_2Se).

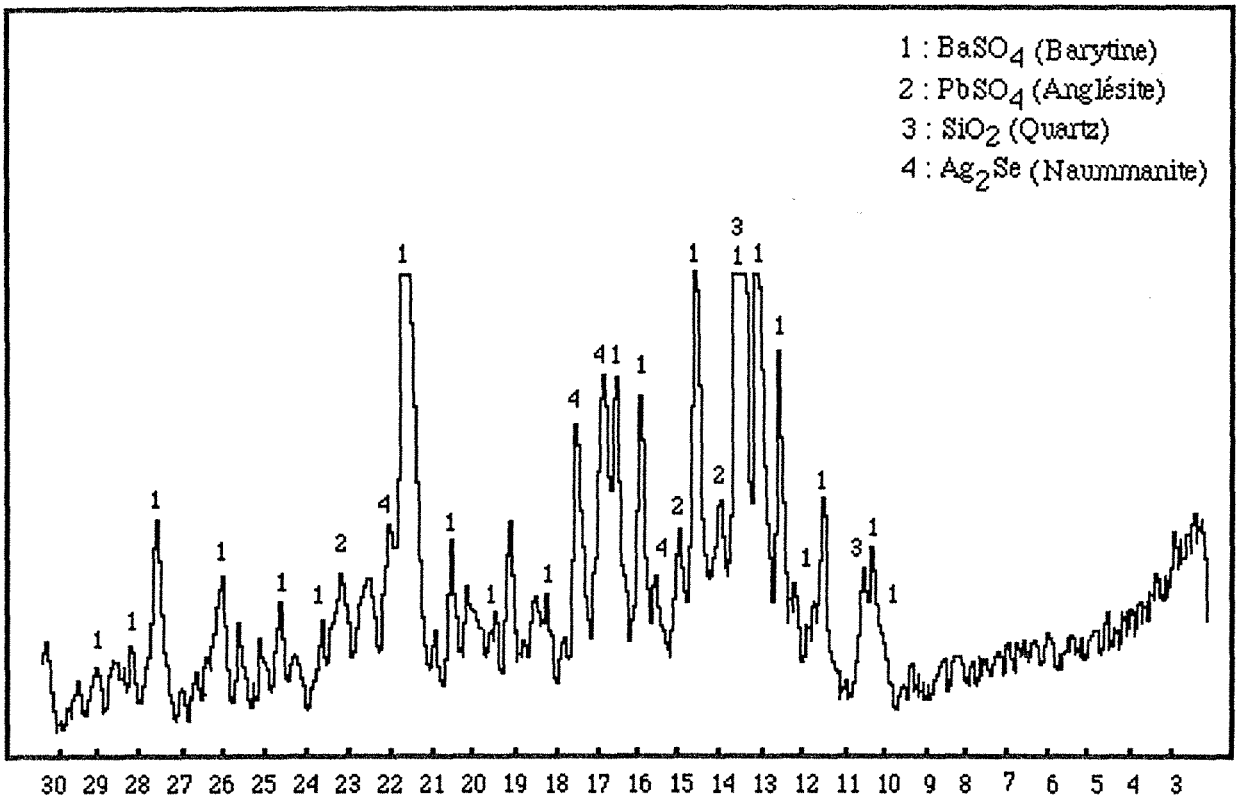


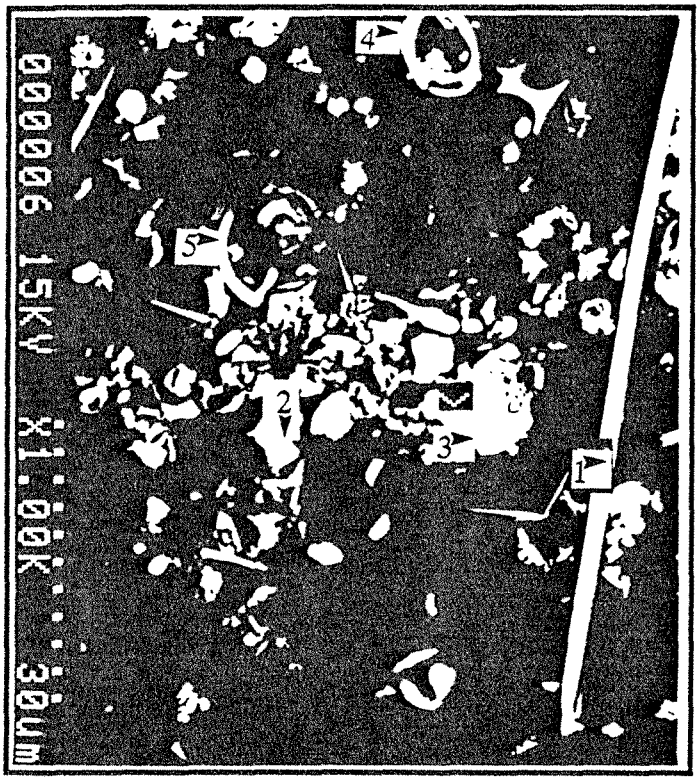
Figure VIII-6 : Diffractogramme du résidu de lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 0,5M; L/S 6/1; T. amb.; P. atm.; Cond. 30 minutes).

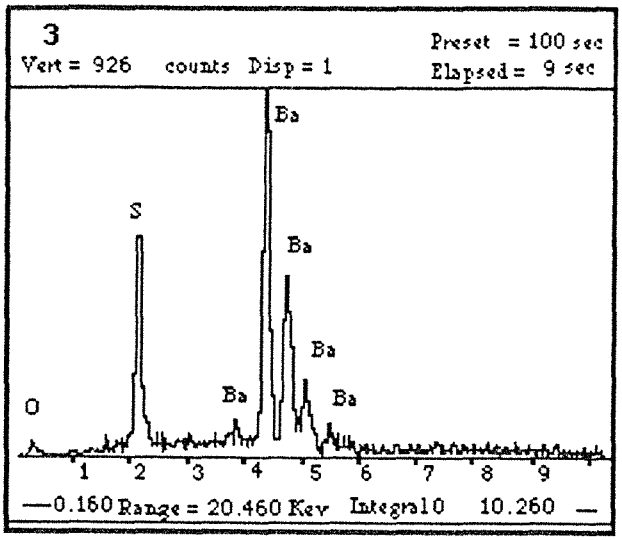
La microscopie électronique à balayage a permis d'identifier des phases minérales telles que: $BaSO_4$ (planche VI-3), SnO_2 sous forme de baguettes (planche VI-1); des phases Ag-Se avec des stoechiométrie variables, et contenant parfois d'importantes quantités de cuivre et de soufre (planche VI -4), et des traces de soufre et de cuivre (planche VI-2 et 5).

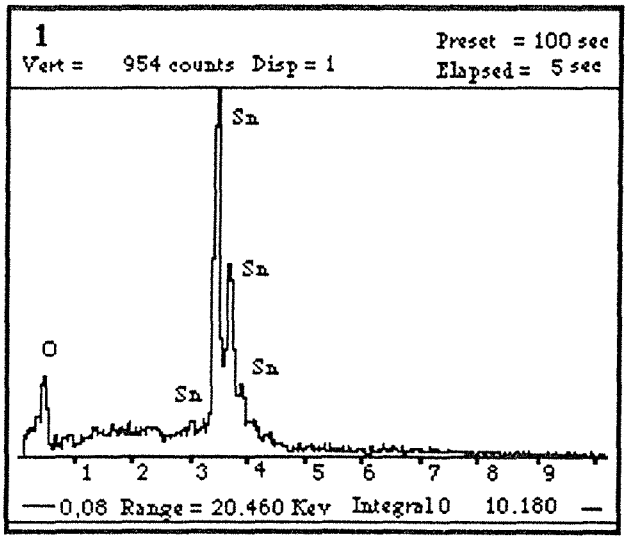
III.3. Mécanismes réactionnels de la lixiviation par H_2SiF_6.

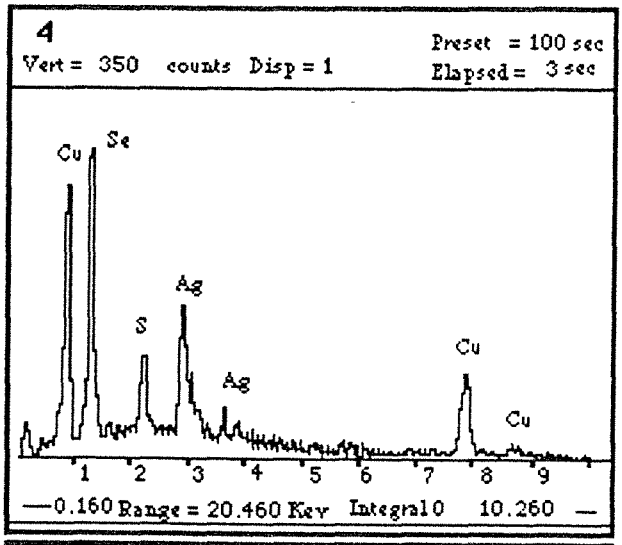
D'après les résultats sur les taux de dissolution des éléments, de la caractérisation minéralogique du résidu d'attaque et de l'échantillon initial par microscopie électronique et par DRX, les phases minérales qui peuvent entrer en réaction avec l'acide hexafluorosilicique sont celles composées de cuivre, d'arsenic et/ou tellure.

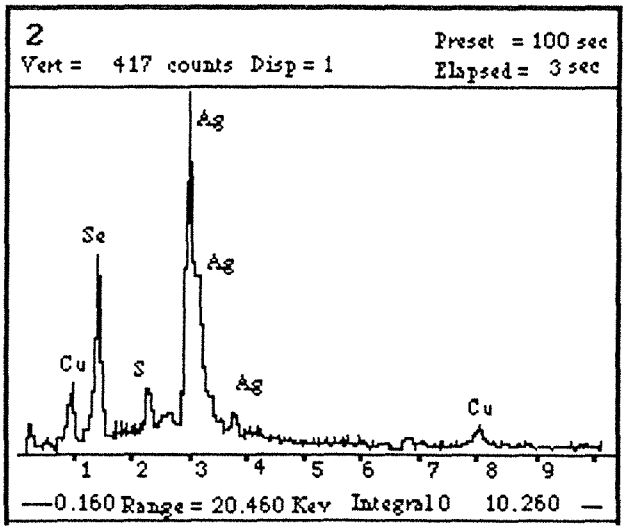
Planche VI

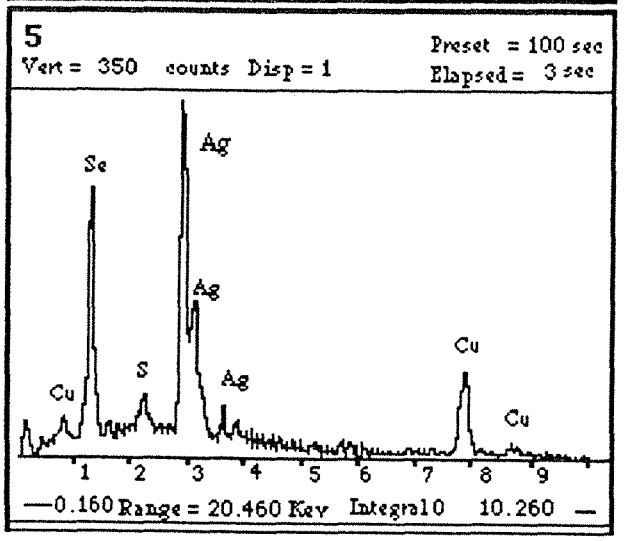

4
5
2
3
1
15KV X1,000 30um
0000006


3
Vert = 926 counts Disp = 1
Preset = 100 sec
Elapsed = 9 sec
Ba
S
Ba
Ba
Ba
O
Ba
1 2 3 4 5 6 7 8 9
—0.160 Range = 20.460 Kev Integral 0 10.260 —


1
Vert = 954 counts Disp = 1
Preset = 100 sec
Elapsed = 5 sec
Sn
Sn
Sn
O
Sn
1 2 3 4 5 6 7 8 9
—0.08 Range = 20.460 Kev Integral 0 10.160 —


4
Vert = 350 counts Disp = 1
Preset = 100 sec
Elapsed = 3 sec
Cu
Se
Ag
S
Ag
Cu
Cu
1 2 3 4 5 6 7 8 9
—0.160 Range = 20.460 Kev Integral 0 10.260 —


2
Vert = 417 counts Disp = 1
Preset = 100 sec
Elapsed = 3 sec
Ag
Se
Ag
Cu
S
Ag
Cu
1 2 3 4 5 6 7 8 9
—0.160 Range = 20.460 Kev Integral 0 10.260 —


5
Vert = 350 counts Disp = 1
Preset = 100 sec
Elapsed = 3 sec
Se
Ag
Ag
Cu
S
Ag
Cu
Cu
1 2 3 4 5 6 7 8 9
—0.160 Range = 20.460 Kev Integral 0 10.260 —

Les complexes formés avec l'hexafluorosilicate de cuivre sont données dans le Handbook of Chemistry and Physics (1984-1985). Les réactions probables peuvent être alors:

$$CuO_{(s)} + H_2SiF_{6(aq)} = CuSiF_{6(aq)} + H_2O \quad (9)$$

$$Cu_2S_{(s)} + 2H_2SiF_{6(aq)} = 2CuSiF_{6(aq)} + H_2SO_{4(aq)} + H_2O \quad (10)$$

$$CuSO_{4(s)} + H_2SiF_{6(aq)} = CuSiF_{6(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \quad (11)$$

$$2AgCuSe_{(s)} + 2H_2SiF_{6(aq)} + 2O_{2(g)} = 2CuSiF_{6(aq)} + H_2SeO_{3(aq)} + Ag_2Se_{(s)} + H_2O \quad (12)$$

$$Cu_2Te_{(s)} + 2H_2SiF_{6(aq)} + 5/2O_{2(g)} = 2CuSiF_{6(aq)} + H_2TeO_{4(aq)} + H_2O \quad (13)$$

III.4. Conclusion

L'utilisation de l'acide hexafluorosilicique pour la lixiviation des boues anodiques RTM dans les conditions opératoires de L/S = 6/1, de temps de conditionnement = 30 minutes, à température ambiante, et d'une concentration 0,5M H_2SiF_6, permet de dissoudre sélectivement le cuivre et presque autant d'arsenic que de tellure. La dissolution du cuivre et de l'arsenic peut être ameliorée avec la température, mais l'antimoine passe également en solution. L'or, l'argent, l'antimoine et la majeure partie du sélénium restent dans le résidu d'attaque. Ce dernier représente environ 55% en poids de l'échantilon initial, et titre 7,7% Cu; 2,3% As; 0,7% Te, 10% Se; 5,5% Sb; 14,8% Ag et 0,5% Au. Il est donc relativement plus riche en or, argent, sélénium et antimoine, et plus pauvre en Cu, Te et As, que l'échantillon initial qui contient 23,8% Cu; 2,9% As; 0,9% Te; 8% Se; 3,2% Sb, 8,3% Ag et 0,3% Au.

L'acide hexafluorosilicique permet de dissoudre la majeure partie des phases minérales contenant le cuivre, l'arsenic et une partie du tellure, telles que: $CuSO_4$, CuO, Cu_2S, As_2O_3, et Cu_7Te_5. Le complèment à 100% de cuivre, de l'arsenic et du tellure serait dû à la présence des phases minérales difficilement dissociables dans ce milieu. Ces phases minérales seraient; AgCuSe, $AgAsSe_2$ et probablement Ag_2Te, qui contient presque la moitié du tellure existant dans l'échantillon initial.

L'addition d'un oxydant tel que HNO_3 au milieu acide hexafluorosilicique améliorerait certainement la dissolution du cuivre et de l'arsenic, et également celle des autres éléments contenus dans les boues anodiques RTM. Ceci a fait l'objet de l'étude qui vient ci-après.

IV. LIXIVIATION PAR LE MÉLANGE H_2SIF_6-HNO_3

IV.1. Détermination des conditions opératoires optimales

IV.1.1. Effet des proportions des acides dans la solution d'attaque

Une série d'essais de lixiviation est réalisée en utilisant des mélanges d'acides de concentrations variant de 1,3 à 1,8 M H_2SiF_6 et de 2,9 à 4 M HNO_3. Les autres paramètres sont fixés à L/S=12/1; conditionnement = 3 heures et température = ambiante.

Les résultats obtenus sont présentés dans les figures VIII-7 à IV-12. On peut en déduire que :

- Pour une concentration donnée de H_2SiF_6, la variation de la concentration de HNO_3 permet d'augmenter les taux de dissolution de Ag, Se et Te. Cette augmentation est d'autant plus marquée que la concentration de H_2SiF_6 est faible.

- Pour une concentration fixe de HNO_3, l'augmentation de la concentartion de H_2SiF_6 améliore également la lixiviation de Ag, Se et Te pour une concentration en acide nitrique de 2 et 3 M; tandis que pour HNO_3 4 M, la variation de la concentration en H_2SiF_6 n'a pas d'effet notable sur la dissolution de tous les éléments.

La sélectivité de la lixiviation diminue donc avec l'augmentation du caractère acide et oxydant du milieu d'attaque. Pour dissoudre la majeure partie des impuretés As, Se, Te et du cuivre, le milieu composé de $HNO_3 \approx 4$ M et $H_2SiF_6 \approx 1,3$ M est retenu pour la suite de l'étude.

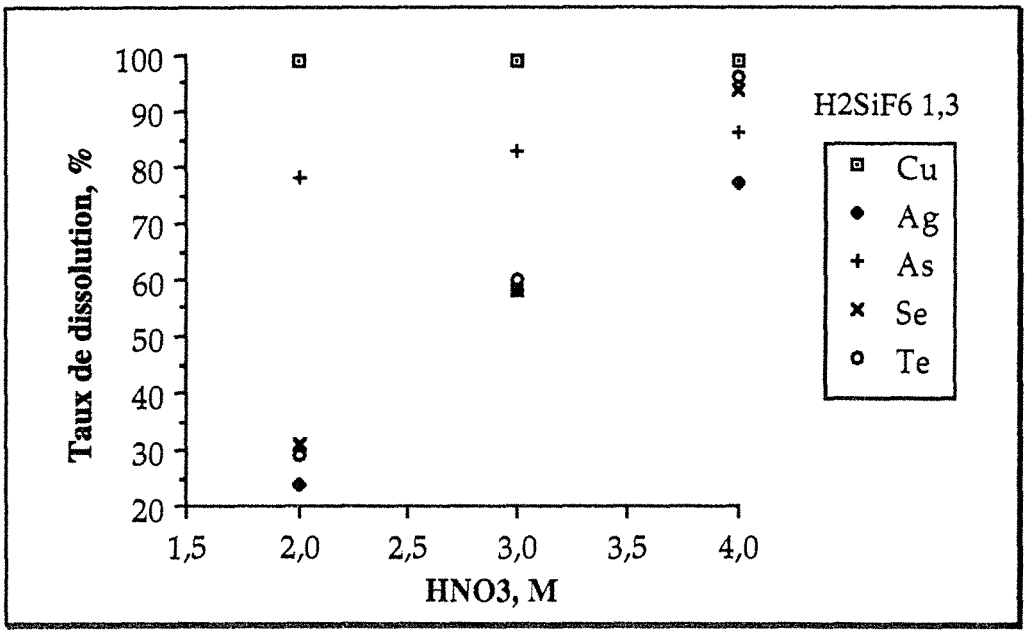


Figure VIII-7 : Effet de la concentration de HNO_3 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,3M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 3 heures).

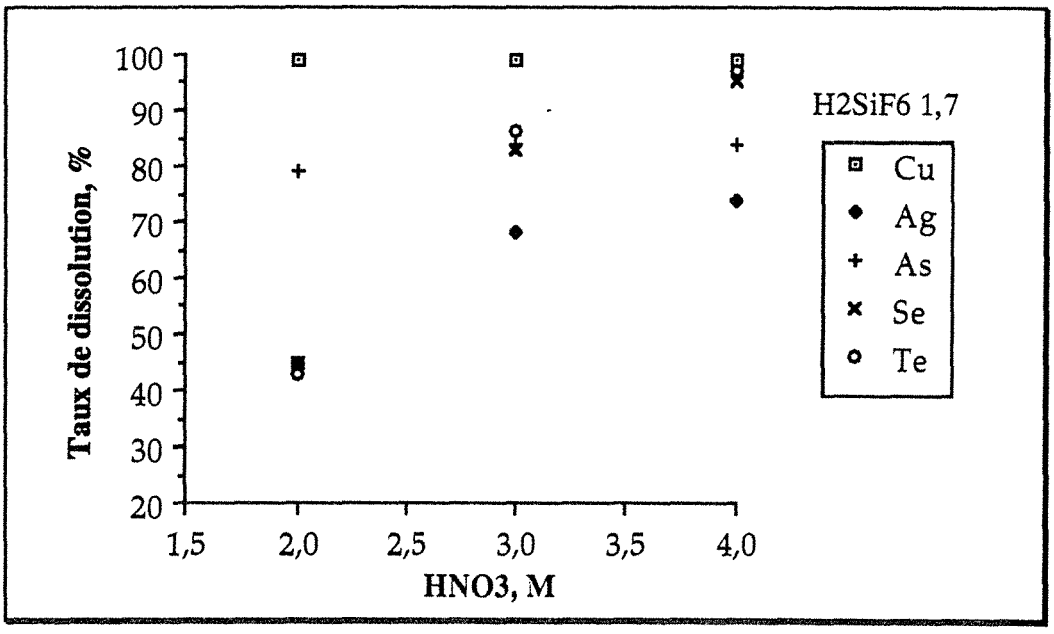


Figure VIII-8 : Effet de la concentration de HNO_3 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,7M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 3 heures).

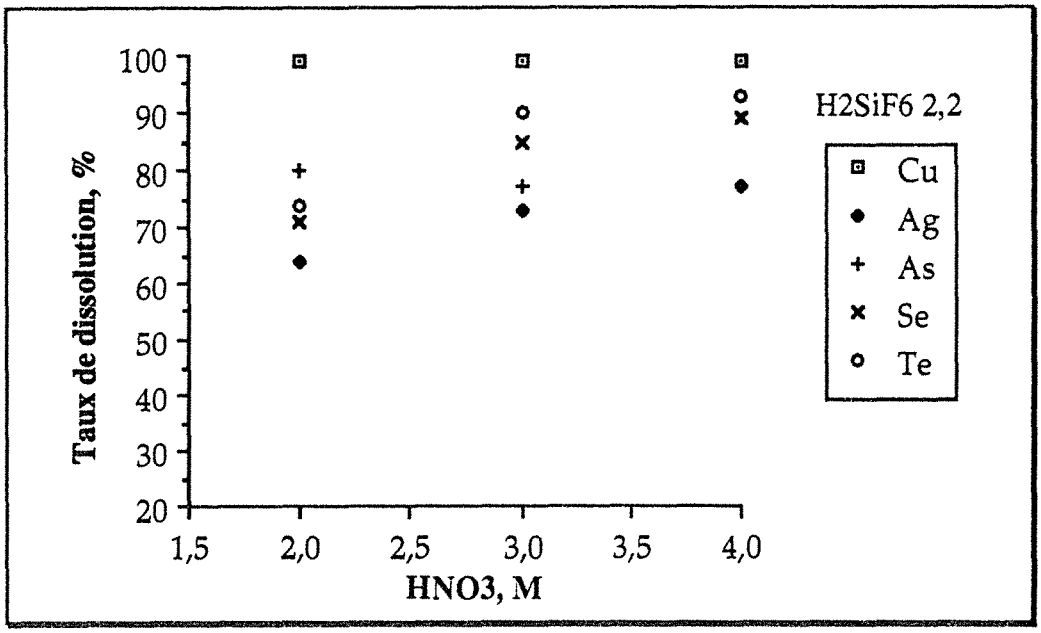


Figure VIII-9 : Effet de la concentration de HNO_3 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 2,2M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 3 heures).

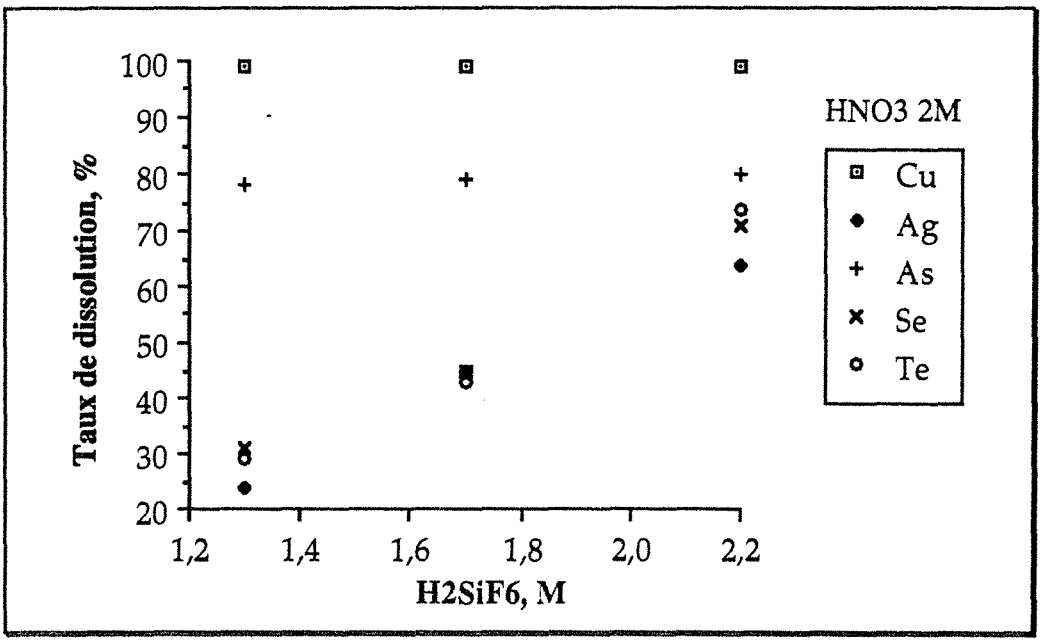


Figure VIII-10 : Effet de la concentration de H_2SiF_6 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (HNO_3 2M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 3 heures).

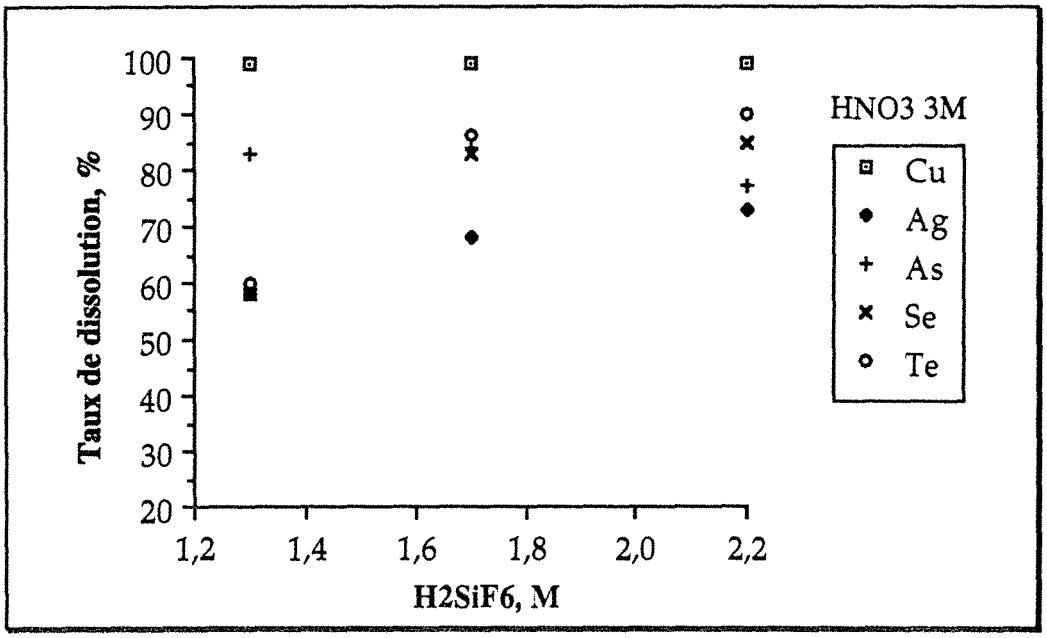


Figure VIII-11 : Effet de la concentration de H_2SiF_6 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (HNO_3 3M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 3 heures).

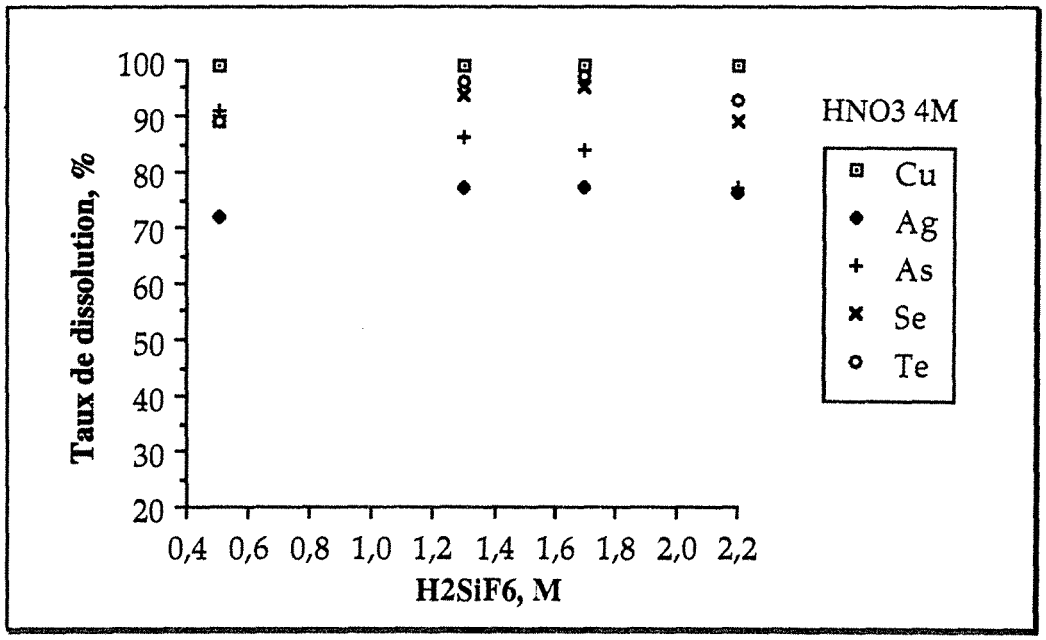


Figure VIII-12 : Effet de la concentration de H_2SiF_6 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (HNO_3 4M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 3 heures).

IV.1.2. Effet du temps de conditionnement

Pour l'étude de la cinétique de dissolution avec le mélange H_2SiF_6 ~ 1,3 M et HNO_3 4 M, les essais ont été menés à température ambiante et avec un rapport liquide/solide de 12/1. Le temps de conditionnement varie de 1 à 5 heures .

Les résultats donnés figure VIII-13 montrent que la lixiviation du cuivre est relativement rapide, atteignant environ 99 % au bout d'une heure, alors que les taux de dissolution de Ag, As, Te et Se n'atteignent leurs maximas qu'à partir de 3 heures.

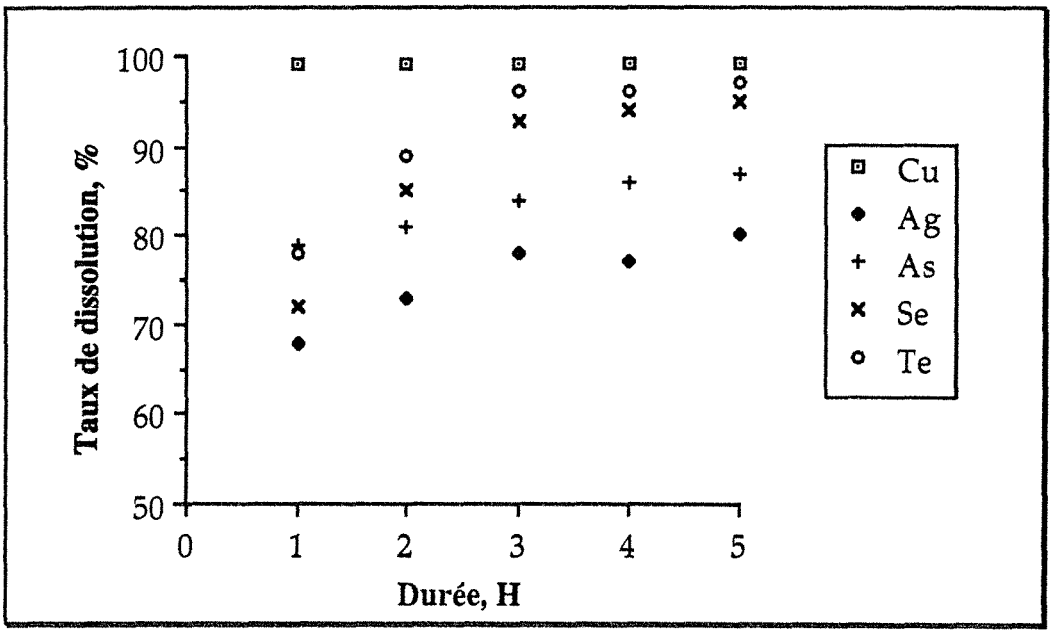


Figure VIII-13 : Cinétique de lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,3 M; HNO_3 4M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.).

IV.1.3. Effet de la température

Pour un temps de conditionnement de 3 heures et un rapport liquide/solide de 8/1, on obtient les résultats de la figure VIII-14, qui laissent apparaître que la variation de la température entre l'ambiante et 65 °C, n'a un effet favorable que sur la lixiviation de Ag, As, Se et Te.

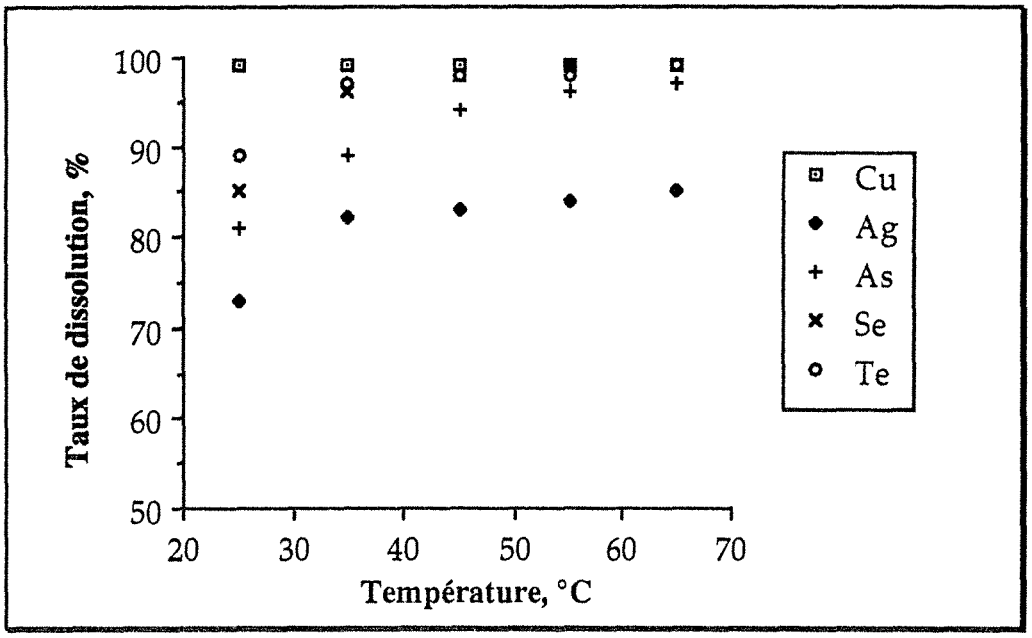


Figure VIII-14 : Effet de la température sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,3M ; HNO_3 4M; L/S 12/1; P. atm.; Cond. 3 heures).

IV.1. 4. Effet du rapport liquide-solide (L/S)

En faisant varier le rapport liquide/solide entre 8/1 et 25/1, pour une température de 35°C, un temps de conditionnement de 3 heures et une solution composée de H_2SiF_6 1.3 M et HNO_3 4 M, on obtient les résultats de la figure VIII-15. On en déduit que l'augmentation du rapport L/S affecte surtout la lixiviation de As et Sb dont les taux de dissolution passent respectivement de 81 à 96% et de 57 à 89%, à mesure que L/S augmente. Il est donc probable que ces deux éléments appartiennent à la même phase minérale.

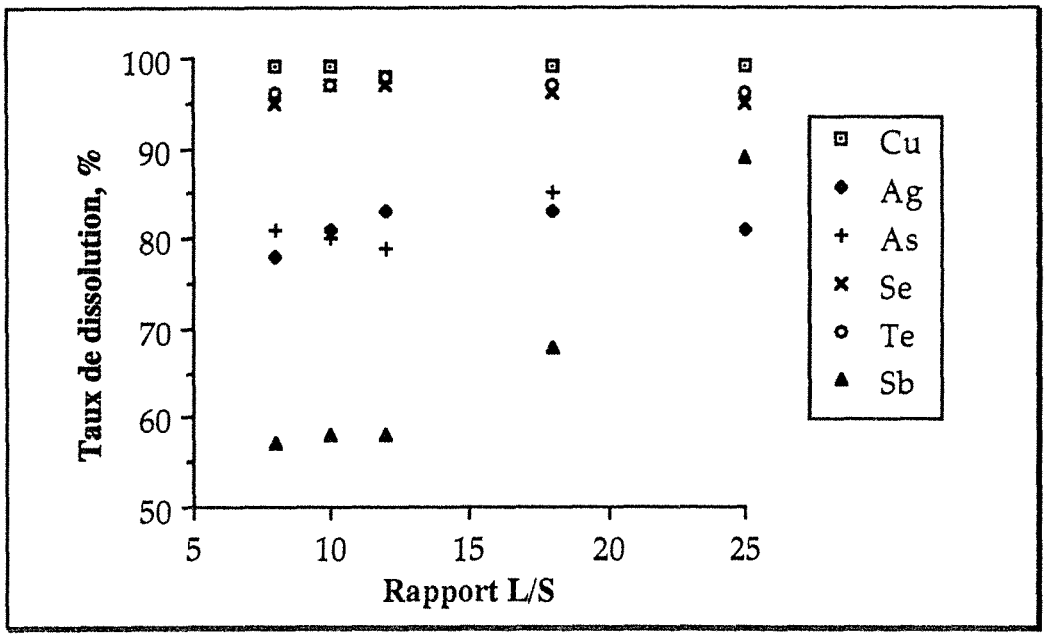


Figure VIII-15 : Effet du rapport liquide-solide sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 = 1,3M ; HNO_3 4M; T° 35°C; P. atm.; Cond. 3 heures).

IV.1. 5. Conclusion

L'étude de l'effet des différents paramètres sur la lixiviation des boues RTM, notamment pour dissoudre Cu, As, Ag, Se et Te, permet de déduire que des taux de dissolution acceptables peuvent être obtenus en milieu "acide hexafuosilicique-acide nitrique" dans les conditions opératoires suivantes :

- solution d'attaque: H_2SiF_6 1,3 M et HNO_3 4 M,
- rapport Liquide-Solide: 8/1,
- température : 35°C,
- durée d'attaque: 3 heures.

Le résidu de lixiviation, qui représente environ 32% de l'échantillon initial, est alors fortement enrichi en or, dont la teneur passe de 0,3 à 1%. Il titre aussi 0,3% Cu; 5,5% Ag; 1,8% As; 1,4% Se; 0,1% Te et 4,5 % Sb.

Les solutions de lixiviation titrent en moyenne 36,7 g/l Cu; 11,2 g/l Se; 8,9 g/l Ag; 3,6 g/l As; 2,4 g/l Sb et 1,7 g/l Te.

IV.2. Caractérisation du résidu de lixiviation

Pour appréhender les phases minérales qui ont réagi lors de la lixiviation des boues RTM par le mélange H_2SiF_6-HNO_3, une étude de caractérisation minéralogique a été réalisée sur le résidu d'attaque. Une étude de la granulométrie a été également effectuée.

L'étude granulométrique effectuée sur le résidu solide de lixiviation par le mélange H_2SiF_6-HNO_3 (figure VIII-16) a permis d'obtenir une courbe granulométrique similaire à celle de l'échantillon initial, avec un $d_{50} \approx 11$ µm et des grains formant une seule population. Le mode de la population correspond à environ 11 µm, cependant la courbe est plus étalée par rapport à celle de l'échantillon initial et les proportions des fractions supérieures à 8 µm ont diminué, tandis que celles inférieures à 8 µm ont vu leurs proportions augmenter.

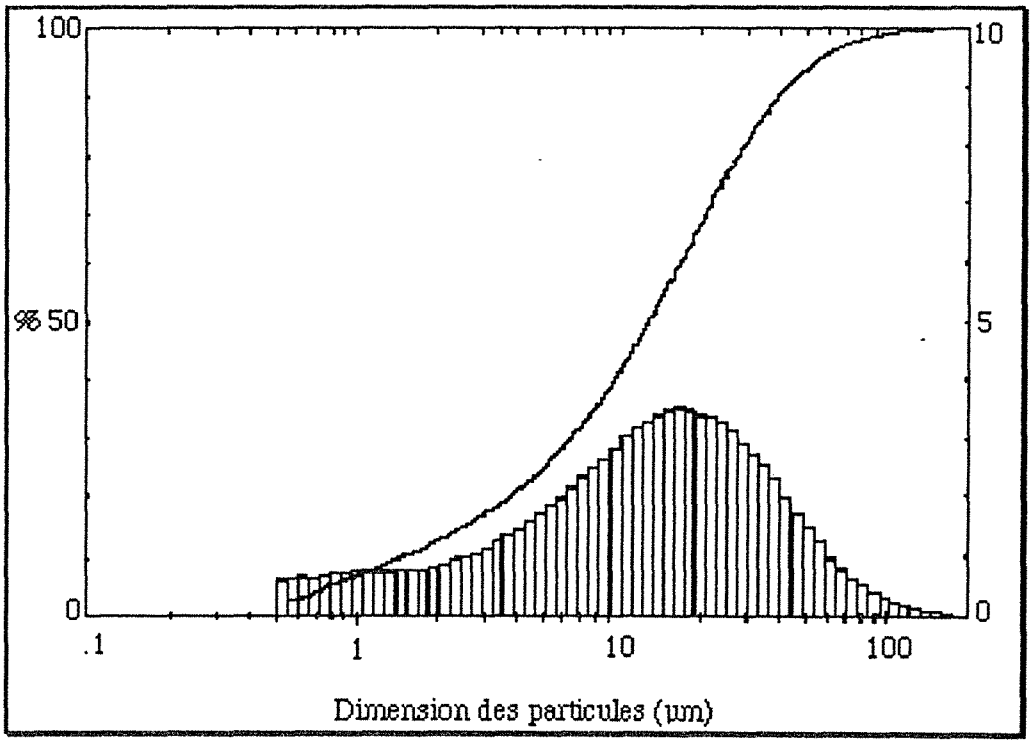


Figure VIII-16 : Courbe granulométrique du résidu de lixiviation des boues RTM en milieu H_2SiF_6-HNO_3 (H_2SiF_6 1,3M ; HNO_3 4M; L/S 8/1; T 35°C; P. atm.; Cond. 3 heures).

Sur le diffractogramme de la figure VIII-17, on observe, comparativement à celui de l'échantillon initial, la disparition des phases Ag_2Se, AgCuSe, BiO_2 et Cu_7Te_5. Ces phases ont donc été lixiviées. Les phases identifiées sont $BaSO_4$ et le quartz (SiO_2). En ce qui

concerne la phase PbSO4, elle a d'abord été dissoute, au moins partiellement, mais le plomb s'est reprécipité sous forme d'une autre phase qui serait $Pb_3(NO_3)(OH)_5$. Par ailleurs, étant donné que le bruit de fond est moins important sur le diffractogramme du résidu de lixiviation, on peut considérer que toutes les phases amorphes ont été dissoutes et que ce résidu est surtout constitué de phases cristallines.

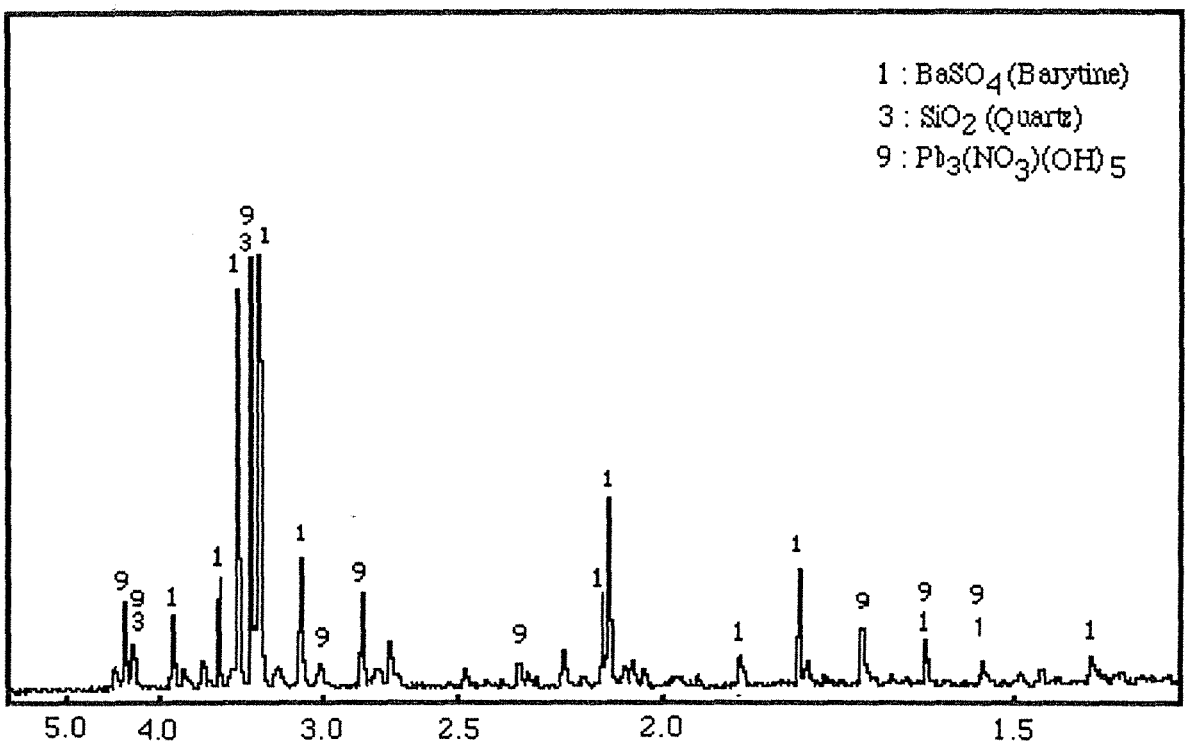
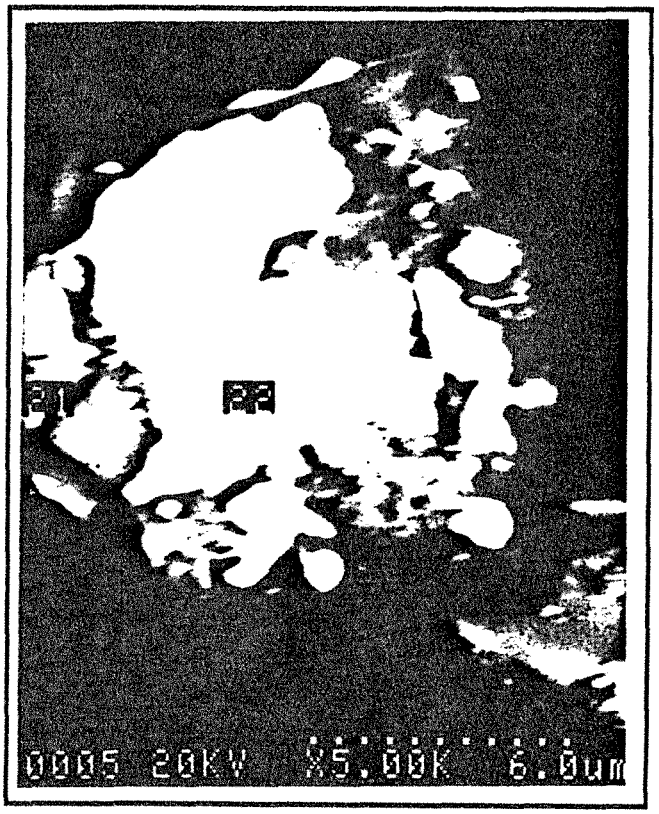


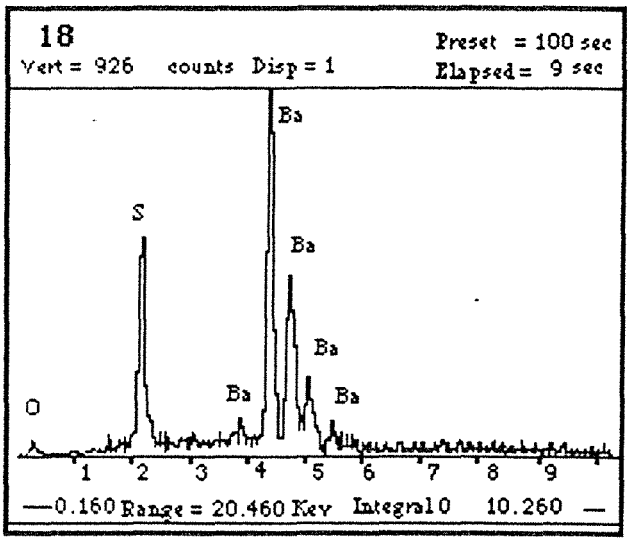
Figure VIII-17: Diffractogramme du résidu de lixiviation des boues anodiques RTM en milieu H_2SiF_6-HNO_3 (H_2SiF_6 1,3M ; HNO_3 4M; L/S 8/1; T° 35°C; P. atm.; Cond. 3 heures).

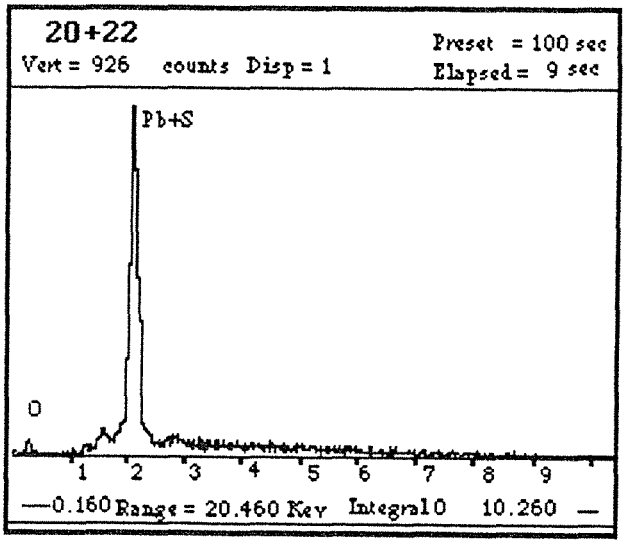
L'observation au microscope électronique à balayage sur l'échantillon résiduel (plancheVII) a permis d'identifier le sulfate de baryum $BaSO_4$ (planche VII-18), le sulfate de plomb, $PbSO_4$ (plancheVII-20 et 22), le dioxyde d'étain, SnO_2 (planche VII-19), et le chlorure d'argent qui peut résulter de la dissolution de Ag puis sa reprécipitation par les ions chlorures présents dans les boues et qui peuvent provenir de l'électrolyte lors de l'électroaffinage, (planche VII-21). Sur le spectre de la planche VII-21, on voit apparaître à la fois des pics relatifs au chlore, à l'argent, au baryum, au soufre et à l'oxygène; il ne s'agit certainement pas d'une seule phase minérale, mais de deux phases distinctes, la barytine couvrant le chlorure d'argent.

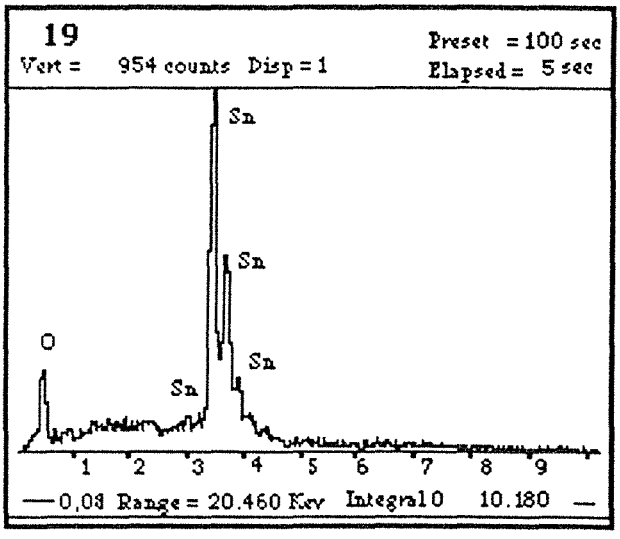
Planche VII

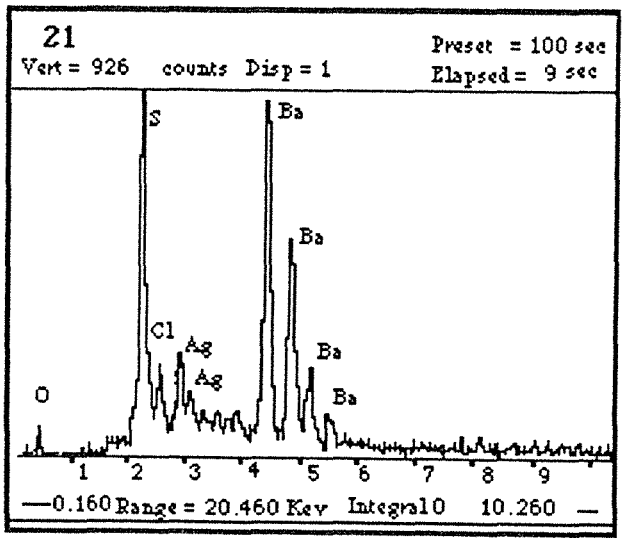

18
20
19
0004 20kV X700 43um


21
22
0005 20kV X5,00K 6.0um


18
Vert = 926 counts Disp = 1
Preset = 100 sec
Elapsed = 9 sec
Ba
S
Ba
Ba
Ba
Ba
O
1 2 3 4 5 6 7 8 9
0.160 Range = 20.460 Kev Integral 0 10.260


20+22
Vert = 926 counts Disp = 1
Preset = 100 sec
Elapsed = 9 sec
Pb+S
O
1 2 3 4 5 6 7 8 9
0.160 Range = 20.460 Kev Integral 0 10.260


19
Vert = 954 counts Disp = 1
Preset = 100 sec
Elapsed = 5 sec
Sn
Sn
Sn
Sn
O
1 2 3 4 5 6 7 8 9
0.08 Range = 20.460 Kev Integral 0 10.180


21
Vert = 926 counts Disp = 1
Preset = 100 sec
Elapsed = 9 sec
S
Ba
Ba
Cl
Ag
Ag
Ba
Ba
O
1 2 3 4 5 6 7 8 9
0.160 Range = 20.460 Kev Integral 0 10.260

IV. 3. Mécanismes réactionnels de la lixiviation par le mélange H_2SiF_6- HNO_3

L'étude de la lixiviation des boues anodiques RTM par H_2SiF_6 seul à 35 °C a permis de constater que les éléments les plus dissous sont l'arsenic et le cuivre.

L'attaque par le mélange H_2SiF_6 - HNO_3 permet de dissoudre davantage de cuivre, d'arsenic, d'antimoine de sélénium, de tellure et d'argent. La dissolution de Ag, Se, Te et Sb est due à la présence des ions nitrates apportés par l'acide nitrique.

Pour établir les mécanismes de dissolution des phases minérales, l'acide hexafluorosilicique n'a pas été pris en considération, en supposant qu'il intervient dans les réactions uniquement par les protons H^+. L'oxygène qui intervient dans les réactions provient de l'atmosphère.

La détermination des degrés d'oxydation des éléments concernés est prise dans la littérature. Dans le même milieu d'attaque, Bessière (1991) a pu observer par chromagraphie ionique que l'arsenic se trouve sous forme AsO_4^{3-}, le sélénium sous forme SeO_3^{2-}. Il a aussi identifié les ions nitrate (NO_3^-), fluorure (F^-), et sulfate (SO_4^{2-}). Les réactions probables peuvent les suivantes;

$$CuO_{(s)} + 2\,HNO_{3(aq)} = Cu(NO_3)_{2(aq)} + H_2O \quad (14)$$

$$CuSO_{4(s)} = CuSO_{4(aq)} \quad (15)$$

$$Cu_2S_{(s)} + 2\,HNO_3 + 2.5\,O_{2(g)} = Cu(NO_3)_{2\,(aq)} + CuSO_{4(aq)} + H_2O \quad (16)$$

$$AgCuSe_{(s)}+6HNO_3=Cu(NO_3)_{2(aq)}+AgNO_{3(aq)}+H_2SeO_{3(aq)}+NO_{2(g)}+2NO_{(g)}+2H_2O \quad (17)$$

$$3Ag_2Se_{(s)}+ 14HNO_3 = 6AgNO_{3(aq)} + 3H_2SeO_{3(aq)} + 3NO_{2(g)} +5NO_{(g)} + 4H_2O \quad (18)$$

$$3Ag_2Te_{(s)} + 14HNO_3 = 6AgNO_{3(aq)} + 3H_2TeO_{4(aq)} + 8NO_{(g)} + 4H_2O \quad (19)$$

$$Cu_2Te + 4HNO_3 + 5/2O_2 = 2Cu(NO_3)_2 + H_2TeO_{4(aq)}+ H_2O \quad (20)$$

$$2AgAsSe_{2(s)} + 3HNO_3 + 5{,}5H_2O + 6{,}25O_2 = 2H_3AsO_{4(aq)} + 2AgNO_{3(aq)} + 4H_2SeO_{3(aq)} + NO_{(g)} \quad (21)$$

$$3As_2O_{3(s)} + 4HNO_3 + 7H_2O = 6H_3AsO_{4\,(aq)} + 4NO_{(g)} \quad (22)$$

IV. 4. Conclusion

La lixiviation des boues anodiques RTM par le mélange H_2SiF_6-HNO_3 dans les conditions opératoires optimales de H_2SiF_6 1,3 M; HNO_3 4 M; L/S 8/1; température 35°C et de conditionnement de 3 heures, permet de dissoudre de façon non sélective Cu, Ag, Se, Te, As et Sb. le résidu d'attaque représente environ 32% de l'échantillon initial et se trouve enrichi en or. Il titre en moyenne: 0,4% Cu; 3,5% Ag; 1,8% As; 0,7% Se, 0,1% Te; 1% Au et 4% Sb.

Les solutions de lixiviation sont alors très riches en cuivre, argent et sélénium. Les concentrations moyennes des éléments sont: 35-37 g/l Cu; 11-12 g/l Se; 9-10 g/l Ag; 3,6-3,7 g/l As; 2,4-2,6 g/l Sb et 1,7-1,8 g/l Te.

Pour un rapport liquide/solide de l'ordre de 25/1, on peut obtenir pratiquement les mêmes taux de dissolution de Cu, Se, Te et Ag, mais des taux de dissolution de As et Sb nettement meilleurs (96% As et 89% Sb). Les solutions de lixiviation sont par contre moins riches en ces éléments.

La lixiviation des boues RTM dans ce milieu d'attaque affecte toutes les phases minérales contenant Cu, Ag, As, Se, Te et Sb, telles que $CuSO_4$, CuO, Cu_2S, AgCuSe, Ag_2Se, Ag_2Te, Cu_7Te_5, $AgAsSe_2$, Bi_2O_3 et As_2O_3.

V. CONCLUSION SUR LA LIXIVIATION EN MILIEU H_2SiF_6

L'utilisation de l'acide fluosilicique peut aboutir, selon les conditions opératoires, à dissoudre jusqu'à 93% Cu, 90% As, 80% Sb, 55% Te et 39% Se. L'or et l'argent ne sont pratiquement pas ou très peu solubilisés. Il apparait donc que quelles que soient les conditions opératoires, l'or, l'argent et une quantité importante de sélénium restent dans le résidu d'attaque. Le tellure est partagé dans la plupart des cas entre le résidu solide et la solution de lixiviation. En revanche, l'antimoine peut passer dans sa majorité en solution (à 65°C) ou bien rester dans le solide résiduel (à L/S = 6/1). Cependant, pour dissoudre le minimum d'antimoine, il faut utiliser les valeurs les plus faibles des paramètres étudiés (L/S = 6/1; Température ambiante; conditionnement 30 minutes, et H_2SiF_6 0,5M).

La dissolution du cuivre et de l'arsenic peut être améliorée avec la température, mais l'antimoine passe également en solution. L'or, l'argent, l'antimoine et la majeure partie du

sélénium restent dans le résidu d'attaque. Ce dernier représente environ 55% en poids de l'échantillon initial, et titre 7,7% Cu; 2,3% As; 0,7% Te, 10% Se; 5,5% Sb; 14,8% Ag et 0,5% Au. Il est donc relativement plus riche en or, argent, sélénium et antimoine, et plus pauvre en Cu, Te et As, que l'échantillon initial qui contient 23,8% Cu; 2,9% As; 0,9% Te; 8% Se; 3,2% Sb, 8,3% Ag et 0,3% Au.

$CuSO_4$, CuO, Cu_2S, As_2O_3, et Cu_7Te_5 sont probablement les principales phases minérales affectées par l'acide hexafluorosilicique.

La lixiviation des boues anodiques RTM peut donc être réalisée en milieu acide hexafluorosilicique. Son efficacité vis-à-vis du cuivre et des impuretés As, Se, Te et Sb est plus grande lorsque ce milieu est rendu oxydant, notamment par l'addition de HNO_3.

En effet, le mélange acide nitrique-acide hexafluorosilicique permet de dissoudre en plus du cuivre et de l'arsenic, davantage de sélénium, tellure et même l'antimoine selon les conditions opératoires. En travaillant avec un mélange d'acide fuosilicique et d'acide nitrique dans les conditions suivantes : P. atm.; solution d'attaque: H_2SiF_6 1.3 M et HNO_3 4 M; rapport Liquide-Solide: 8/1; température : 35°C; conditionnement: 3 heures.

On aura un résidu d'attaque qui représente environ 32% de l'échantillon initial. Ce résidu est fortement enrichi en or dont la teneur passe de 0,3 à 1%, et titre 0,3% Cu; 5,5% Ag; 1,8% As; 1,4% Se; 0,1% Te et 4,5 % Sb. Les solutions de lixiviation sont très riches en cuivre, argent et sélénium. Elles titrent en moyenne 35-37 g/l Cu; 11-12 g/l Se; 9-10 g/l Ag; 3,6-3,7 g/l As; 2,4-2,6 g/l Sb et 1,7-1,8 g/l Te.

Ce milieu d'attaque touche à toutes les phases minérales contenant Cu, Ag, As, Se, Te et Sb, telles que $CuSO_4$, CuO, Cu_2S, AgCuSe, Ag_2Se, Ag_2Te, Cu_7Te_5, $AgAsSe_2$, Bi_2O_3 et As_2O_3.

Cette méthode s'applique assez bien à la définition d'un processus qui conduirait à obtenir l'élimination quasitotale d'éléments gênant pour la récupération de l'or, et doit être considerée comme une voie interessante pour valoriser les boues à un moment où tous les métaux sauf l'or sont économiquement peu attractifs. L'application de cette méthode doit être associée avec la récupération sélective des métaux mis en solution.

CHAPITRE IX

RÉCUPÉRATION DES ÉLÉMENTS A PARTIR DES SOLUTIONS DE LIXIVIATION

I. INTRODUCTION

Après la mise en solution les impuretés chimiques contenues dans les boues anodiques RTM, il faut les extraire à partir des solutions, de manière sélective pour récupérer les éléments économiquement valorisables (Ag, Cu, Se, Te, ...) ou non sélective pour éliminer , si le marché n'est pas favorable, les éléments toxiques (As, Se, Te,...) sous une forme stable, compatible avec les contraintes de l'environnement. Compte tenu de la complexité des milieux de lixiviation (forte acidité, présence de plusieurs métaux à des concentrations très variables, ...), cette étape de séparation des métaux s'avère souvent délicate.

Avant d'aborder l'étude de l'extraction des éléments contenus dans les solutions de lixiviation par autoclavage en milieu sulfurique sous pression d'oxygène et par le milieu nitrofluorosilicique, nous donnons un rappel synthétique sur les techniques utilisées pour l'extraction de Cu, As, Se et Te à partir des solutions aqueuses.

La récupération du cuivre est connue dans les solutions issues de l'attaque acide sulfurique des minerais (Blazy 1986). Le procédé utilisé met en oeuvre l'extraction par solvant, avec des extractants de la famille des hydroxyoximes (Lix 64N, 62, 84, 622, 984), suivie d'électrolyse (Chang et al., 1979; Blazy, 1986; Coca et al., 1986; Mikuki et al., 1986; Zhou, 1988; Suttill et al., 1989; Gutierrez et al., 1990; Mariusz et al. 1990). Ce procédé a remplacé en grande partie la technique classique de cémentation. Il est utilisé dans plus de 25 installations dans le monde pour produire environ 780 000 tonnes de cuivre par an (Prasad et al., 1992).

L'élimination de l'arsenic à partir de l'électrolyte d'affinage du cuivre, a été réalisée par extraction par solvant, utilisant le TBP ou un extractant sélectif appelé "XI-104", fabriqué par Henkel (Schwab et al, 1976). Dans certaines installations, elle est aussi effectuée par électrolyse mais d'autres métaux sont également déposés.

Le Sélénium et le tellure ont été récupérés par cémentation sur du cuivre à partir des solutions d'électroaffinage (Kabanova et al., 1965) ou de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène des boues anodiques du cuivre (Jennings et al., 1968; Hoffmann, 1989).

II. SOLUTIONS SULFURIQUES D'AUTOCLAVAGE

Les solutions de lixiviation par l'acide sulfurique sous pression d'oxygène sont des milieux très acides (pH = -0,1 à -0,3) et leur potentiel électrochimique est de l'ordre de 340 à 380 mV/ECS. Elles contiennent du cuivre, de l'arsenic, du sélénium, du tellure et de l'antimoine. Les concentrations de ces éléments varient non seulement en fonction des conditions opératoires dans lesquelles s'effectue l'attaque, mais également suivant le degré d'oxydation des boues anodiques. Les compositions des solutions utilisées seront donc précisées lors de l'étude de chaque technique séparative.

L'étude de l'extraction de Cu, As, Se, Te et Sb à partir des solutions d'autoclavage a donc été effectuée en faisant appel aux techniques de cémentation, d'évapocristallisation, d'extraction par solvant et de précipitation.

II.1. Cémentation

Les potentiels normaux des éléments Cu, As, Se, Te, Sb et Fe, tableau III, montrent que la cémentation sur du cuivre doit permettre de récupérer le sélénium et le tellure, laissant l'arsenic et l'antimoine en solution. Cependant, si l'on utilise le fer tous les éléments seront cémentés. Toutefois, compte tenu de la complexité des solutions (acidité, concentrations des éléments, force ionique, ...) le déroulement de certaines réactions de cémentation peut être modifié.

Tableau IX-1: Echelle des potentiels standards (Robert et al., 1984-1985).

Réaction	Potentiel (V/E.N.H.)
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SeO_3 + H_2O$	+ 1,15
$H_6TeO_6 + 2\,H^+ + 2e = TeO_2 + 4H_2O$	+ 1,02
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e = Se^0 + 3H_2O$	+ 0,74
$Te^{4+} + 4e = Te^0$	+ 0,568
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2\,H_2O$	+ 0,56
$Cu^{2+} + 2e = Cu^0$	+ 0,3419
$HAsO_2 + 3H^+ + 3e = As^0 + 2H_2O$	+ 0,248
$SbO^+ + H^+ + 3e = Sb^0 + 2H_2O$	+ 0,212
$Fe^{2+} + 2e = Fe^0$	- 0,447

II.1.1. Cémentation sur poudre de fer

Les réactions qui peuvent avoir lieu lors de la cémentation sur le fer sont les suivantes:

$$Cu^{2+} + Fe^{0} = Cu^{0} + Fe^{2+} \quad (1)$$

$$Se^{4+} + 2Fe^{0} = Se^{0} + 2Fe^{2+} \quad (2)$$

$$Te^{4+} + 2Fe^{0} = Te^{0} + 2Fe^{2+} \quad (3)$$

$$2Sb^{3+} + 3Fe^{0} = 2Sb^{0} + 3Fe^{2+} \quad (4)$$

$$2As^{3+} + 3Fe^{0} = 2As^{0} + 3Fe^{2+} \quad (5)$$

$$Fe^{0} + 2H^{+} = Fe^{2+} + H_2 \quad (6)$$

De plus Fe^{2+} peut s'oxyder par l'oxygène dissous pour donner Fe^{3+} qui à son tour oxyde Fe^{0} suivant les réactions 7 et 8 :

$$4Fe^{2+} + 4\,H^{+} + O_2 = 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad (7)$$

$$2Fe^{3+} + Fe^{0} = 3\,Fe^{2+} \quad (8)$$

La cémentation sur poudre de fer a été effectuée sur une solution de lixiviation contenant Cu 13,6 g/l, As 1,67 g/l, Se 0,872 g/l, Te 0,195 g/l et Sb 0,181 g/l. La quantité de poudre de fer utilisée est égale à la somme des quantités stoechiométriques des réactions 1 à 5.

La variation temporelle de l'épuisement de la solution est donnée figure IX-1 pour Cu et As et figure IX-2 pour Se, Te et Sb. On en déduit que tous les éléments considérés sont cémentés avec une cinétique très rapide ne dépassant pas une minute. Les taux de cémentation obtenus sont ainsi de 99% Cu, 93% Se, 33% Te, 18% As et 10% Sb. Ces résultats sont donc compatibles avec les prévisions thermodynamiques.

Le calcul des bilans matières à partir des concentrations des éléments dans les solutions avant et après cémentation montre une consommation en fer correspondant à 0,8 fois la stoechiométrie des réactions 1 à 5.

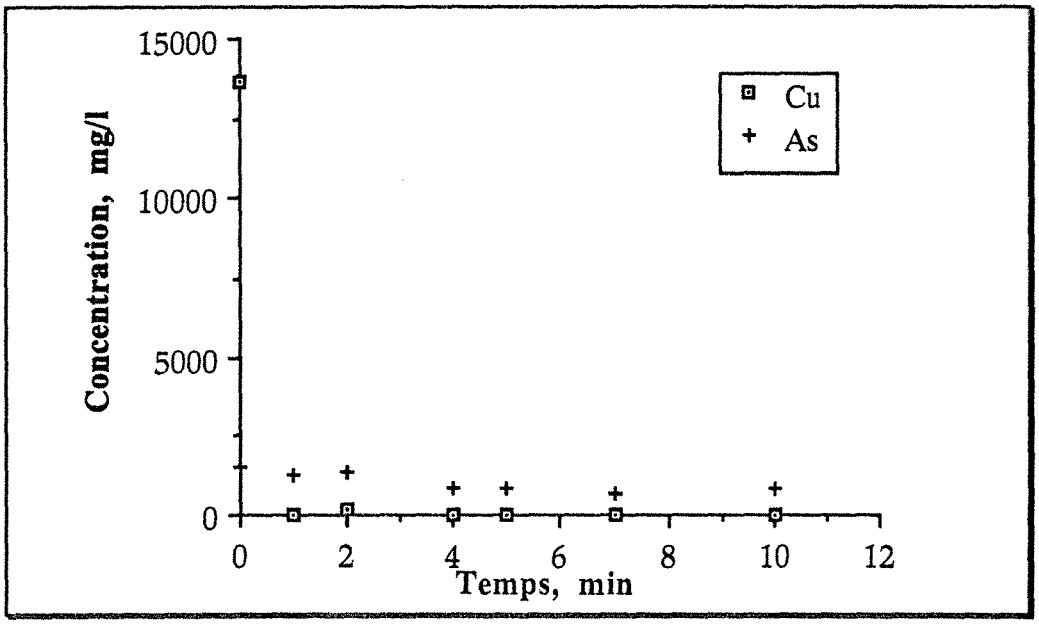


Figure IX-1: Cémentation de Cu et As sur poudre de fer à partir des solutions de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène.

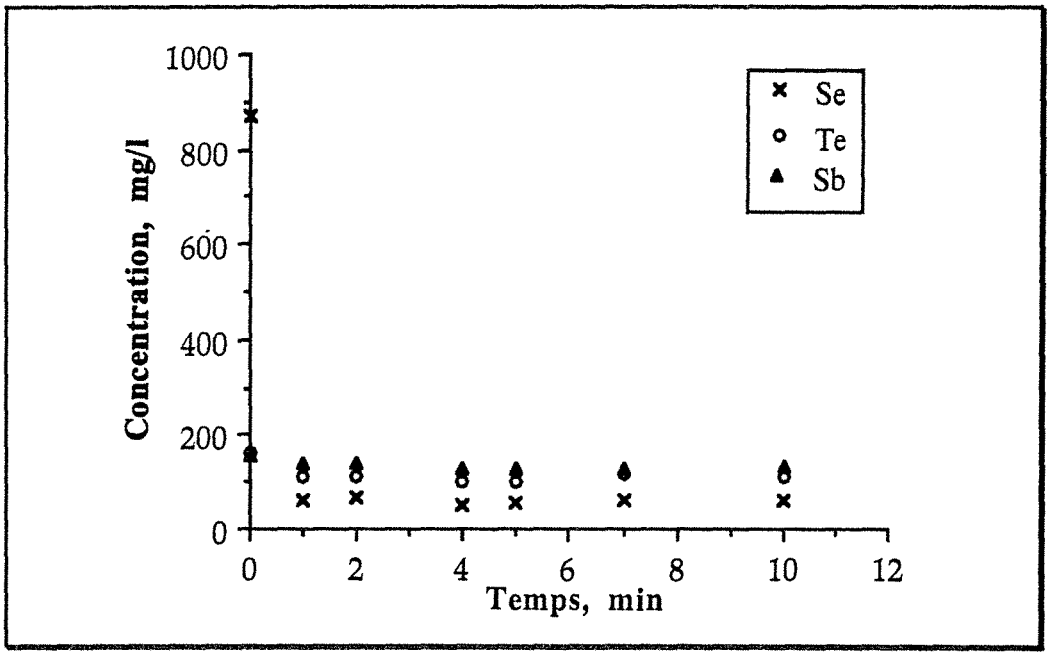


Figure IX-2: Cémentation de Se, Te et Sb sur poudre de fer à partir des solutions de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène.

La détermination de la quantité de fer nécessaire pour déposer le maximum des éléments a été étudiée en utilisant des quantités variables de fer par rapport à la stoechiométrie de la somme des réactions 1 à 5. La durée des essais est de 2 minutes.

Il apparait d'après les figures IX-3 et IX-4 que le maximum de cémentation des éléments, surtout Cu et Se est atteint en travaillant avec une quantité de fer correspondant à une concentration de 15 g/l. La consommation réelle de fer est de 0,9 fois la stoechiométrie des réactions 1 à 5, avec cémentation de 99% Cu, 93% Se, 40% As, 25% Te et 15% Sb. L'augmentation de la consommation du fer par rapport à l'étude de la cinétique est due à la cémentation de l'arsenic.

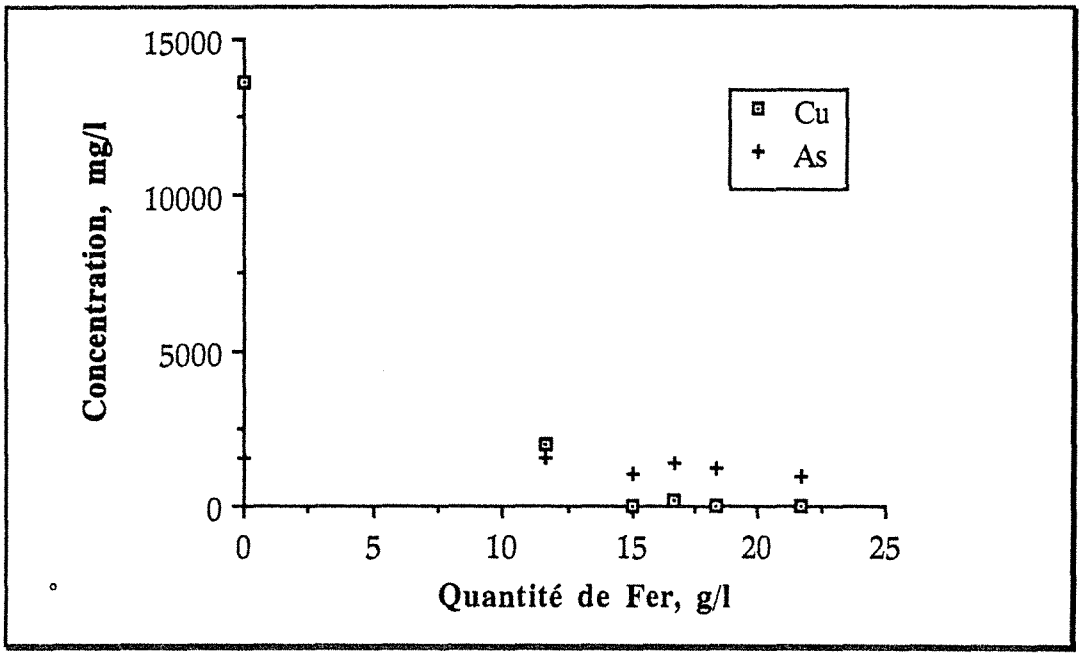


Figure IX-3: Influence de la quantité de fer sur la cémentation de As et Cu.

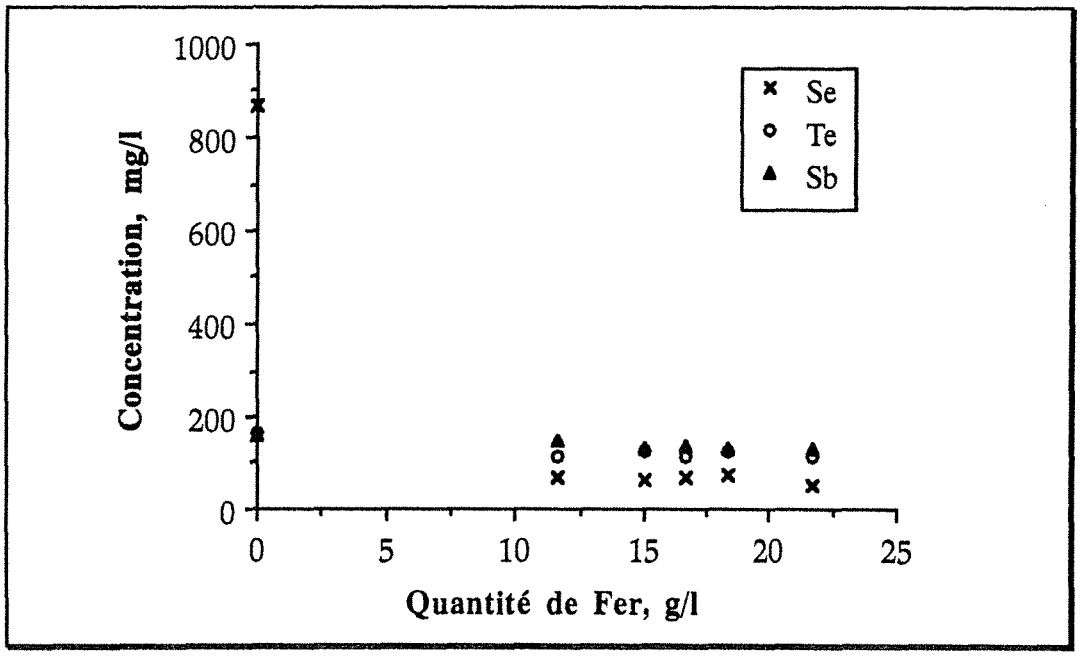


Figure IX-4: Influence de la quantité de fer sur la cémentation de Se, Te et Sb.

II.1.2. Cémentation sur poudre de cuivre

Les essais ont été réalisés avec la même solution que pour la cémentation sur fer, en utilisant une quantité de poudre de cuivre correspondant à 12 fois la stoechiométrie des réactions 9 et 10 :

$$Se^{4+} + 2Cu^0 = Se^0 + 2Cu^{2+} \qquad (9)$$

$$Te^{4+} + 2Cu^0 = Te^0 + 2Cu^{2+} \qquad (10)$$

Les résultats obtenus montrent que, comme prévu, seuls le sélénium et le tellure sont cémentés. La figure IX-5 donne la variation temporelle des taux de cémentation de ces deux éléments, qui atteignent au bout de 30 minutes 90% Se et seulement 36% Te. La cinétique est donc beaucoup moins rapide que dans le cas de la cémentation sur fer.

La quantité de cuivre consommée au bout de 30 minutes de cémentation correspond à 1,3 fois la stoechiométrie de réactions 9 et 10.

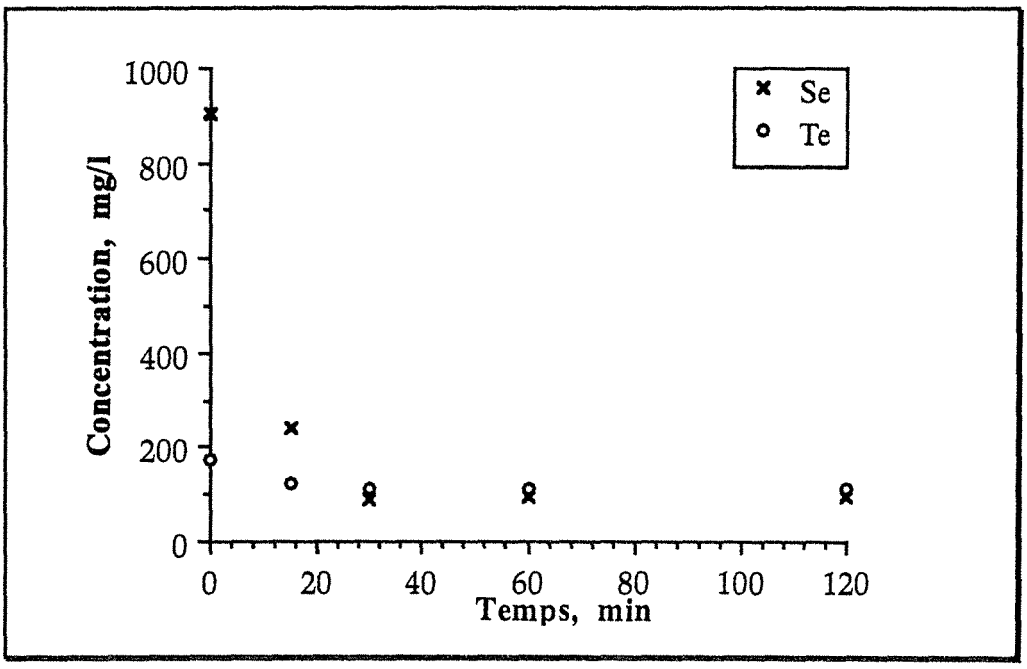


Figure IX-5: Cémentation de Se et Te sur poudre de cuivre à partir des solutions de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène.

Jennings et al. (1968) et Hoffmann (1989) rapportent qu'une augmentation de la température améliore la cémentation du tellure. Des essais ont alors été effectués à des températures de 20, 60 et 80 °C, avec un temps de conditionnement de 30 mn et une quantité de cuivre correspondant à 4 fois la stoechiométrie de cémentation de Se et de Te. Le tableau IX-2 présente les résultats de ces essais. On en déduit que la température n'a pas d'effet sur la cémentation de ces deux éléments et ces résultats concordent avec ceux rapportés par Kabanova et al., 1965.

Tableau IX-2: Influence de la température sur la cémentation du Se et du Te sur la poudre de cuivre, à partir des solutions de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène.

Température, °C	Cémentation Se, %	Cémentation Te, %
20	90	36
60	90	31
80	91	37

La détermination de la quantité de cuivre optimale nécessaire pour cémenter le maximum de Se et Te a été effectuée en utilisant des quantités variables, à une température de 80°C et pendant 30 minutes. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IX-6.

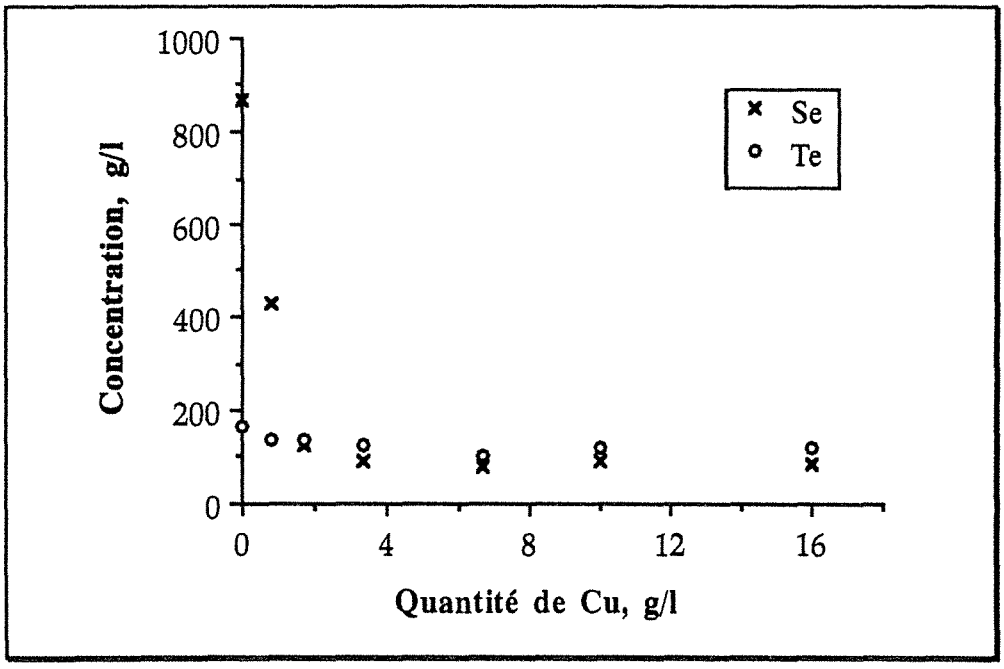


Figure IX-6 : Influence de la quantité de cuivre sur la cémentation des élémens.

On en déduit que l'utilisation d'une quantité de cuivre correspondant à 4 fois la stoechiométrie des réactions 9 et 10 permet d'extraire 91% Se et 37% Te. La quantité de cuivre consommée est d'environ 1,1 fois. Il semble donc que la température à un effet favorable sur la réduction de la consommation du cuivre lors de la cémentation.

II.1.3. Conclusion

La cémentation sur le fer permet de récupérer plus de 90% de sélénium et de cuivre. Néanmoins elle n'est pas sélective car une partie du tellure est également cémentée. La solution résiduelle est riche en fer, titrant 14,1 g/l Fe; 1,3 g/l As; 0,1 g/l Sb; 0,11 g/l Te; 0,06 g/l Se et 0,01 g/l Cu. De cette solution, il serait alors possible d'éliminer As sous forme d'arséniate de fer.

Cependant, la cémentation sur poudre de cuivre aboutit à la récupération de la quasi totalité du sélénium et de presque autant de tellure que la cémentation sur le fer.

Par conséquent, la séparation entre le cuivre et le sélénium peut être réalisée en procédant par cémentation préalable du sélénium sur le cuivre; ensuite, la solution épuisée en Se et enrichie en Cu est soumise à la cémentation sur poudre de fer.

II.2. Evapocristallisation

Lors de l'étude de l'autoclavage des boues RTM, il a été montré que l'utilisation de rapports liquide/solide très faibles provoque la précipitation du sulfate de cuivre, soit au cours de l'autoclavage soit après séparation liquide-solide et refroidissement du filtrat. On peut donc envisager la récupération du cuivre par évapocristallisation.

Ainsi, sur une solution qui titre 13,62 g/l Cu; 1,55 g/l As; 0,87 g/l Se; 0,16 g/l Te et 0,16 g/l Sb, deux essais ont été réalisés en faisant varier le taux d'évaporation. Les résultats obtenus montrent bien que l'on cristallise du sulfate de cuivre. Toutefois, il se forme aussi un précipité fin de couleur rouge, qui rappelle le sélénium, dont la quantité est d'autant plus importante que le taux d'évaporation est élevé.

Les taux de récupération sont donnés tableau IX-3. L'évapocristallisation du cuivre semble donc peu sélective. En effet, bien que l'on récupère jusqu'à 97% Cu, lorsque le taux d'évaporation de la solution est de 85 %, on entraîne également dans le précipité les autres

éléments, notamment l'antimoine. Toutefois, si l'on considère l'analyse chimique effectuée sur des cristaux de sulfate de cuivre, remis en solution après leur séparation du précipité de sélénium, on obtient des teneurs d'environ 39% Cu et moins de 0,01% pour les autres éléments (As, Se, Te et Sb). Il s'agit donc d'un produit relativement pur et cela est confirmé par les observations et l'analyse au MEB, comme le montre la figure IX-7.

Tableau IX-3: Résultats des tests d'évapocristallisation du cuivre à partir de la solution d'autoclavage.

Taux d'évaporation	Taux de récupération, %				
%	Cu	As	Se	Te	Sb
73	76	15	14	17	51
85	97	24	25	26	58

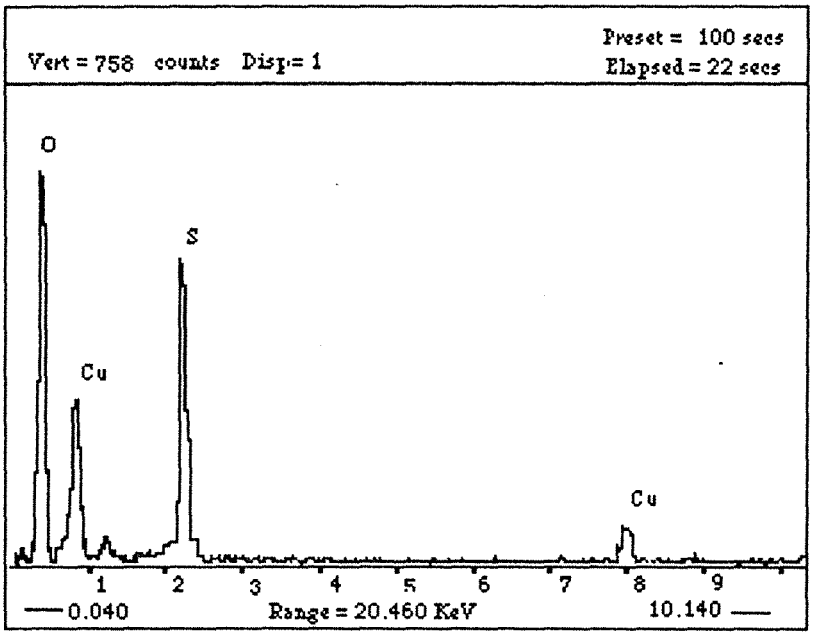
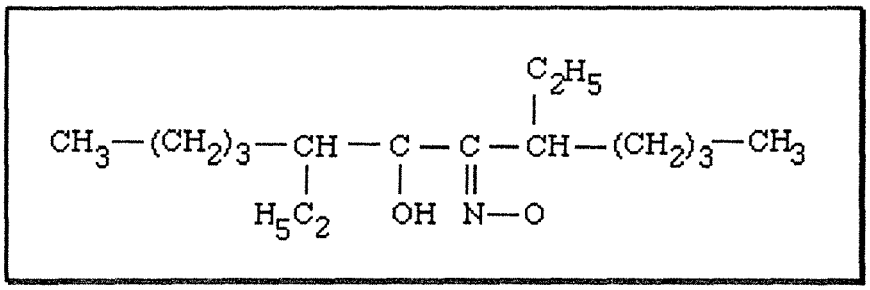


Figure IX-7: Spectre MEB des cristaux de sulfate de cuivre obtenus par évapocristallisation à partir des solutions de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène.

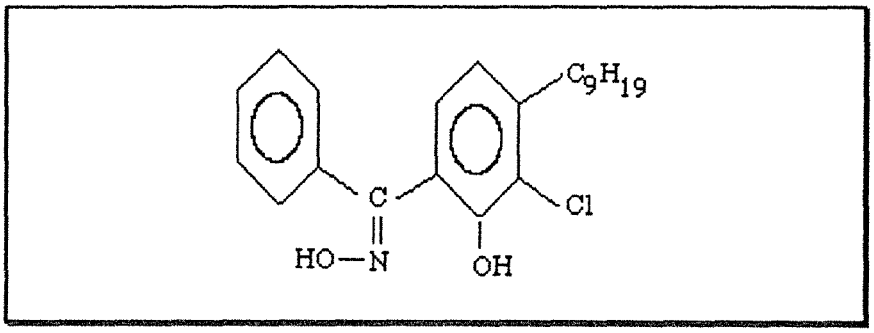
II.3. Extraction par solvant

L'objectif recherché en utilisant la technique d'extraction liquide-liquide est de récupérer sélectivement le cuivre. Pour cela, deux réactifs déjà connus comme extractants de cet élément en milieu sulfurique ont été utilisés. Ce sont le Lix 64N et le Lix 622, fournis par Henkel.

Le Lix 64N est un mélange de deux autres extractants, composé de 1% de Lix 63 (α hydroxyoxime) et de 99% de Lix 65N (2-hydroxy 5-nonylbenzophénone oxime). L'addition du Lix 63 a un effet synergique sur l'extraction de Cu par le Lix 65N.



Formule développée du Lix 63



Formule développée du Lix 65

Le Lix 622 est une variante du Lix 64N. C'est une salicylaldoxime, constituée du mélange 5-nonylsalicylaldoxime et tridecanol.

L'extraction du cuivre à partir de la solution sulfurique est tributaire du pH de la phase aqueuse comme le montre la réaction 11 :

$$[2R\text{-}H]_{org} + [Cu^{2+}]_{aq} = [R_2Cu]_{org} + 2H^+ \qquad (11)$$

II.3.1. Étude de l'extraction

Les essais ont été effectués à température ambiante, avec un rapport phase organique (Øo) sur phase aqueuse (Øa) de 1. Les paramètres étudiés sont le pH de la solution aqueuse, la concentration de l'extractant dans le kérosène et la cinétique d'extraction. Dans un premier temps seule la récupération du cuivre est examinée, la sélectivité vis-àvis des autres éléments sera étudiée une fois déterminées les conditions optimales d'extraction.

II.3.1.1. Effet du pH

La solution initiale est composée de Cu 25 g/l, As 2,55 g/l; Se 0,54 g/l; Te 0,296 g/l et Sb 0,208 g/l. Le temps de contact entre la phase organique de l'extractant à 10% en volume dans du kérosène et la phase aqueuse est de 15 min pour le Lix 64N et de 10 min pour le Lix 622. Les valeurs de pH testées varient de - 0,15 à 2,2.

Lors de l'ajustement du pH, Il y a une légère diminution des concentrations des éléments, due à la dilution et à la perte dans le précipité formé. Ce précipité est identifié au MEB (figure IX-8) comme étant du sulfate de sodium Na_2SO_4.

La figure IX-9 montre que la charge en cuivre de la phase organique augmente avec le pH, comme le laissait prévoir la réaction 11. Cependant, le Lix 622 paraît meilleur extractant à pH acide que le Lix 64N. L'allure des courbes permet de supposer que l'on puisse extraire davantage de cuivre pour des valeurs de pH supérieures à 2. Toutefois, la suite du travail est effectuée sur des solutions à pH 2, afin d'éviter la formation d'une grande quantité de sulfate de sodium, qui précipite lors de la neutralisation, une forte dilution, ainsi que la perte des éléments dans le précipité formé.

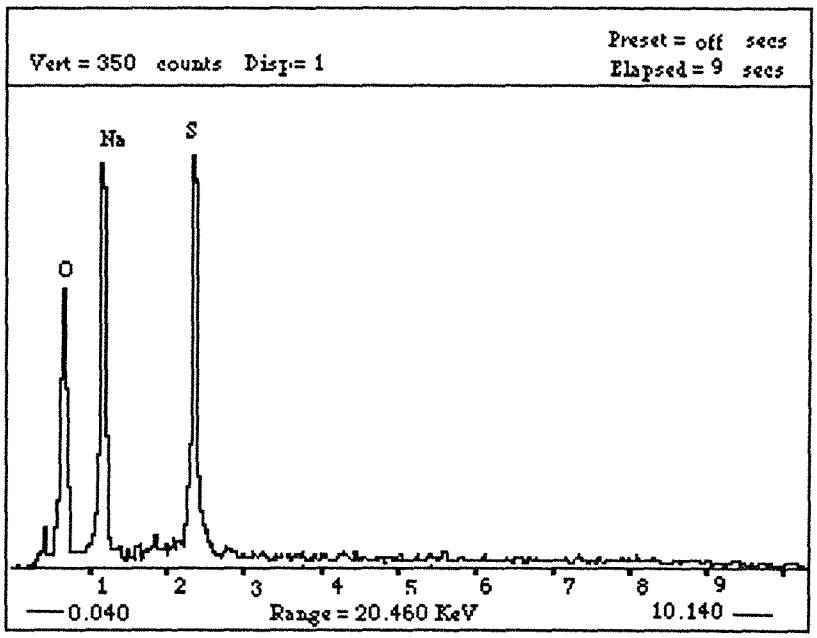


Figure IX-8 : Caractérisation au MEB du précipité de sulfate de sodium formé lors de l'ajustement du pH par NaOH de la solution d'autoclavage .

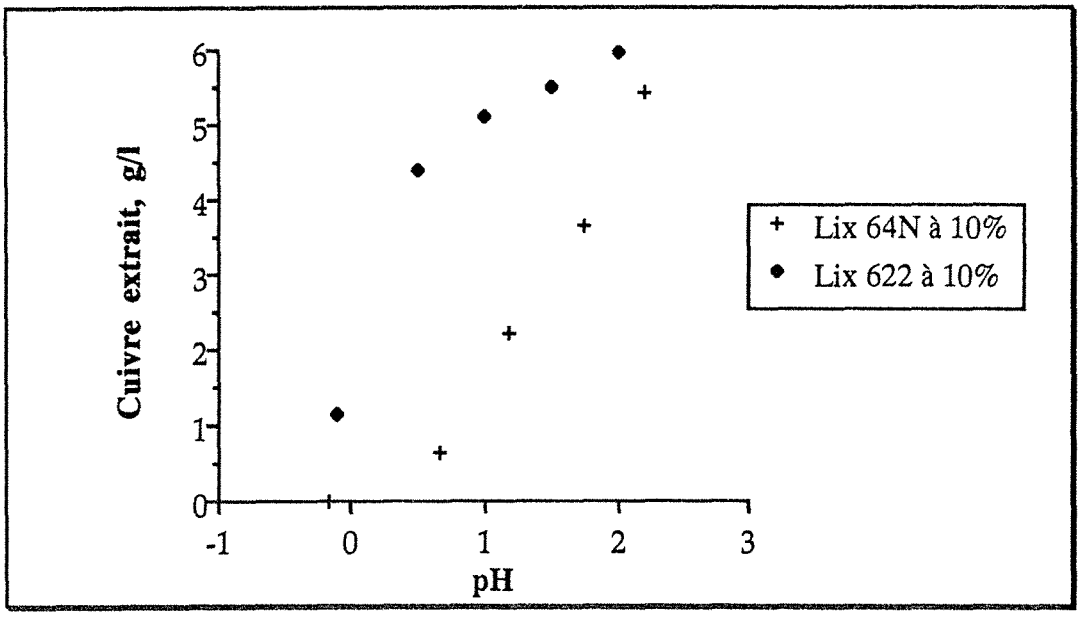


Figure IX-9: Effet du pH sur l'extraction du cuivre par le Lix 64N et le Lix 622 à 10% dans le kérosène, à partir de la solution sulfurique d'autoclavage, temps de contact 15 minutes; Øo/Øa = 1.

II.3.1.2. Influence de la concentration de l'extractant

La solution utilisée titre en environ 20 g/l de cuivre, après ajustement du pH à 2. Pour un temps de contact entre les deux phases de 15 minutes. On remarque, figure IX-10, que la charge de la phase organique augmente avec la concentration de l'extractant. Une concentration de 20% permet d'extraire environ 7 g/l Cu avec le Lix 64N et 9,7 g/l avec le Lix 622. Par ailleurs, à partir de 10% en volume, le pouvoir extarctant du Lix 622 devient nettement supérieur à celui du Lix 64N.

II.3.1.3. Cinétique d'extraction

La cinétique d'extraction du cuivre a été étudiée pour des temps de contact allant de 2 à 30 minutes. Notons que le temps nécessaire pour la séparation des phases est de l'ordre de 1 minute pour le Lix 64N et de 30 secondes pour le Lix 622.

Les résultats obtenus sont représentés IX-11. Ils montrent que la cinétique d'extraction est rapide aussi bien pour le Lix 64N que pour le Lix 622, 2 minutes.

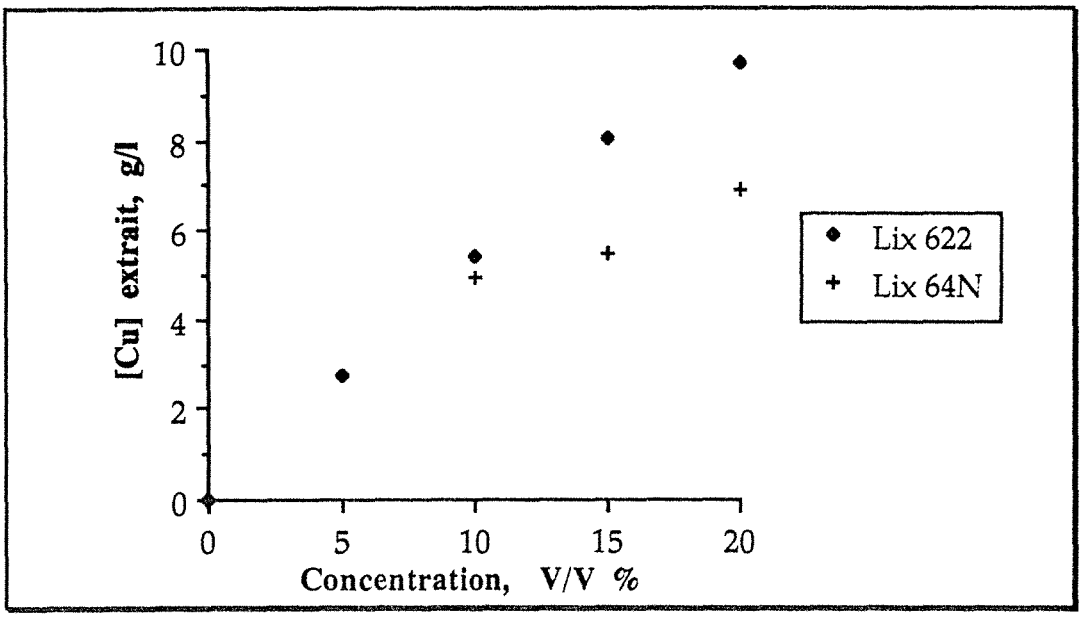


Figure IX-10 : Effet de la concentration du Lix 64N et du Lix 622 dans le kérosène sur l'extraction du cuivre à partir de la solution sulfurique d'autoclavage, pH 2; Øo/Øa 1; temps de contact 15 min.

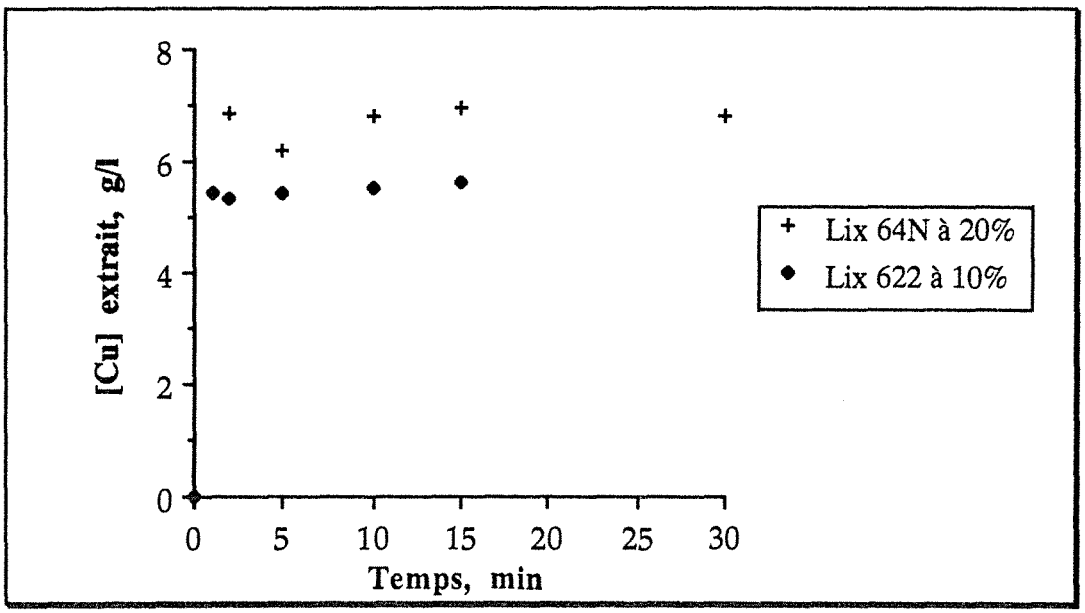


Figure IX-11: Cinétique d'extraction du cuivre par le Lix 64N à 20 et le Lix 622 à 10% dans le kérosène, à partir de la solution sulfurique d'autoclavage; pH 2; Øo/Øa 1.

II.3.1.4. Isothermes d'extraction

Les isothermes d'extraction ont été établis en opérant par étapes successives, à température ambiante, sur deux solutions neutralisées à pH = 2 et contenant :

- Solution 1 : 20,5 g/l Cu, 2,1 g/l As, 0,4 g/L Se, 0,18 g/l Te et 0,05 g/l Sb

- Solution 2 : 20,2 g/l Cu, 2 g/l As, 0,66 g/l Se, 0,17 g/l Te et 0,085 g/l Sb

La solution 1 a été utilisée pour le Lix 64N et la solution 2 pour le Lix 622, dans les conditions opératoires suivantes: temps de contact = 2 minutes; Extractant à 20%; Øo/Øa = 1.

Les résultats obtenus sont donnés figures IX-12 et IX-13. On en déduit, comme dans les résultats précédents, que le Lix 622 extrait mieux le cuivre. En effet, en 3 étages il permet de récupérer environ 99 % Cu, alors que le Lix 64 N n'extrait que 90% Cu en 5 étages. De plus, l'examen des taux d'extraction des éléments accompagnateurs, tableau IX-4, montre qu'il est relativement plus sélectif que le Lix 64N.

Tableau IX-4 : Extraction par solvant en milieu acide sulfurique par le Lix 64N à 20% (5 étages) et le Lix 622 à 20% (3 étages); pH = 2; T° amb.; Øo/Øa 1; Temps de contact 2 minutes.

	Taux d'extraction, %				
Extractant	Cu	As	Se	Te	Sb
Lix 64N	95	10	12	19	21
Lix 622	99	0	0	2,5	5

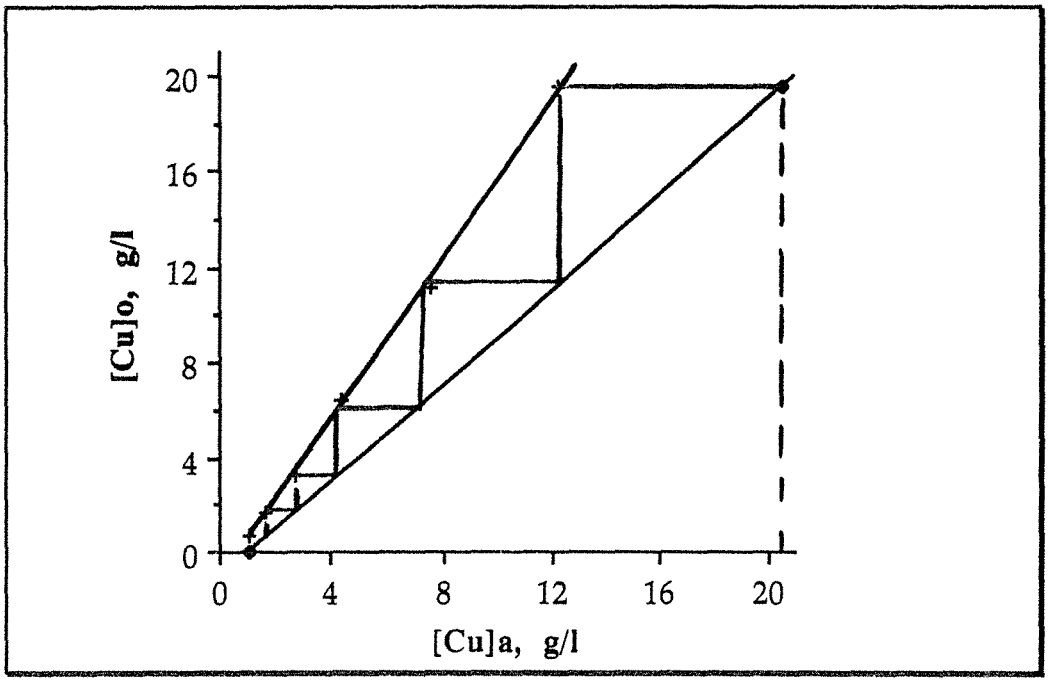


Figure IX-12: Isotherme d'extraction du cuivre par le Lix 64N à 20% dans le kérosène, à partir de la solution sulfurique d'autoclavage; T° amb.; pH 2; Øo/Øa = 1; temps de contact = 2 min.

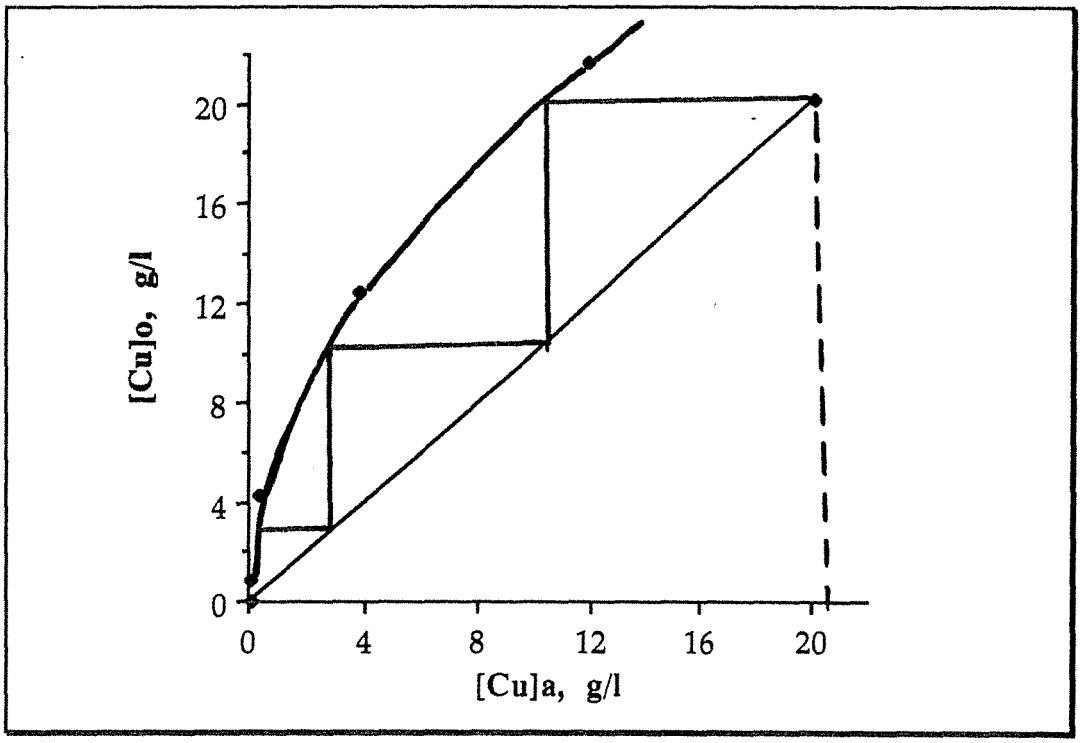


Figure IX-13 : Isotherme d'extraction du cuivre par le Lix 622 à 20% dans le kérosène, à partir de la solution sulfurique d'autoclavage; T° amb.; pH 2; Øo/Øa = 1; temps de contact = 2 min.

II.3.2. Étude de la réextraction du cuivre

La réextraction du cuivre à partir de la phase organique a été effectuée en utilisant l'acide sulfurique. Pour celà, les phases organiques de Lix 64N et de Lix 622 ont été chargées en cuivre, respectivement à 8,7 g/l et 9,6 g/l.

Les paramètres de l'étude sont la concentration de l'acide sulfurique et la cinétique de réextraction du cuivre, dans les conditions opératoires suivantes : Øo/Øa = 1, temps de contact = 10 minutes, température ambiante.

II.3.2.1. Effet de la concentration de H_2SO_4

Les concentrations de H_2SO_4 étudiées sont : 0,5; 1; 1,5 et 2 M. Les résultats sont présentés figure IX-14. Il apparait que la réextraction du cuivre à partir de la phase Lix 64N est plus facile que dans le cas du Lix 622, lorsque la concentration en acide sulfurique est inférieure à 2 M. Ce résultat était attendu car le pouvoir extractant de ce dernier est supérieur à celui du Lix 64N en milieu acide. Ainsi, les taux de réextraction obtenus avec H_2SO_4 2M sont de 88% Cu pour la phase Lix 622 et 98% Cu pour la phase Lix 64N.

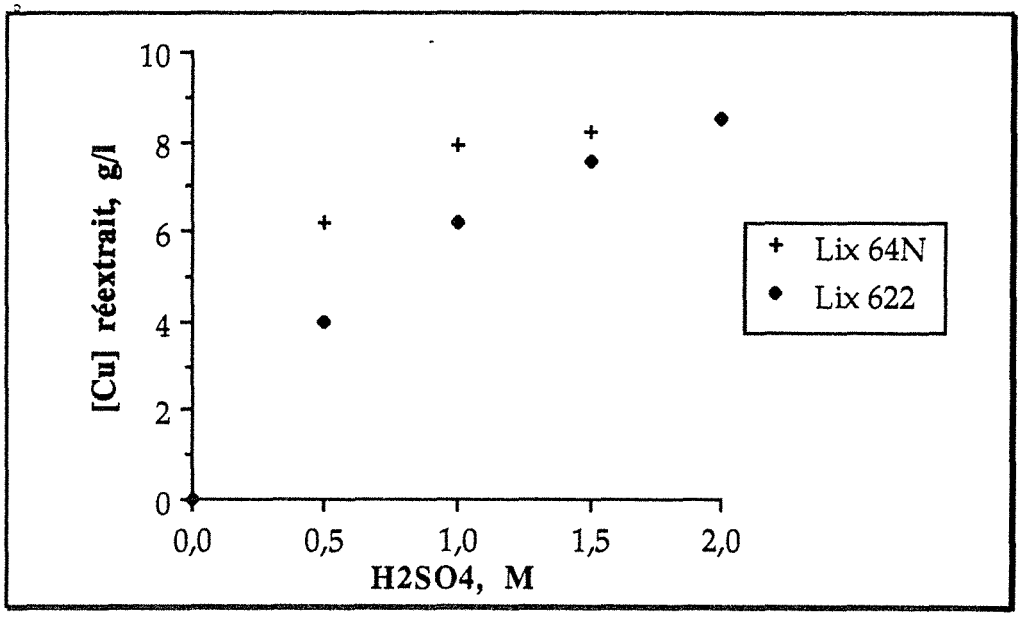


Figure IX-14: Effet de la concentration de H_2SO_4 sur la réextraction du cuivre; temps de contact 10 minutes, Øo/Øa =1

II.3.2.2. Cinétique de réextraction

La phase de réextarction étant de l'acide sulfurique 2 M, on fait varier le temps de contact entre 2 à 15 minutes. La figure IX-15 met en évidence une cinétique plus rapide pour la réextraction du cuivre à partir de la phase Lix 622. Pour un temps d'équilibre d'environ 10 minutes on réextrait la quasi totalité, soit ≈ 98% Cu.

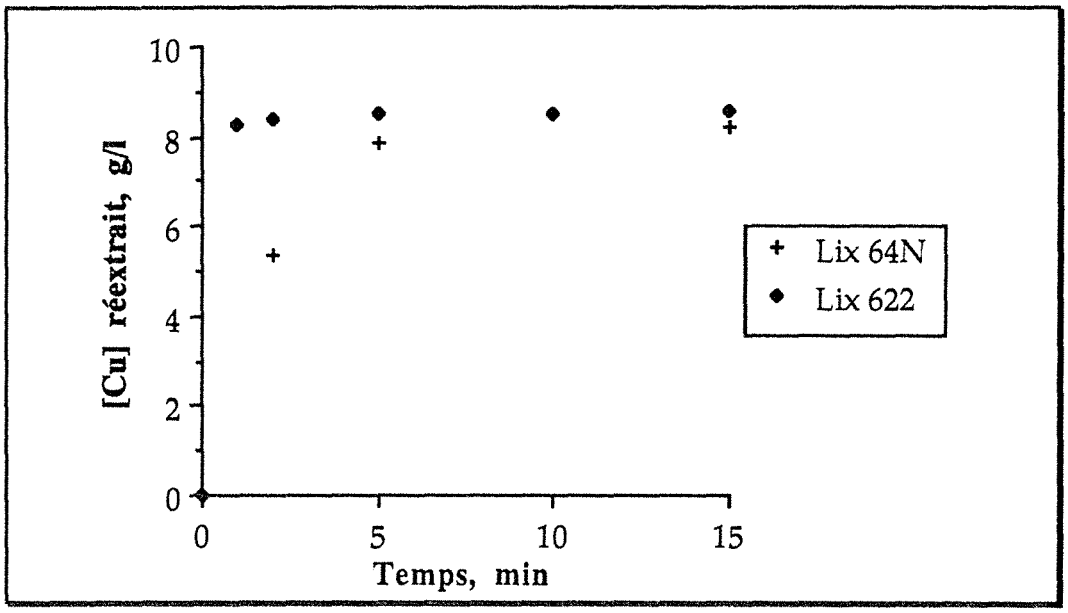


Figure IX-15: Cinétique de réextraction du cuivre par H_2SO_4 2M à partir des phases organiques Lix 64N et Lix 622 à 20%; Øo/Øa = 1

II.3.2.3. Isothermes de réextraction

Les résultats obtenus avec H_2SO_4 2M, pour des rapports Øo/Øa variables et un temps de contact de 10 min, tableau IX-5, permettent de confirmer que la réextraction du cuivre est plus facile à réaliser à partir de la phase Lix 64N que de la phase Lix 622. Ceci est dû au fait que le Lix 622 a un pouvoir extractant supérieur à celui du Lix 64N en milieu plus acide, et la réextraction de Cu à partir de cette phase Lix 622 nécessiterait probablement un milieu sulfurique de concentration supérieure à 2M. Ainsi, pour Øo/Øa = 3 on réextrait 96% du cuivre contenu dans la phase Lix 64N et pour Øo/Øa = 2 on n'extrait que 80% de Cu de la phase Lix 622. Les phases organiques titrent, respectivement 0,36 et 1,94 g/l de cuivre résiduel, et les phases aqueuses de réextraction contiennent 25 g/l Cu (Lix 64N) et 15,42 g/l Cu (Lix 622). On peut donc s'attendre, en partant de phases organiques chargées (20 g/l Cu) à des solutions de réextraction très riches, contenant 30 à 60 g/l de cuivre, et purifiées des autres éléments (As, Se, Te et Sb).

Tableau IX-5: Réextraction du cuivre à partir des phases organiques Lix 64N et Lix 622, par H_2SO_4 2M; T° amb.; Temps de contact 10 min.

	Lix 64N			Lix 622		
Øo/Øa	$[Cu]_o$, g/l	$[Cu]_a$, g/l	Réextraction, %	$[Cu]_o$, g/l	$[Cu]_a$, g/l	Réextraction, %
0,5	1,4	3,65	84	0,63	4,51	93
1,0	0,19	8,51	98	1,16	8,49	88
1,5	/	/	/	1,48	12,25	85
2,0	0,37	16,65	96	1,94	15,42	80
3,0	0,36	25,00	96	/	/	/

II.4. Neutralisation - précipitation

Compte tenu des résultats de la cémentation sur poudre de fer et de cuivre, de l'extraction par solvant et de l'évapocristallisation, à partir des solutions sulfuriques d'autoclavage, on s'est proposé d'éliminer l'arsenic à partir des solutions issues de l'étape de cémentation sur le cuivre suivie de l'évapocristallisation et de la cémentation sur cuivre suivie de l'extraction du cuivre par le Lix 64N, bien que le Lix 622 soit plus performant.

Les solutions issues des deux voies sont soumises à une cémentation sur fer pour éliminer Cu, Se et Te résiduels et pour enrichir la solution en fer en vue de la précipitation d'une phase ferriarsenifère.

La cémentation sur fer à partir des deux solutions a permis d'éliminer essentiellement le cuivre et partiellement Se, Te et Sb. Le tableau IX présente les résultats obtenus.

Tableau IX-6: Cémentation des éléments sur le fer après évapocristallisation et après extraction par le Lix 64N.

	Elément	Cu	As	Se	Te	Sb	Fe
Solution issue de l'évapocristallisation	Conc. init., g/l	8,17	5,29	0,42	0,55	0,24	/
	Conc fin., g/l	0,94	4,91	0,1	0,23	0,19	3,77
	Cém., %	89	7	75	58	19	/
Solution issue de l'extraction par le Lix 64N	Conc. init., g/l	2,49	2,39	0,19	0,23	0,07	/
	Conc fin., g/l	0,007	2,17	0,06	0,09	0,04	2,71
	Cém., %	99,7	9	66	61	39	/

Pour la neutralisation - précipitation des éléments à partir de la solution finale, le fer en solution qui a servi pour la cémentation des éléments se trouverait sous forme de Fe^{2+} et Fe^{3+}. La présence de Fe^{3+} est très importante pour l'élimination de l'arsenic (Talbaoui, 1989). Afin d'extraire le maximum de As, nous avons essayé, avant de neutraliser la solution par NaOH, d'oxyder Fe^{2+} en Fe^{3+} par de l'eau oxygénée, selon la réaction :

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ = 2Fe^{3+} + 2H_2O \qquad (12)$$

Après addition d'eau oxygénée en excés par rapport à la quantité stoechiométrique de la réaction 12, et ajustement du pH à une valeur de 11, pour précipiter l'arsenic et le fer et éliminer également les autres éléments présents, le précipité formé est constitué essentiellement de cristaux blancs de Na_2SO_4, et un solide brun dont l'analyse au MEB montre l'existence de formes minérales contenant à la fois le fer et l'arsenic (figure IX-16). L'analyse chimique de cette phese permet d'établir une formule chimique qui ne correspond pas tout à fait à l'arseniate de fer. L'analyse DRX montre la présence du sulfate de sodium et probablement l'existence de $Fe_2As_4O_9$; cette incertitude est due au fait que les pics relatifs à cette phase sont tous masqués par ceux relatifs à la phase majoritaire de Na_2SO_4. Les résultats de la neutralisation sont donnés dans le tableau IX-7. Ils laissent apparaitre l'élimination quasi totale de tous les élémensts, surtout Fe et As qui semblent former une seule phase, et l'obtention de solutions résiduelles relativement épurées.

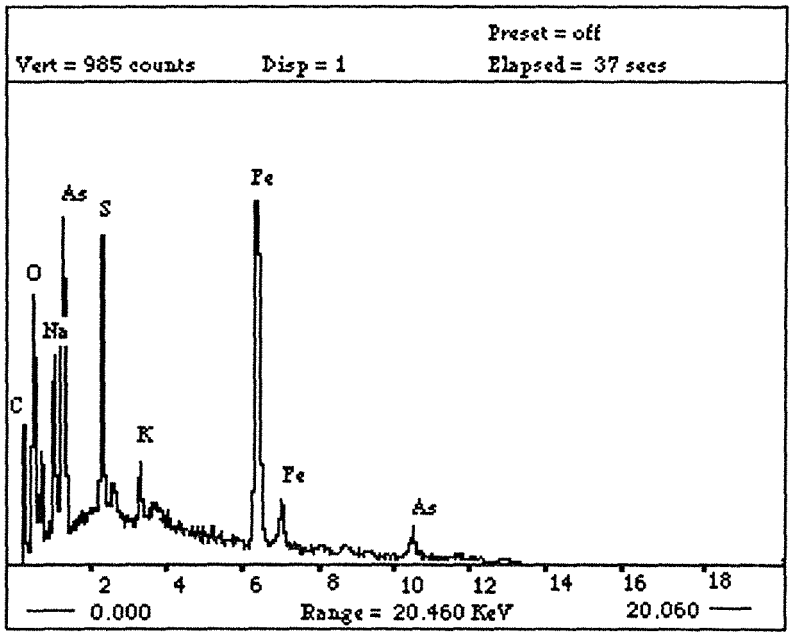


Figure IX-16 : Spectre MEB du précipité de neutralisation de la solution ferrifère obtenue par cémentation des éléments sur poudre de fer.

Tableau IX-7: Précipitation des éléments, contenus dans les solutions résiduelles de cémentation sur le fer, par neutralisation.

	Elément	Cu	As	Se	Te	Sb	Fe
Solution issue de l'évapocristallisation	Conc. init., mg/l	700	3845	82	178	150	2827
	Conc fin., mg/l	0	185	32	0	4	0
	Elimination, %	100	95	61	100	97	100
Solution issue de l'extraction par le Lix 64N	Conc. init., mg/l	8	2347	70	100	47	2935
	Conc fin., mg/l	4	4	31	4	3	106
	Elimination, %	50	99,8	56	96	94	96

II.5. Conclusion

Les solutions sulfuriques d'autoclavage des boues anodiques RTM, sont surtout riches en cuivre et en arsenic. Elles contiennent également Se, Te et Sb.

L'extraction du cuivre peut être réalisée soit par évapocristallisation, soit par extraction par les solvants Lix 64N ou Lix 622 à pH 2. L'utilisation du Lix 622 permet de réduire le nombre d'étages d'extraction. L'extraction par solvant est plus sélective vis à vis du cuivre que par évapocristallisation.

La majeure partie du sélénium peut être récupérée par cémentation sur le cuivre. Le tellure est récupéré surtout lors de de la cémentation sur le fer. L'arsenic et une partie de l'antimoine sont éliminés avec le fer par neutralisation par NaOH.

Il est donc possible de récupérer de façon relativement sélective les éléments contenus dans les solutions de lixiviation en milieu acide sulfurique sous pression d'oxygène.

Ainsi, le sélénium et une faible partie du tellure peuvent être d'abord récupérés par cémentation sur du cuivre, avec des rendements respectifs de l'ordre de 90 et 36 %. Ensuite, par extraction par solvant utilisant le Lix 622 ou par évapocristallisation on peut extraire plus de 90% de cuivre; puis, de la solution aqueuse épurée en Cu, Se et d'une partie de Te on cémente sur du fer la quasi totalité du tellure et du reste de sélénium. Enfin, par neutralisation de la solution issue de cette dernière étape et riche en fer on élimine l'arsenic sous forme d'une phase ferroarsénifère, ainsi que l'antimoine. Le procédé à mettre en oeuvre nécessite donc la combinaison des techniques de cémentation, d'évapocristallisation ou d'extraction par solvant et de neutralisation-précipitation.

III. SOLUTIONS DE LIXIVIATION NITROFLUOROSILICIQUE

Le mélange "acide hexafluorosilicique-acide nitrique" met en solution le cuivre, le sélénium, l'argent, l'arsenic, l'antimoine et le tellure. Il s'agit donc de rechercher des méthodes séparatives pour l'extraction sélective de ces éléments. Pour cela, les techniques mises en oeuvre au cours de cette étude sont la précipitation , la cémentation et l'extraction par solvant.

La composition moyenne des solutions de lixiviation est de 36 g/l Cu; 11,5 g/l Se; 9,5 g/l Ag; 3,6 g/l As; 2,5 g/l Sb et 1,7 g/l.

III.1. Précipitation de l'argent

L'argent peut être récupéré à partir des solutions de lixiviation par précipitation avec des ions chlorures (pKs = 9,75). Le chlorure de sodium et le chlorure de potassium ne peuvent être utilisés car on a également précipitation de Na_2SiF_6 (pKs = 3,6) et K_2SiF_6 (pKs = 6,1). Cependant, l'acide chlorhydrique et le chlorure d'ammonium permettent de contourner cette interférence, mais le choix s'est porté sur NH_4Cl au lieu de HCl afin d'éviter de trop acidifier la solution.

Pour déterminer la quantité de NH_4Cl nécessaire pour précipiter la totalité de l'argent, une série d'essais a été effectuée, à température ambiante, avec des ajouts de chlorure d'ammonium solide de telle sorte que la concentration dans la solution de lixiviation varie de de 0,02 à 2 M. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IX-8. On en déduit que la réaction est très quantitative. En effet, pour une concentration en chlorure de 0,1 M on précipite 99,9% de l'argent contenu à 0,1 M dans la solution de lixiviation.

Tableau IX-8: Précipitation de l'argent par NH_4Cl, à partit des solutions de lixiviation nitrofluorosilicique.

[NH_4Cl], M	0	0,02	0,05	0,1	0,6	1,2	2
Ag résiduel, mg/l	10890	7480	2624	12	3	9	21
Taux de précipitation, (%)	0	31	76	99,9	99,9	99,9	99,8

L'analyse chimique, la diffraction des rayons X et l'observation au MEB du précipité obtenu (figure IX-17) montrent qu'il est composé uniquement de AgCl. La réaction de précipitation est donc sélective.

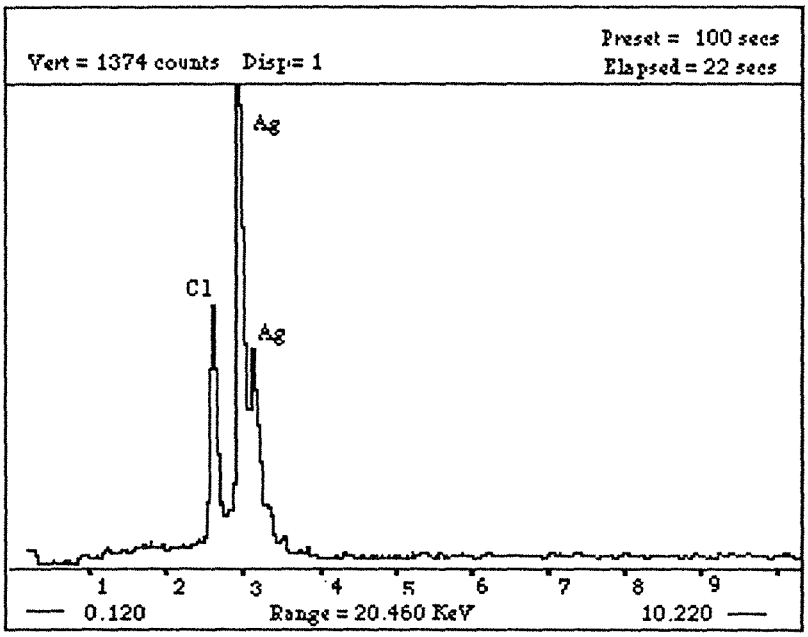


Figure IX-17: Spectre MEB du précipité formé lors de la précipitation par NH_4Cl.

D'après Charewicz et al. (1988), la récupération de l'argent métal à partir du chlorure d'argent, peut être réalisée par dissolution de ce précipité dans l'ammoniaque suivie de la cémentation sur du cuivre.

III.2. Cémentation

En plus du sélénium et du tellure (tableau IX-1), la cémentation sur du cuivre ou du fer permettrait de récupérer l'argent dont le potentiel standard redox à pH = 0 est de + 0,799 V/ENH (réaction 13). Elle a donc été menée directement sur les solutions de lixiviation et après récupération de l'argent par précipitation.

$$2\,Ag^{+} + Cu^{0} = 2\,Ag + Cu^{2+} \qquad (13)$$

III.2.1. Cémentation directe sur poudre de cuivre

Les essais ont été effectués à température ambiante et sous agitation magnétique, sur une solution composée de 34,27 g/l Cu; 10,16 g/l Ag; 11,87 g/l Se; 3,68 g/l As; 2,61 g/l Sb et 1,7 g/l Te . La quantité de cuivre utilisée est de l'ordre de 80 g/l, soit environ 4 fois la stoechiometrie totale de la cémentation de Ag, Se et Te, (réactions 9, 10 et 13).

Les résultats sont représentés figures IX-18, 19 et 20. Ils montrent que, comme le laisse prévoir les données thermodynamiques, on cémente dans l'ordre Ag, Se et Te. Ainsi, on récupère 83% Ag au bout de 5 min (figure IX-18), et 44% Se (figure IX-19) et 30% Te (figure IX-20) après 10 min de céméntation. Toutefois, on remarque que le sélénium et le tellure ont tendance à se remettre en solution à mesure que le temps de cémentation se prolonge. La consommation du cuivre après 10 minutes est de 2,2 fois la stoechiométrie de cémentation de Ag, Se et Te.

Par ailleurs, on observe une légère augmentation de la température ainsi qu'un dégagement d'un gaz brun qui serait NO_2. On aurait donc la réaction :

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO\,(\uparrow) + 2\,H_2O \qquad E_0 = 0{,}95\ V \qquad (14)$$

puis oxydation de NO en NO_2 à l'air.

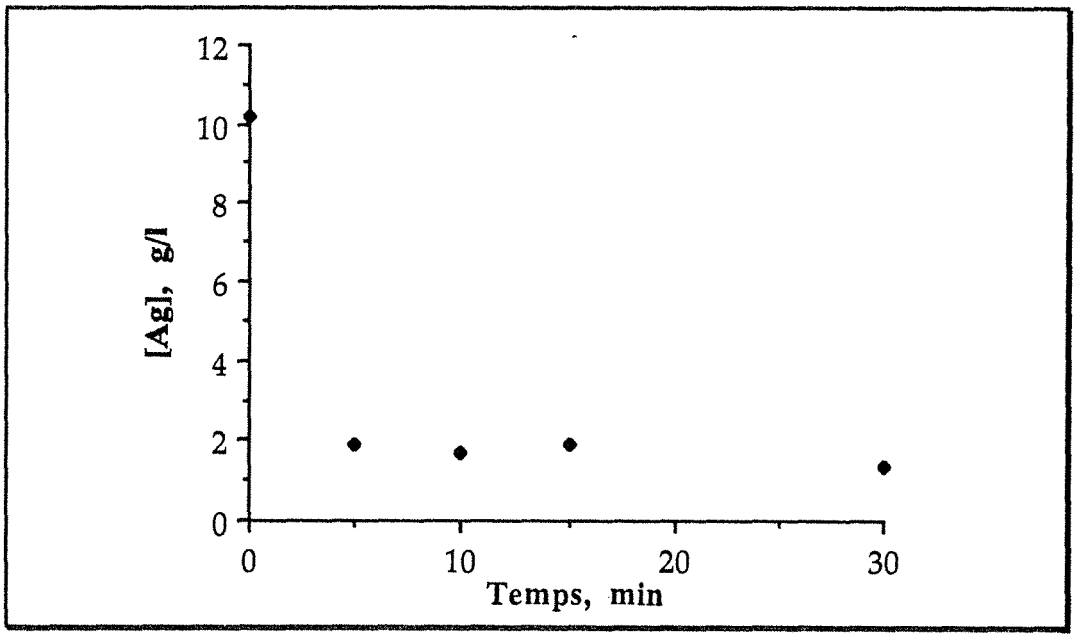


Figure IX-18 : Cémentation de l'argent sur poudre de cuivre, à partir des solutions de lixiviation des boues RTM en milieu nitrofluorosilicique.

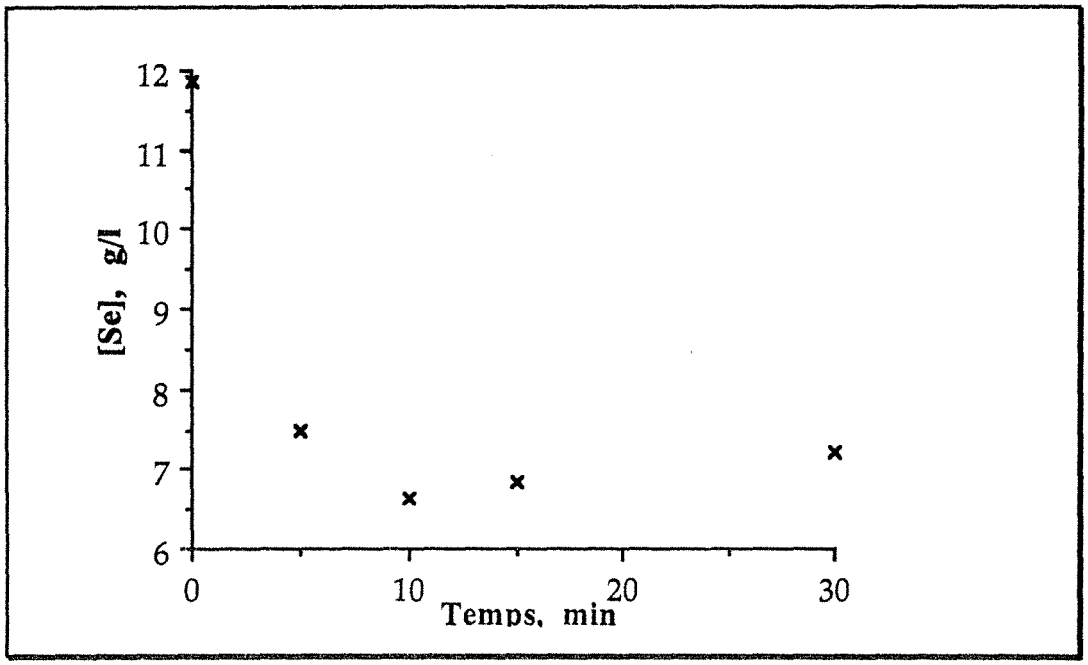


Figure IX-19 : Cémentation du sélénium sur poudre de cuivre, à partir des solutions de lixiviation des boues RTM en milieu nitrofluorosilicique.

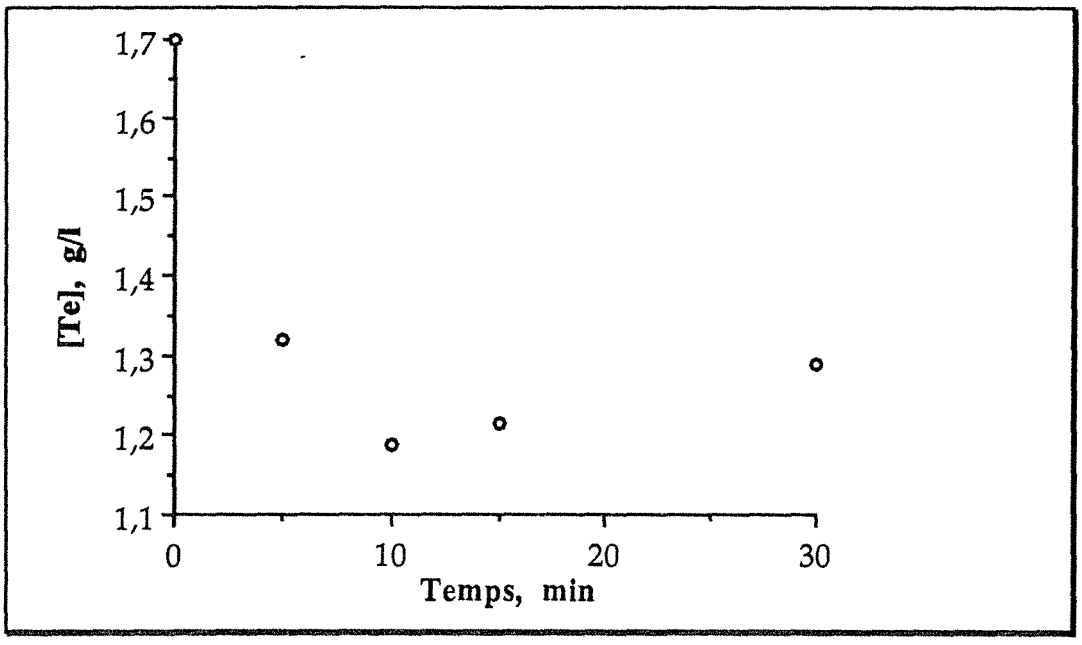


Figure IX-20 : Cémentation du tellure sur poudre de cuivre, à partir des solutions de lixiviation des boues RTM en milieu nitrofluorosilicique.

III.2.2. Cémentation sur poudre de cuivre après précipitation de l'argent

La solution initiale est une solution exempte d'argent, obtenue par précipitation de ce dernier par le chlorure d'ammonium. Elle contient 34,39 g/l Cu; 11,92 g/l Se et 1,7 g/l Te.

La cémentation a été conduite dans les mêmes conditions opératoires que dans le cas précédent. Les résultats obtenus sont donnés figures IX-21 et 22. Les taux de récupération de Se et Te restent médiocres, ne dépassant pas respectivement 52% et 46% au bout de 15 min de cémentation, avec une consommation en cuivre de 2,3 fois la stoechiométrie des réactions de cémentation de Se et Te.

III.2.3. Cémentation sur poudre de fer après précipitation de l'argent

Sur une solution résiduelle de cémentation sur poudre de cuivre de composition 86,05 g/l Cu; 9,23 g/l Se; 3,66 g/l As; 2,36 g/l Sb et 1,33 g/l Te, on a procédé à une cémentation sur poudre de fer afin de déposer le cuivre et tous les autres éléments, notamment le reste de Te et Se qui n'ont pas été récupérés lors de la cémentation sur le cuivre.

Les tests de cémentation ont eu lieu à température ambiante, avec une quantité de fer de 83 g/l, correspondant à environ une fois la stoechiométrie des réactions de cémentation de Cu, Se, Te, As et Sb, pour un rendement de 90%

On observe également lors de la cémentation un fort dégagement gazeux (NO_2 et H_2) et une importante réduction du volume de la solution.

Les résultats présentés figures IX-23, 24 et 25 montrent que les taux de cémentation atteignent un maximum au bout de 15 minutes. On récupère 95% Se, 94% Te, 93% As, 71% Sb et 63% Cu. La consommation du fer est de 30,24 g/l, soit environ 46% de la quantité nécessaire pour obtenir les rendements de cémentation des éléments récupérés. On peut donc supposer que les réactions ne se font pas uniquement sur le fer, mais également sur un autre métal, notamment le cuivre qui a déjà été déposé, et cela expliquerait alors le faible taux de cémentation de Cu.

La solution finale est donc riche en cuivre. Elle titre environ 31,62 g/l Cu; 30,24 g/l Fe; 0,68 g/l Sb; 0,42 g/l Se; 0,24 g/l As et 0,07 g/l Te.

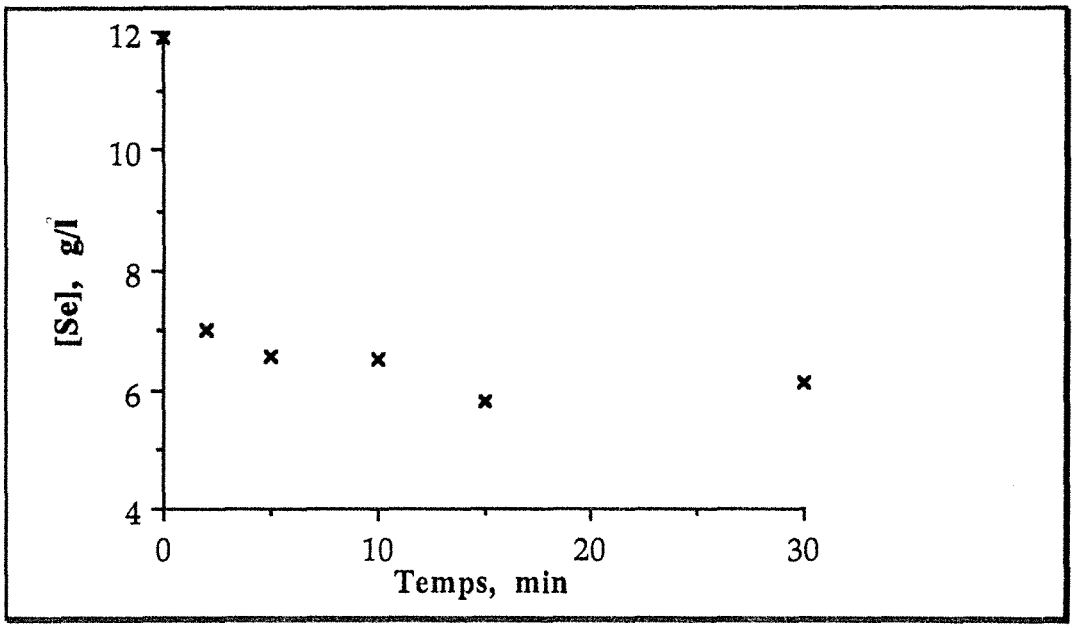


Figure IX-21 : Cémentation de Se sur poudre de cuivre, après précipitation de Ag, à partir des solutions de lixiviation des boues RTM en milieu nitrofluorosilicique.

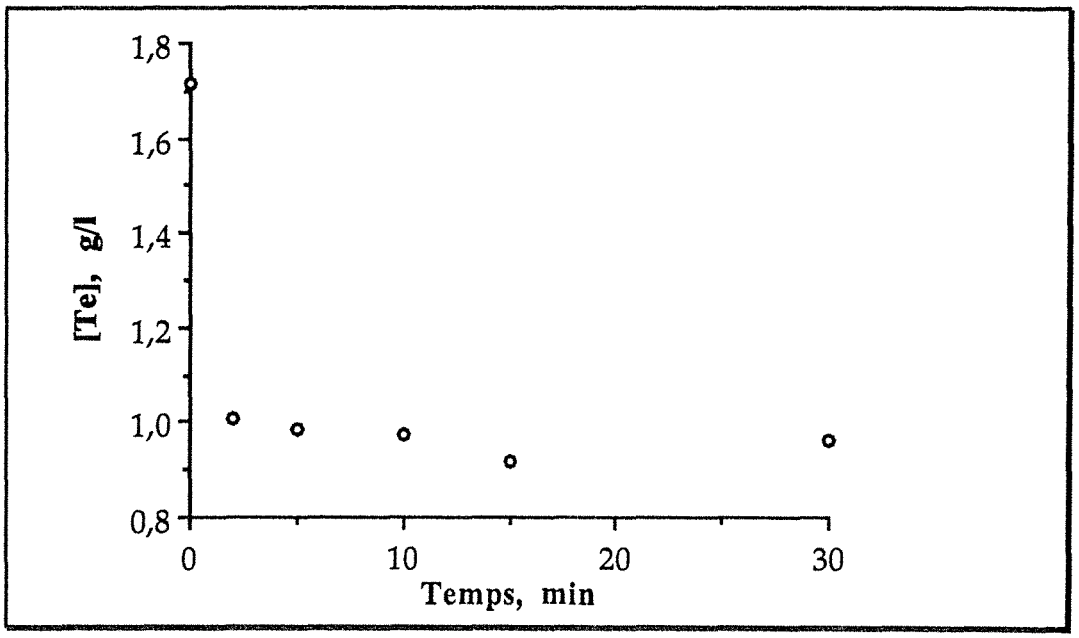


Figure IX-22 : Cémentation de Te sur poudre de cuivre, après précipitation de Ag, à partir des solutions de lixiviation des boues RTM en milieu nitrofluorosilicique.

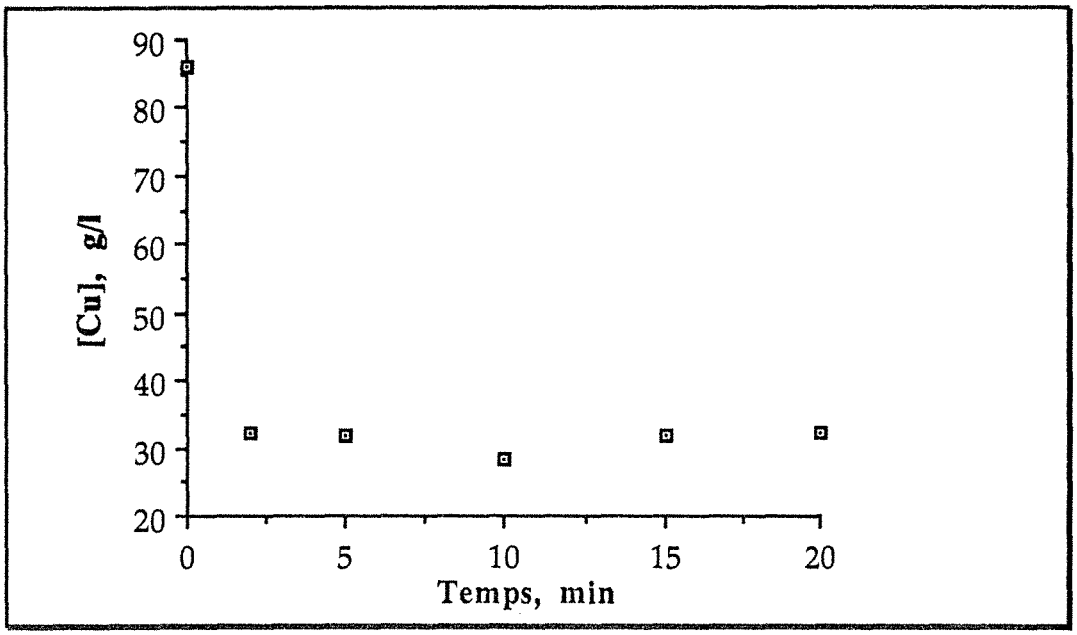


Figure IX-23 : Cémentation du cuivre sur poudre de fer à partir des solutions de lixiviation nitroflourosilicique.

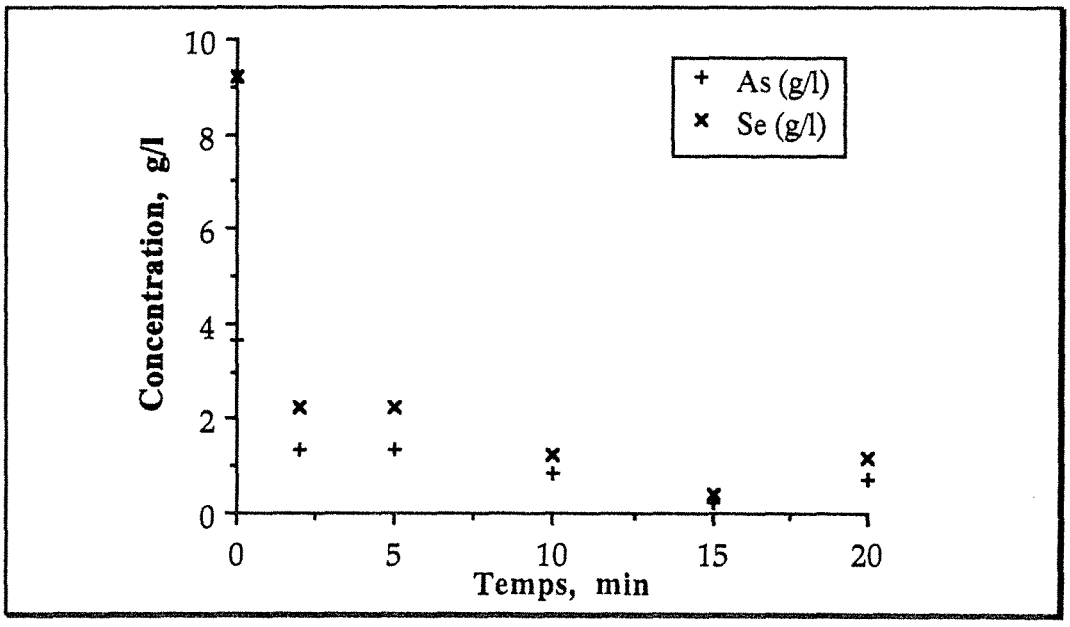


Figure IX-24 : Cémentation de As et Se sur poudre de fer, à partir des solutions de lixiviation nitrofluorosilicique

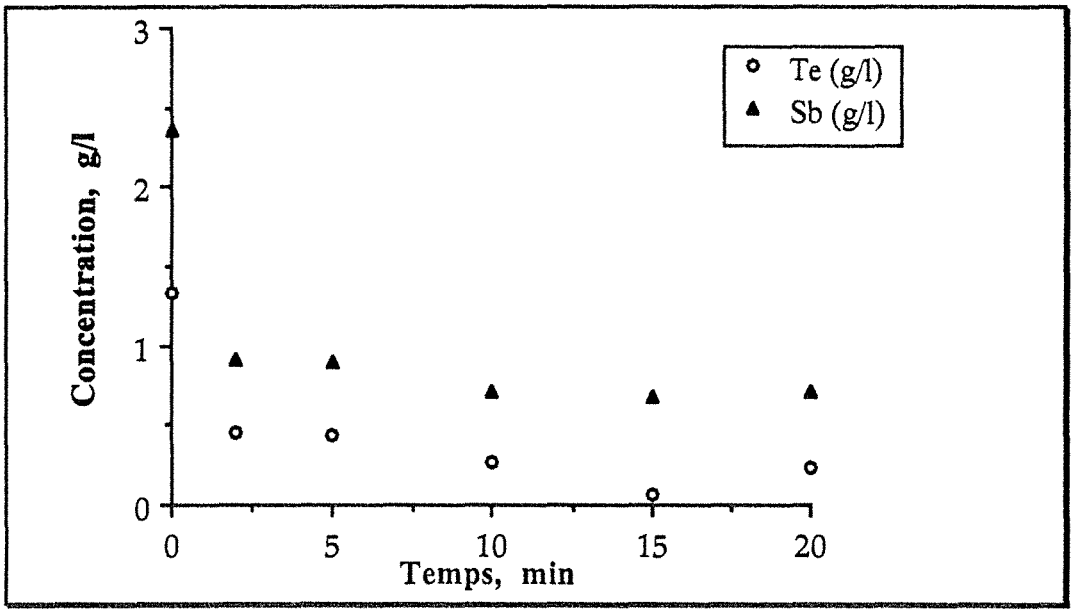
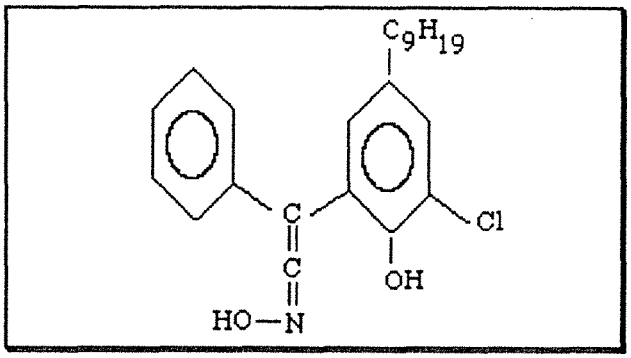


Figure IX-25 : Cémentation de Te et Sb sur poudre de fer, à partir des solutions de lixiviation nitrofluorosilicique

III.3. Extraction par solvant

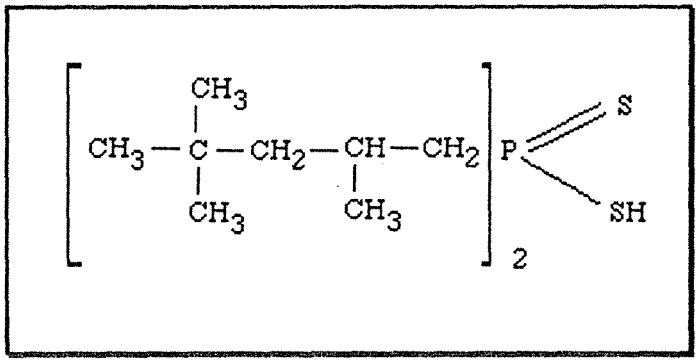
La cémentation du cuivre à partir des solutions nitrofluorosilicique étant médiocre, il a été fait appel à l'extraction par solvant. Les solutions étudiées sont issues de l'étape de précipitation de l'argent par le chlorure d'ammonium. Deux autres extractants ont été testés, le Lix 63-70 (produit Henkel) et le Cyanex 301 (produit Cyanamid).

Le Lix 63-70 est un mélange de dialkyl α-hydroxyoxime (Lix 63) et de ß-hydroxyoxime (Lix 70).



Formule développée du Lix 70

Le Cyanex 301, l'acide Bis (2,4,4 triméthylpénthyl) dithiophosphinique, est un acide fort. Il est connu pour ses capacités d'extraction non sélective des métaux lourds dans des solutions à pH < 2, mais très sélectives en milieu basique (Cyanamid, 1989).



Formule développée du Cyanex 301

Comme pour les solutions d'autoclavage, les paramètres étudiés sont le pH, la cinétique d'extraction, la concentration des extractants.

III.3.1. Étude de l'extraction

III.3.1.1. Effet du pH

Les essais ont été effectués sur la solution acide, après ajustement du pH à une valeur de l'ordre de 1,5 à 2 avec NH_4OH à 28%. Cet ajustement de pH entraîne une dilution de l'ordre de 1,4 et la formation d'un précipité constitué, selon l'analyse par diffraction des rayons X par au moins deux phases $(NH_4)_3SiF_6NO_3$ et $(NH_4)_2SiF_6$; d'autres pics n'ayant pu être attribués. En effet, l'analyse chimique de ce précipité (tableau IX-9) montre la présence d'une importante quantité de Cu et Se, alors que sur le diffractogramme, les phases qui contiennent ces éléments n'apparaîssent pas. Le tableau IX-9 présente également la composition de la solution avant et après ajustement du pH à 1,5-2.

Tableau IX-9: Composition chimique du précipité obtenu à pH = 1,5 - 2 et teneurs résiduelles de la solution après ajustement du pH.

Eléments	Cu	As	Se	Te	Sb
Teneurs solution avant ajustement du pH, g/l	35,20	4,34	12,62	1,82	3,55
Teneur du précipité, %	9,95	3,45	7,80	2,30	3,20
Teneurs solution après ajustement du pH, g/l	24,17	2,28	5,68	0,17	1,63

Les résultats de l'extraction liquide-liquide, pour Øo/Øa =1, un temps de contact de 15 minutes et des concentrations de Lix 63-70 et de Cyanex 301 respectivement de 20 et 10% en volume dans le kérosène, sont donnés tableau IX-10.

Tableau IX-10 : Effet du pH sur l'extraction de Cu, Se, Te, Sb et As par le Lix 63-70 et le Cyanex 301 à partir des solutions de lixiviation nitrofluorosilicique des boues RTM.

	Taux d'extraction, %									
	Lix 63-70 à 20% en volume					Cyanex 301 à 10% en volume				
pH	Cu	As	Se	Te	Sb	Cu	As	Se	Te	Sb
< 0	< 2	< 2	0	0	< 2	< 2	< 2	0	4	< 2
1,5 - 2	15	5	< 2	25	0	37	5	0	24	0

Il apparaît donc qu'aucun des extractant n'est efficace à pH très acide. Cependant, à pH = 1,5 à 2 le Cyanex 301 est meilleur que le Lix 63-70 pour le cuivre, permettant d'extraire 37% contre 15% Cu. Toutefois, la sélectivité vis-à-vis du tellure est médiocre car on récupère 24% de cet élément malgré sa faible concentration initiale (1,82 g/l).

III.3.1.2. Cinétique d'extraction

En opérant sur des solutions à pH = 1,5 à 2, contenant 21,75 g/l Cu en utilisant le Cyanex 301 et 26,56 g/l Cu en utilisant le Lix 63-70, et avec Øo/Øa =1, on obtient les résultats de la figure IX-26 lorsque le temps de contact varie de 2 à 15 minutes. Il en ressort que pour les deux extractants, la cinétique d'extraction atteint l'équilibre au bout de 5 minutes. Le taux d'extraction du cuivre est alors de l'ordre de 37% pour le Cyanex 301 à 10% en volume et de l'ordre de 15% pour le Lix 63-70 à 20% en volume.

III.3.1.3. Effet de la concentration des extractants

En faisant varier les concentrations en volume des extractants dans le kérosène, entre 10 et 20% pour le Lix 63-70 et entre 5 et 20% pour le Cyanex 301, on obtient les résultats de la figure IX-27, pour des solutions titrant respectivement 26,56 g/l et 21,75 g/l Cu, et pour un rapport phase organique/phase aqueuse de 1. Ces résultats confirment le pouvoir extractant élevé du Cyanex 301 et montrent que pour les deux extractants la récupération du cuivre augmente avec leur concentration dans le kérosène. Néanmoins, on retiendra pour la suite de l'étude une concentration de 20% en volume pour le Lix 63-70 et de 10% en volume pour le Cyanex 301.

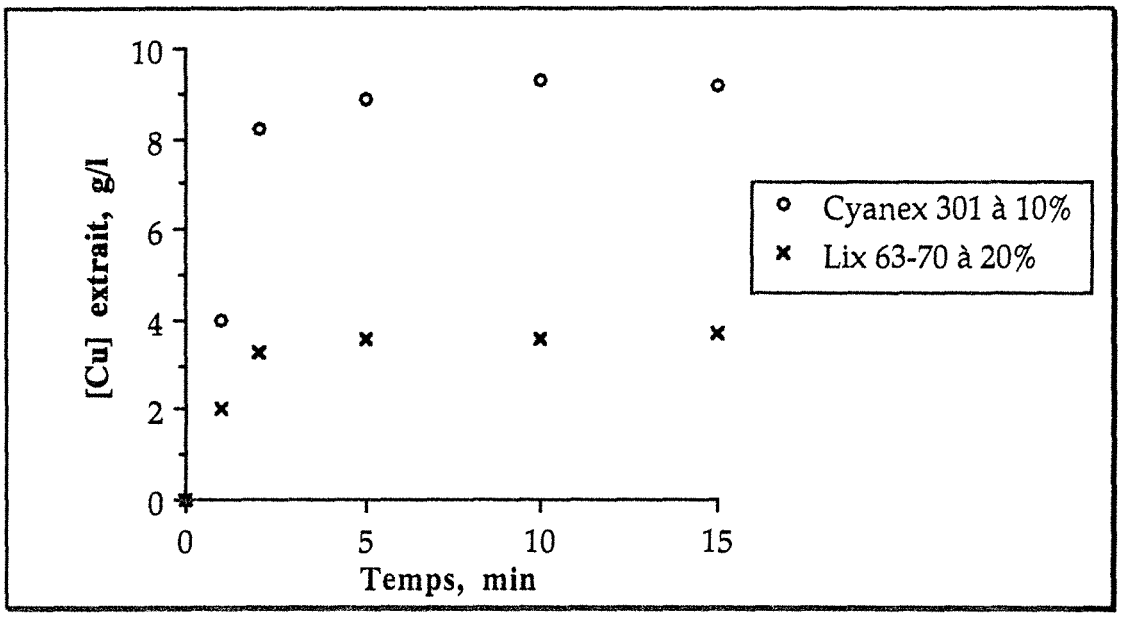


Figure IX-26 : Cinétique d'extraction du cuivre par le Lix 63-70 à 20% et le Cyanex 301 à 10%, à partir des solutions nitrofluorosiliciques; pH = 1,5 à 2; T° amb.; Øo/Øa =1.

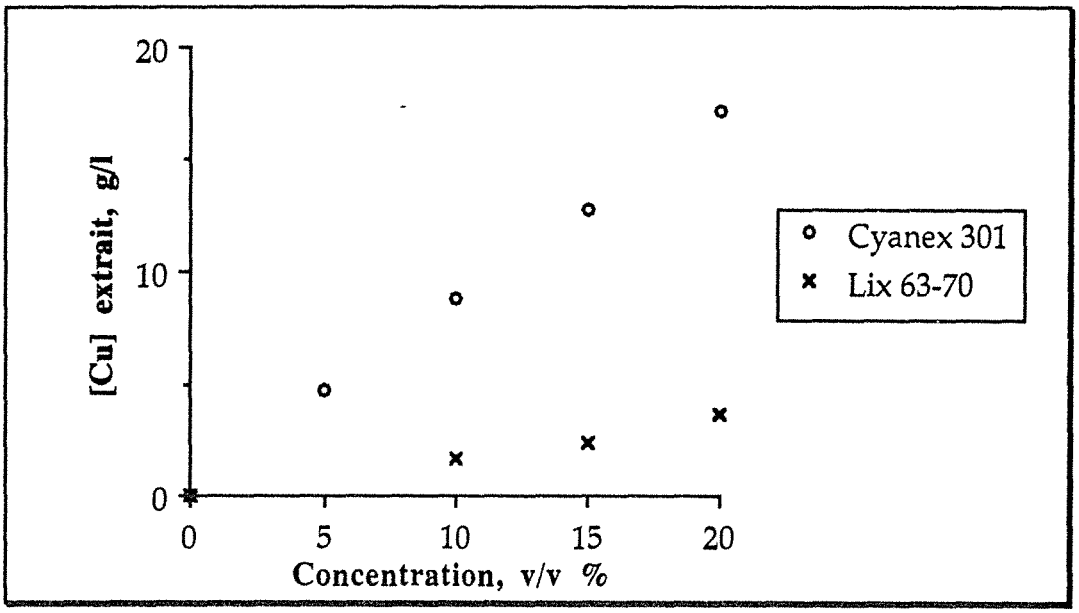


Figure IX-27 : Effet de la concentration de l'extractant sur la récupération du cuivre à partir des solutions nitrofluorosiliciques; pH 1,5 à 2; T° amb.; Øo/Øa 1; Temps de contact 15 min.

III.3.1.4. Isothermes d'extraction

Les isothermes de distribution sont obtenues à température ambiante, en effectuant plusieurs essais successifs d'extraction à partir de la solution de lixiviation à pH = 1,5 à 2, pour Øo/Øa =1, un temps de contact de 15 minutes et des concentrations de Lix 63-70 et de Cyanex 301 respectivement de 20 et 10 % en volume dans le kérosène. Les résultats de ces essais sont donnés figure IX-28 pour le Lix 63-70 et figure IX-29 pour le Cyanex 301. Ils confirment également le pouvoir extractant élevé de ce dernier extractant par rapport au Lix 63-70. En effet, en plus de 8 étages on n'extrait qu'environ 72% du cuivre avec le Lix 63-70, alors qu'avec le Cyanex 301 le taux d'extraction atteint une valeur supérieure à 90% en moins de 3 étages. Toutefois, si l'on examine la sélectivité on remarque que le Cyanex 301 extrait également Se et Te dont les taux d'extraction en trois étages sont de l'ordre de 38 % Se et de 71 % Te, ce qui correspond à des teneurs dans la phase organique d'environ 1,15 g/l Se et 30 mg/l Te.

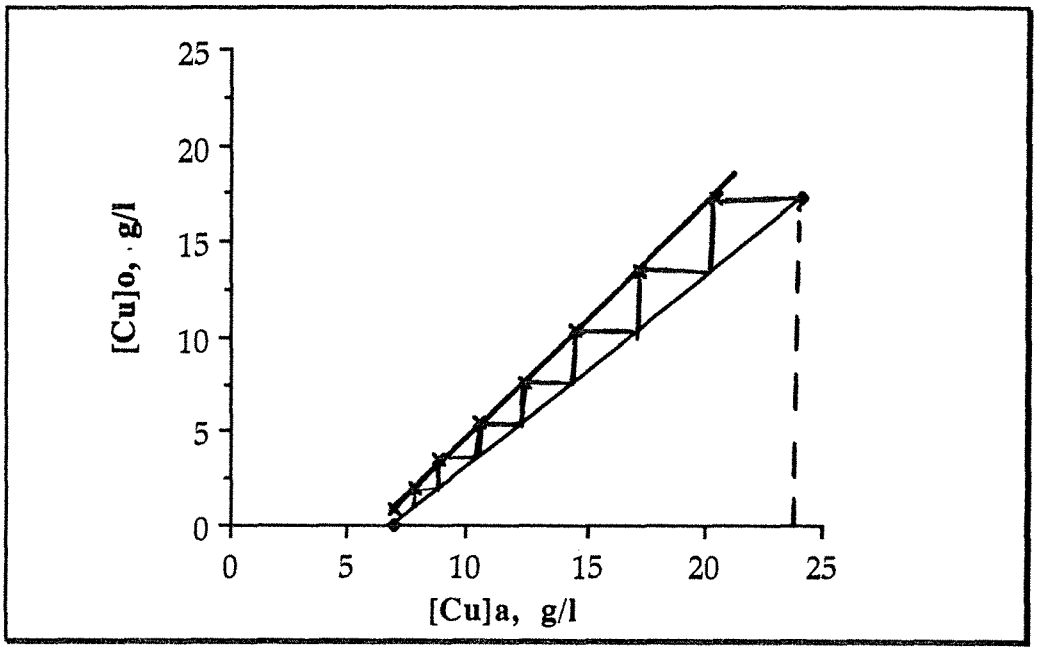


Figure IX-28 : Isotherme d'extraction du cuivre par le Lix 63-70 à 20% à partir des solutions nitrofluorosiliciques; pH = 1,5 à 2;T° amb.; Øo/Øa 1; Temps de contact 15 min.

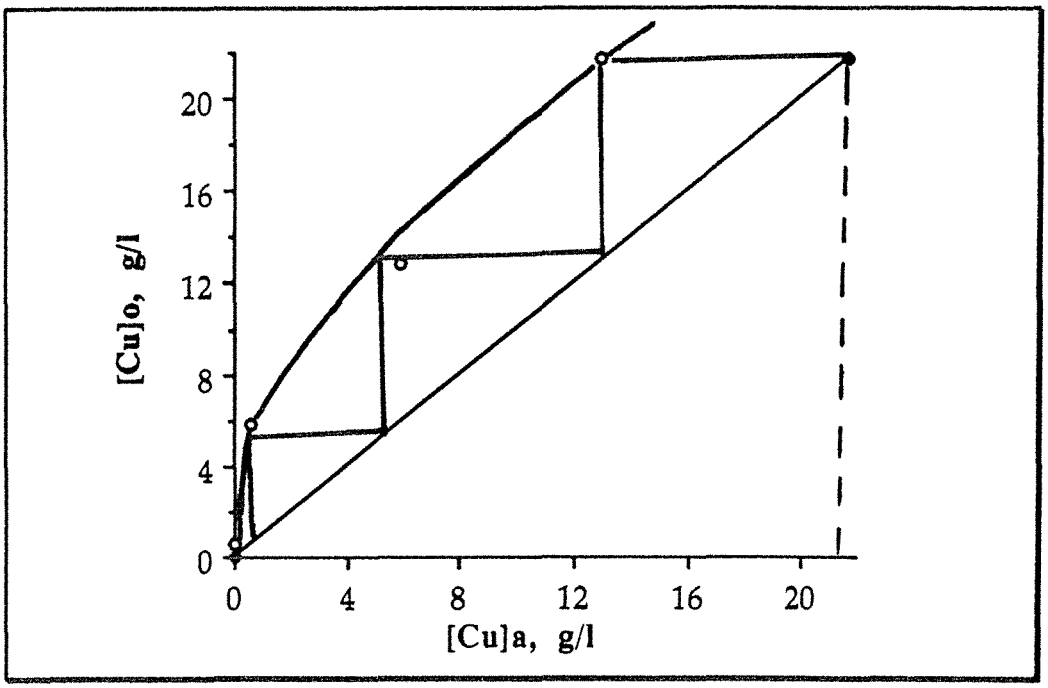


Figure IX-29 : Isotherme d'extraction du cuivre par le Cyanex 301 à 10% à partir des solutions nitrofluorosiliciques; pH 1,5 à 2; T° amb.; Øo/Øa 1; Temps de contact 15 min.

III.3.2. Étude de la réextraction

La réextraction du cuivre à partir des phases organiques Lix 63-70 et Cyanex 301 a fait l'objet uniquement de tests d'orientation, afin de déterminer les caractéristiques des phases aqueuses de réextraction.

III.3.2.1. Réextraction à partir de la phase Lix 63-70

L'acide sulfurique constitue la phase aqueuse couramment employée pour la réextraction du cuivre à partir de phases organiques contenant des extractants de la famille des Lix. En effet, les essais réalisés, à température ambiante, avec des concentration H_2SO_4 variables (de 0,5M à 4 M), pour Øo/Øa = 1 et un temps de contact de 10 min, montrent que la réextraction du cuivre à partitr d'une phase organique chargée à 3,2 g/l est totale même lorsque la concentration d'acide sulfurique est faible, $H_2SO_4 \sim 0,5$ M, (figure IX-30).

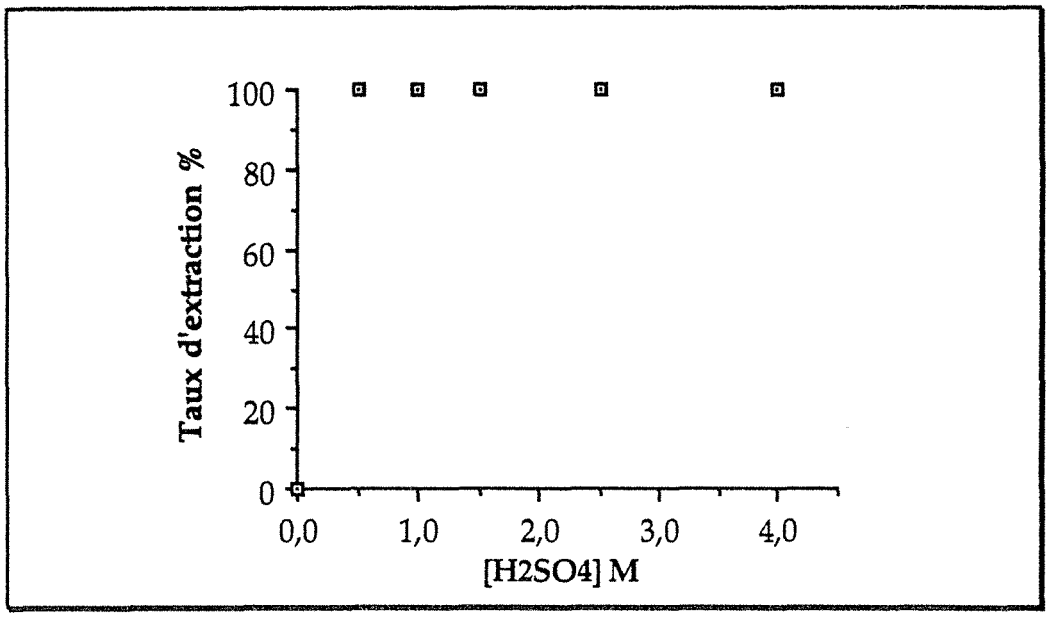


Figure IX-30 : Effet de la concentration de H_2SO_4 sur la réextraction du cuivre de la phase organique Lix 63-70 chargée à 3,2 g/l Cu; T° amb.; Øo/Øa 1; Temps de contact 10 min.

III.3.2.2. Réextraction à partir de la phase Cyanex 301

Les milieux de réextraction testés sont l'acide hexafluorosilicique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique, mais seul le milieu HNO_3 s'est révélé un réextractant du cuivre. Les deux autres acides n'ont pas donné de bons résultats même à des concentrations très élevées, H_2SiF_6 2,8 M et H_2SO_4 8M.

Les essais réalisés avec HNO_3, sur une phase organique de Cyanex 301 à 10% chargée à 9 g/l Cu, à température ambiante et pour Øo/Øa = 1, montrent que le taux et la cinétique de réextraction du cuivre dépendent de la concentration de l'acide nitrique. En effet, pour un temps de contact de 10 min, le taux de réextraction du cuivre augmente avec l'acidité du milieu nitrique et la réextraction est totale pour HNO_3 4 M (figure IX-31). Cependant, pour une concentration 2 M HNO_3, il est également possible de réextraire la totalité du cuivre mais avec une cinétique deux fois plus lente; le temps d'équilibre n'étant atteint qu'au bout de 20 min (figure IX-32).

L'analyse chimique de la phase aqueuse de réextraction (As et Sb < 10 mg/l, Se 15 mg/l et Te 20 mg/l) laisse apparaître que l'acide nitrique 2 M réextrait aussi environ 65 % du tellure contenu dans la phase organique alors que le sélénium est moins bien réextrait.

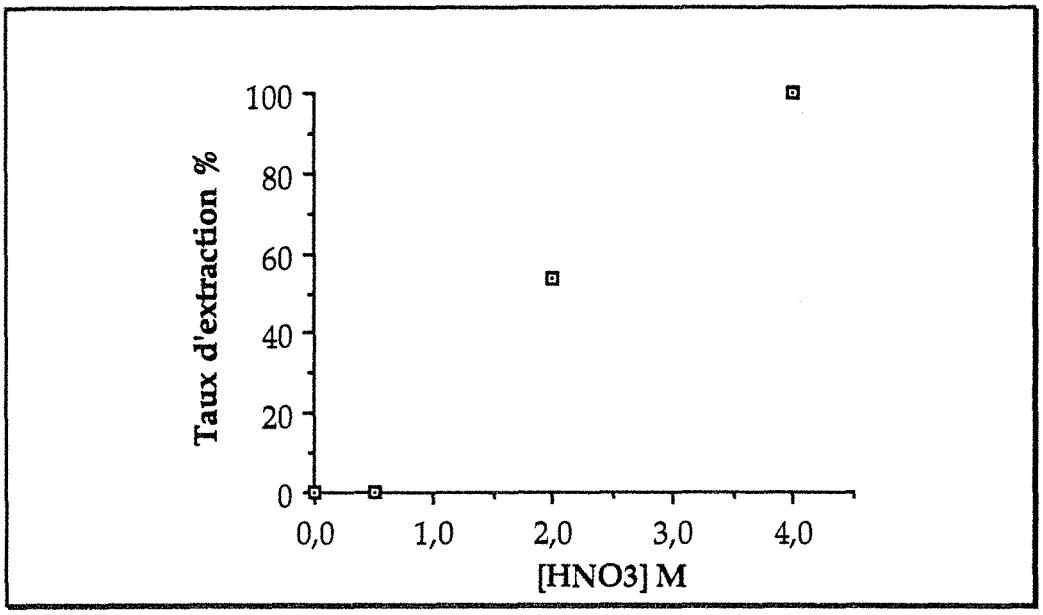


Figure IX-31 : Effet de la concentration de HNO3 sur la réextraction du cuivre de la phase Cyanex 301 à 10% chargée à 9 g/l Cu; T° amb.; Øo/Øa 1; Temps de contact 10 min.

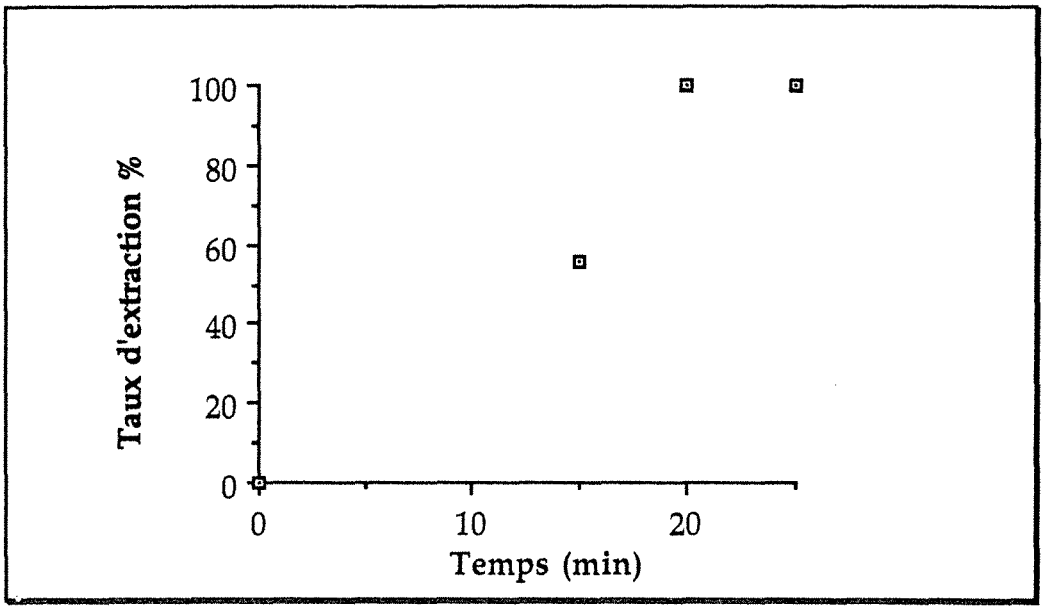


Figure IX-32 : Cinétique de réextraction du cuivre de la phase Cyanex 301 à 10% chargée à 9 g/l Cu; HNO_3 = 2 M; T° amb.; Øo/Øa = 1.

III.4. Conclusion

Il ressort de l'ensemble des résultats obtenus que la séparation sélective de tous les éléments métalliques est un but difficile à atteindre dans les solutions de lixiviation nitrofluorosilicique. En effet, seule la précipitation de l'argent par les ions chlorures est sélective.

La technique de cémentation est moins efficace qu'en milieu sulfurique. Lorsqu'elle est effectuée sur poudre de cuivre pour récupérer le sélénium et le tellure, les taux de récupération sont médiocres, ne dépassant pas respectivement 52% et 46%. Cependant, en utilisant le fer la sélectivité est très mauvaise.

L'extraction par solvant permet de récupérer le cuivre en utilisant le Cyanex 301, mais elle est aussi peu sélective vis-à-vis du tellure et du sélénium. De plus, la réextraction s'avère difficile, nécessitant l'utilisation de l'acide nitrique à une concentration d'au moins 2 M, ce qui pourrait affecter la stabilité de l'extractant.

IV. CONCLUSION GENERALE SUR L'EXTRACTION DES ELEMENTS A PARTIR DES SOLUTIONS DE LIXIVIATION

L'extraction des métaux contenus dans les solutions de lixiviation des boues anodiques RTM nécessite la mise en oeuvre de plusieurs techniques séparatives, qui en fonction des caractéristiques du milieu ne sont pas toutes sélectives. En effet, s'il est possible d'obtenir une sélectivité relativement acceptable pour les milieux de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène, ceci est difficile à atteindre lorsqu'il s'agit des solutions de lixiviation nitrofluorosilicique.

En prenant en compte les résultats de chacune des techniques étudiées, on propose donc les schémas de principe suivants :

☞ ***Pour les solutions sulfuriques d'autoclavage*** contenant Cu, As, Se, Te et Sb, les principales étapes envisagées sont (figure IX-33),

- Récupération de la quasi totalité du sélénium et d'une partie du tellure par cémentation sur du cuivre,

- Récupération du cuivre par évapocristallisation, sous forme $CuSO_4.nH_2O$, ou par extraction par solvant, après ajustement à pH ~ 2, avec comme extractant le Lix 622 et réextraction par de l'acide sulfurique,

- Récupération du tellure avec le reste du sélénium par cémentation sur du fer,

- Neutralisation de la solution finale pour éliminer l'arsenic sous forme de phase ferroarsénifère, qui entraîne également l'antimoine.

☞ ***Pour les solutions de lixiviation nitrofluorosilicique***, contenant Cu, Ag, As, Se, Te et Sb, le schéma de principe est donné figure IX-34 et comporte les étapes ci-après,

- Récupération de l'argent par précipitaion sous forme de AgCl,

- Cémentation partielle du sélénium et du tellure sur du cuivre,

- Extraction par solvant du cuivre, après ajustement à pH ~ 1,5 - 2, avec le Cyanex 301 et réextraction par de l'acide nitrique,

- Cémentation sur du fer pour récupérer Se, Te résiduels,

- Neutralisation de la solution finale pour éliminer l'arsenic avec du fer, ainsi que tous les autres éléments résiduels.

Il apparaît donc que quelque soit le milieu d'attaque des boues anodique RTM, le procédé à mettre en oeuvre sera complexe, nécessitant la combinaison de plusieurs techniques. De plus, l'ajustement du pH à des valeurs voisines de 2 entraîne la formation de précipités dont il faut prévoir le devenir.

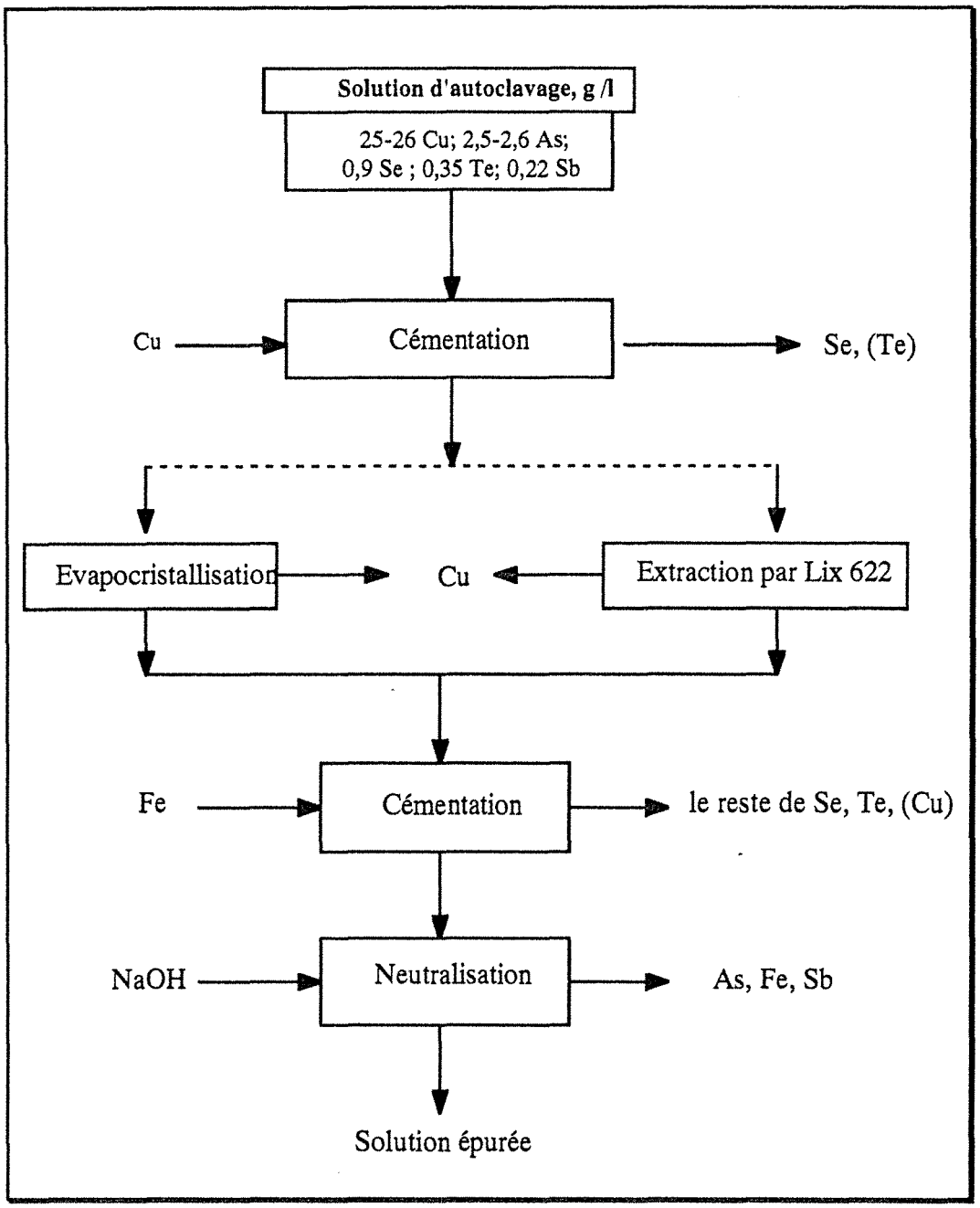


Figure IX-33 : Schéma de principe pour la récupération des éléments contenus dans les solutions de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène des boues anodiques RTM.

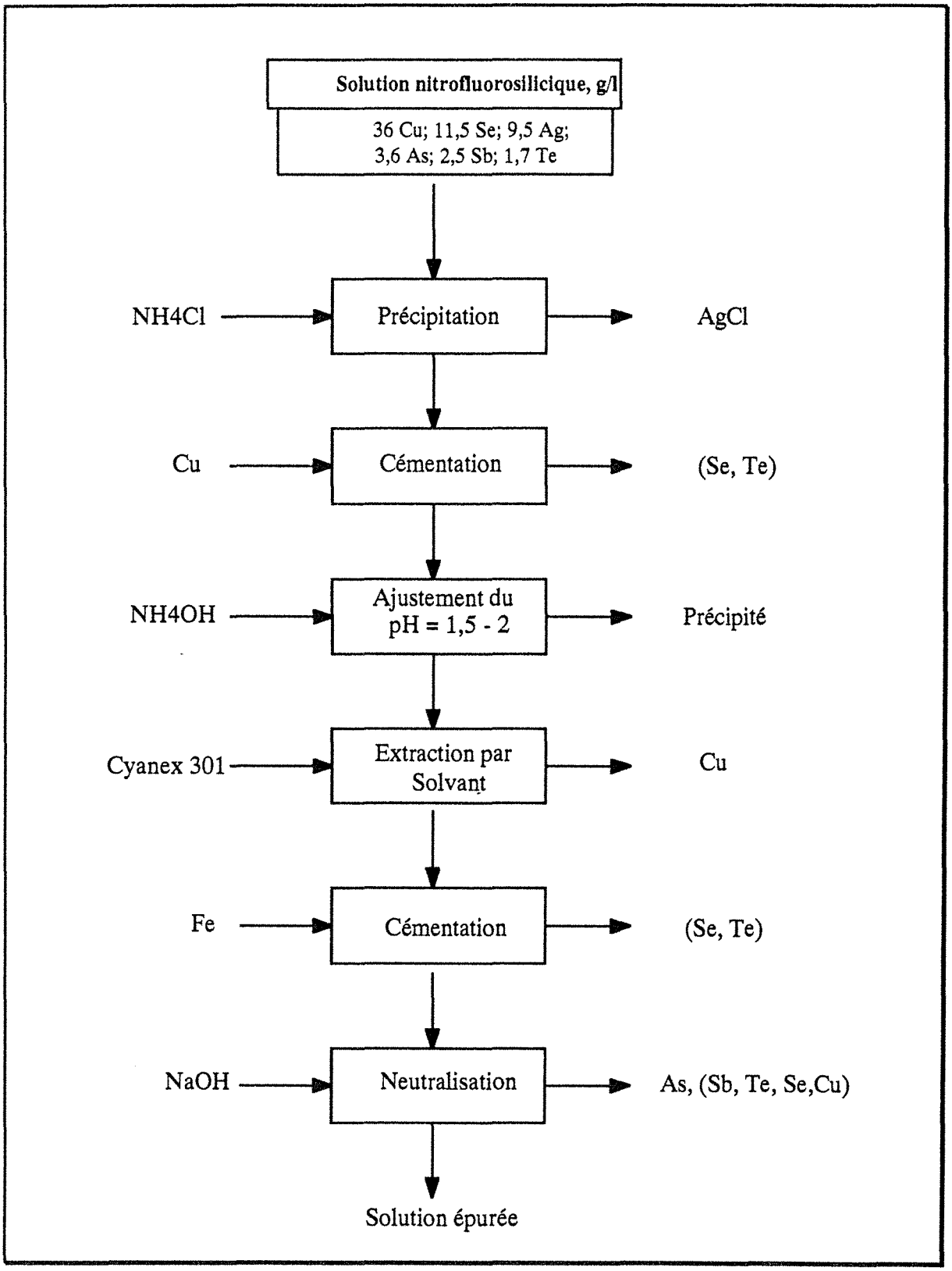


Figure IX-34 : Schéma de principe pour la récupération des éléments contenus dans les solutions de lixiviation nitrofluorosilicique des boues anodiques RTM.

CONCLUSION - DÉVELOPPEMENT

La caractérisation des boues anodiques de la société Rio Tinto Minera (RTM), montre que ces produits, qui contiennent en moyenne 23,8 % de cuivre, 8,3 % d'argent, 7,2% de sélénium, 3,7% de plomb, 3,2% d'antimoine, 2,9% d'arsenic, 0,9% de tellure et 0,3% d'or, sont complexes car tous ces éléments entrent dans la formation de plusieurs phases minérales amorphes et cristallines, oxydées et non oxydées, et notamment beaucoup de phases mixtes renfermant Cu-Te; Cu-Se; Cu-Ag-Se; Cu-Sb; Cu-As; Ag-Te; Ag-As-Se; As-Pb; As-Sb; etc. Il est donc difficile d'obtenir une lixiviation sélective d'un des éléments et les taux de dissolution dépendent fortement des conditions du milieu d'attaque.

Ainsi, la lixiviation en milieu acide sulfurique permet de dissoudre, dans un ordre décroissant, Cu, As, Te, Se et Sb. Les taux de dissolution de ces éléments s'améliorent lorsque l'on travaille en milieu oxydant, sous pression d'oxygène. On obtient alors un résidu de lixiviation qui représente environ 50% du solide initial et qui titre 0,3% Cu; 13,5% Ag; 0,5% Au; 0,9% As; 11,5% Se; 0,6% Te et 5,3% Sb. Il est donc plus riche en or et argent, mais ses teneurs en sélénium et antimoine ont également augmenté. Cette voie de lixiviation n'est donc efficace que vis-à-vis du cuivre et de l'arsenic.

Cependant, la lixiviation en milieu acide hexafluorosilicique, qui donne quasiment les mêmes résultats que l'acide sulfurique à pression atmosphérique, permet bien de dissoudre de façon non sélective, lorsque ce milieu est rendu oxydant par addition de l'acide nitrique, la plupart des éléments contenus dans les boues anodiques, notamment Cu, As, Se, Te, Sb et Ag. Il en résulte alors, pour un milieu d'attaque composé de H_2SiF_6 1,3 M et HNO_3 4 M, une réduction en masse du solide lixivié de l'ordre de 2/3 et le résidu de lixiviation est encore plus riche en or, titrant jusqu'à 1,3% Au. Les teneurs des autres éléments sont de 0,8% Cu; 5,7% Ag; 0,5% As; 1,5% Se; 0,1% Te et 1,4% Sb.

Compte tenu de la non sélectivité de la lixiviation par les milieux envisagés, l'extraction des éléments en solution nécessite la mise en oeuvre de plusieurs techniques séparatives.

Par cémentation sur du cuivre on sépare le sélénium et une partie du tellure à partir des solutions d'autoclavage en milieu sulfurique; alors qu'en milieu nitrofluorosilicique la récupération de ces deux éléments n'est que partielle. Par contre, en utilisant la poudre de fer la cémentation n'est pas sélective pour les deux milieux de lixiviation.

L'évapocristallisation permet d'obtenir du sulfate de cuivre relativement pur à partir des solutions sulfuriques.

L'extraction par solvant est efficace pour la récupération du cuivre en utilisant comme extractants dans le kérosène, le Lix 622 pour les milieux sulfuriques et le Cynex 301 pour les milieux nitrofluorosiliciques.

La précipitation de l'argent par les ions chlorures donne un produit pur à partir des solutions de lixiviation nitrofluorosilicique. Elle permet aussi, après cémentation sur du fer, par neutralisation des solutions de lixiviation, d'éliminer l'arsenic et les autres éléments qui restent en solution, notamment l'antimoine, sous forme d'un solide composé essentiellement de la phase ferriarsénifère.

Au terme de cette étude, il apparaît donc que les deux voies proposées pour le traitement chimique des boues anodiques d'électroaffinage du cuivre, permettent bien d'éliminer les impuretés As, Se, Te, etc, et de recycler le cuivre. Ces deux voies, la lixiviation acide sulfurique sous pression d'oxygène et la lixiviation en milieu acide hexaflurosilicique, peuvent même être combinées afin d'obtenir une meilleure sélectivité de mise en solution des espèces solubles. La récupération des éléments à partir des solutions de lixiviation peut également être réalisée sélectivement en associant les techniques de cémentation, d'extraction par solvant, d'évapocristallisation et de précipitation.

Il reste alors à étudier un nouveau schéma de traitement qui utiliserait la lixiviation sulfurique suivie de la lixiviation nitroflourosilicique, et la récupération des espèces en solution par les techniques séparatives décrites ci-dessus afin de définir l'ordre de leur utilisation pour une séparation sélective des éléments. En effet, ce schéma (figure 35) permettrait d'obtenir d'abord des solutions sulfuriques riches en cuivre, ensuite des solutions nitrofluorosiliciques riches en sélénium et en argent, ce qui simplifierait le nombre d'étapes d'extraction à partir de cette deuxième lixiviation.

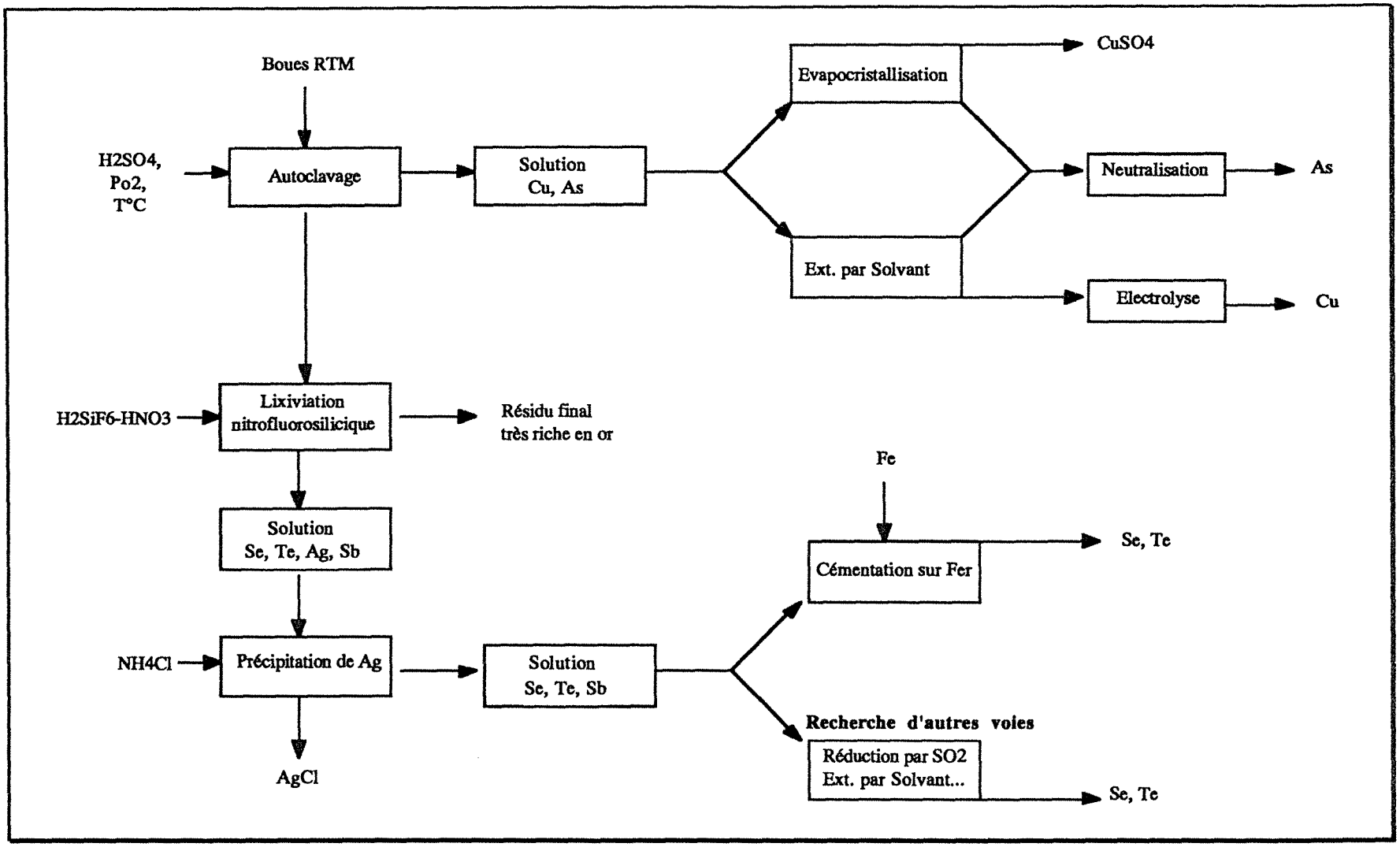


Figure 35 : Schéma de principe pour le traitement des boues anodiques RTM par combinaison de la lixiviation par autoclavage et par H_2SiF_6-HNO_3 sur le solide et des techniques séparatives de récupération des éléments sur les solutions de lixiviation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFNOR NFX11666, 1984, "Analyse granulométrique des poudres. Méthodes par diffraction" Septembre 1984.

Anonyme, 1985." Recovery of metals from complex sulfide concentrates in fluosilicic medium by Extramet Process". Rapport Extramet.

Arsdale V., 1953." Hydrometallurgy of base Metals". pp. 78. Edited by Arsdale V.

Baudet G., et J.-P.Rona, 1990." Comparaison de méthodes d'analyses granulométriques, application du granulomètre à laser à la détermination du coefficient de forme des particules", Industrie minérale. Mines et carrières. Les techniques, Juin-Juillet, pp.55-61.

Baur E.Z.1904, Physik Chem., 48, 483.

Bayraktar I. and Garner F. A.,1985. " Hydrometallurgical processing of secondary copper anode slimes for metals recovery", "Recycle and Mecondary Recovery of Metals", International Symposium, Fort Landerdale, Floride, U.S.A., pp.547-562.

Bertocci Ugo and Denis R. Turner, 1974. "Copper" pp. 384-481, from "Encyclopedia of electrochemistry of the elements" Volume II, Editor J. Bard.

Bessière J., 1991. "Removal of the impurities contained in the anodic slimes from copper refining". Rapport semestriel N°1, Août 1991, Contrat CEE: MA 2RCT 910010.

Bessière J., et Bazine F., 1990. " Propriétés acide-base et d'oxydoréduction des mélanges H_2O-H_2SiF_6". Communication privée.

Biswas A.K. and Davenport W.G., 1976. " Extractive metallurgy of copper", International series on Materials science and technology, vol. 20, Editor, D. W. Hopkins, M.Sc.

Blazy P., 1979 "La métallurgie extractive des métaux non ferreux " Société de l'industrie minérale.

Blazy P., 1986." Emploi des solvants en hydrométallurgie". Informations Chimie N° 272, pp. 201-208.

Braun T. B., Rawling and Richards K. J.,1976. " Factors affecting the quality of electrorefined cathode copper", " Extractive metallurgy of copper" Yannoupoulos J. C. and Agarwal J. C.; International Symposium on copper extraction and refining, pp. 511-23.

Briggs S. ,1992. " Copper , hanging on to defy recession", Engineering and Mining Journal, pp.ww-17-20.

Brookins Douglas G. 1989."Eh-pH Diagrams for Geochemistry" Sringir-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo.

Burns W.T. 1929. "Refining Anaconda Copper at Raritan and Great Falls" Engineering and Mining journal, Vol. 128, No. 8, pp. 306-312.

Charewicz W.A., Walkowiak W., Kotodziej B., Chimielewski T.and Wodka J. 1988. "Hydrometallurgical processing of copper sulphide concentrates, secondary sources, and residues from copper industry"., Proceeding of the first international conference on hydrometallurgy (ICHM 88). Edited by Zheng Yulian, Xu jia Zhong. pp. 409-412.

Chen T.T. and Dutrizac J. E., 1987." Mineralogical caracterization of anode slimes from the Kidd Creek Copper Refinery". From Electrorefining and winning of copper". Ed. by Hoffmann J. E. et al, pp. 499-525.

Chen T.T. and Dutrizac J. E., 1988 b." Mineralogical caracterization of anode slimes" Canadian Metallurgical quarterly, pp. 97-105.

Chen T.T. and Dutrizac J.E. 1988 a." Mineralogical caractérisation of anode slimes -I : Anode Copper from Inco's Copper Cliff Copper Refinery" Canadian metallurgical quarterly, pp. 91-96.

Chih Chien Chang, Ling-Cheng Liu, Ying-Chu Hoh and Wei-Ko Wang, 1979. "Recovery of copper from copper refinery anode slimes by liquid extraction", Chiche J., Vol. 10, No. 2, P 125.

Coca J. and Pazos C., 1987. " Solvent extraction of copper and nickel with Lix 64N in packed tubes filled with raschig rings as static mixers". Chem. Eng. Comm.Vol. 57, pp. 329-334.

Cyanamid, 1989. "Manuel de produits chimique pour l'industrie minière", Edition revue, Notes de minéralurgie n° 26 .

Delon J. F., 1970. " Contribution à l'étude de la surface spécifique et la microporosité des minéraux et des roches". Thèse de docteur Es sciences, Université de Nancy I.

Drissi R., 1986. " Approche globale en vue de la valorisation électrolytique industrielle des déchets d'étain-plomb en milieu acide fluosilicique". Thèse de docteur ingénieur, Université de Rennes I.

Ecomine, 1993, Ministère de l'industrie et du Commerce Extérieur, N°10

Ecomine, 1993, Ministère de l'industrie et du Commerce Extérieur, N°11

Ecomine, 1993, Ministère de l'industrie et du Commerce Extérieur, N°12

Encyclopedia of chemical réactions, 1946. Edited by Jacobson C. A..

Espiell F, 1991. "Removal of the impurities contained in the anodic slimes from copper refining". Rapport semestriel N°1, Aout 1991, Contrat CEE: MA 2RCT 910010.

Espiell F, 1992. "Removal of the impurities contained in the anodic slimes from copper refining". Rapport semestriel N°3, Aout 1992, Contrat CEE: MA 2RCT 910010.

Fischer C.Gloe K., Muhl P. and Bagreev V.V., 1978. " On the extraction of selenium (IV) with tri-n-octylammonium chloride from chloride solutions.".J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 40, pp. 1793-1796.

Fouletier M., Mathieu J. B. et Noual P., 1980. "Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie" Ed. Pluralis.

Gardener J. R., 1991 " Selenium and tellurium", Metals and Minerals Annual Review, pp. 91-92.

Gutierrez B., Pazos C. and Coca J., 1990. " Rate of copper extraction with lix 64N using a laminar liquid jet". Chem. Eng. Comm.Vol. 93, pp. 237-244.

Henkel Corporation, 1987." The chemistry of metals recovery using Lix Reagents".

Hoffmann J. E., 1984." Recovery of selenium from electrolytic copper refinery slimes". Precious metals: Mining, Extraction and processing. Ed. by Kudryk V., Corrigan D.A and Liang W.W. February 27-29, 1984. Publication of metallurgical society of AIME.

Hoffmann J. E., 1989 "Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes"; J.O.M, pp.33-38.

Hoh Ying-Chu, Chang Chih-Chien, Cheng Wei-Li and Shaw i-Sine, 1983. " The separation of selenium from tellurium in hydrochloric acid media by solvent extraction with tri-butylphosphate". Hydrometallurgy, 9, pp. 381-392.

Hoyne E., 1993. "Selenium and Tellurium". Metals and Minerals Annual Review; pp. 85-86

Hukki R.T. and Runolinna U., 1950" Separation of precious metals from anode slimes by flotation" Mining Engineering, November 1950,Transaction AIME, Vol. 187, pp. 1131-1132.

Hyvarinen O., Lindroos L. and Yullo E., 1989."Recovering selenium from copper refinery slimes" J.O.M., pp.42-43.

Hyvarinen O.; E. Rosenberg; L. Lindroos; E. Yllo, 1984. "Selenium and precious metals recovery from copper anode slimes at Outokumpu Pori Refinery", "Meeting: Precious Metals; Mining, Extraction and Processing, Los Angeles, Calif. U.S.A., pp 537-548.

Jennings P. H., Mcandrew R. T.and Stratigakos E. S., 1968 "A hydrometallurgical method for recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes" TMS paper selection, A 68-9.

Jennings P.H., 1971 "Extractive Metallurgy of tellurium" in copper, W.C Ed, tellurium, pp 14-53, van Nostrand, NewYork.

Jia-Jun Ke, Rui-Yun Qiu and Chia-Yung Chen, 1984. "recovery of metal values from copper smelter flue dust", Hydrometallurgy, (12), pp. 217-224.

Kabanova L.M. and Teplyakov B.V., 1965." Selenium and tellurium recovery from low-grade solutions by cementation on copper".UDK 669.776/777:542.65. pp78-79.

Kitamura T. Kawakita T. Sako Y. Sasaki K., 1976. "Design, construction, and operation of periodic reverse current process at Tamano", "Extractive metallurgy of copper" Yannoupoulos J. C.; International symposium on copper extraction and refining, pp. 525-537.

Krylov V. N. and Komarov Zh., Neorgan Khim, 197 ,16, 1965.

Mariusz B., Bogacki and jan Szymanowski, 1990. " Modeling of extraction equilibrium and computer simulation of extraction-stripping systems for extraction by 2-Hydroxy-5-nonylbenzaldehyde Oxime." Ind. Ing. Chem. Res., 29, pp. 601-606.

Merigold C.R. and House J. E., 1975." The application of liquid ion exchange technology to the recovery of copper." Henkel Corporation.

Michael J. Nicol, John S. Preston, Jennifer A. Ramsden and Michael Mooiman, 1985 "The kinetics of the reaction between copper (II) and some ortho-hydroximes" Hydrometallurgy, 14, 1985, PP. 83- 92.

Mikucki B. A. and Osseo-Asare K., 1986. " the liquid surfactant membrane process: effect of the emulsifier type on copper extraction by Lix 65N - Lix 63 mixture". Hydrometallurgy, 16, pp. 209-229.

Ministère de l'industrie et du Commerce Extérieur, 1993. "Les chiffres clés, Matières Premières Minérales". Edition Dunod, pp. 58.

Ministère de l'Industrie et du Commerce Extérieur, 1992. "Les chiffres clés, Matières Premières Minérales". Edition Dunod, pp.59.

Monroy Fernandez M.G., 1993. " Biolixiviation-Cyanuration de minerais sulfurés aurifères réfractaires en dispositifs de percolation: comportement des populations de thiobacillus ferroxidans et influence de la minéralogie et des conditions opératoires". Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.

Naboichenko S. S. and Gritchina E. N., 1981. "Autoclave leaching of copper electrolyte sludges" Tsvetn. Met., (1), pp. 35-6.

Nicolaon G. A., 1969. "Etude texturale des solides par la méthode t". Extrait du journal de chimie physique, 66, N° 10, pp. 1784-1792.

Okubo T., Lio T.,and Shuto M., 1984. " New Sumitomo process for gold recovery from copper anode slime" Precious Metals: Mining, extraction and processing. Edited by V.Kydryk, D.A. Corrigan and W.W. Liang. Publication of Metallurgical Society of AIME. pp.517-536.

Palacios and M. Gª de Pesquera, 1976.;" Expansion of the Rio Tinto Patino tankhouse at Huelva" pp., 569-587, from " Extractive metallurgy of copper" Yannoupoulos J. C. and Agarwal J. C. ; International Symposium on Copper Extraction and Refining.

Pascal P., 1961."Nouveau traité de chimie minérale", Tome XIII, Deuxième fascicule; Ed. Masson et Cie.

Plakhotnik V.N and T.N.Kotyar, Zh FKH 1976, 150(5) 1199.

Prasad M. S., Kenyen V. P. and Assar D. N., 1992. " Development of SX-EW process for copper recovery; an overview." Mineral Processing and extractive Metallurgy Review, Vol. 8, pp. 95-118.

Robert C. Weast, Ph. D., "Handbook of chemistry and physics" (1984-1985), 65Th edition.pp., D155-D162.

Roine A., 1993. " Outokumpi HSC Chemistry for windows: Software version 1.10". Outokumpu Research, Pori, Finlande.

Savin V. M., 1965. " Selecting the most efficient method of treating mud obtained during the electrolytic refinement of copper". UDK 669.343.7, pp. 34-41.

Schloen J. H. and Elkin E. M., 1950. "Treatment of electrolytic copper refinery slimes" J. of Metals, 188 (5) pp. 764-777.

Schloen J. H. and Elkin E. M., 1954. " Treatment of electrolytic copper refinery slimes", From, Copper, The Science and Technology of the metal, its alloys and compounds; New York, pp. 265-289.

Schwab W. and Kroke H., 1976. "Purification of Copper thankhouse electrolytes by solvent extraction". pp., 249-262, from " Exractive metallurgy of copper", Yannopoulos J. C. and Agarwal J. C; International symposium on copper extraction and refining.

Scott J.D., 1990. "Electrometallurgy of copper refinery anode slimes". Metallurgical Transactions B,Volume 21B, pp. 629-635.

Shevelev D.V., Naboichenko S.S, Kir'yanov Yu. V., 1991 "Sulfuric acid leaching trials of copper electrolyte slimes" Tsvetny Metally, (2), pp 24-26.

Shevelev D.V., Naboichenko S.S, Perederii O.O., 1990 " Autoclave sulfuric acid leaching of electrolytic copper slimes" Izvestiya vysshikh Uchebnykh Zavdenii, Tsvetnaya Metallurgia, (3), pp. 55-57.

Simon D. Strauss, 1991" Copper, 1990 confounds the experts". Engineering and Mining Journal, pp.17-20, .March 1990.

Sumiko Sanuki, Norio Minami, Koichi Arai, Toshio Izaki and Hiroshi Majima, 1989. "Oxidative leaching treatment of copper anode slime in a nitric acid solution containing sodium chloride" Metal transactions, JIM., Vol. 30, NO. 10, pp. 781-788.

Suttill keith R., 1989. " Solvent extraction, a key in maintaining copper production. Second generation reagents improve efficiencies and costs". EGMJ., pp.24-26.

Talbaoui K., 1989. "Etude de la précipitation des arseniates de fer et de calcium dans les solutions de biolixiviation de minerais. Modélisation à partir des solutions synthétiques. Thèse de Docteur en Sciences de l'Université d'Orleans, option Chimie-Physique.

Thiriart J., Guébels A. et Troch P., 1988. "Métallurgie du cuivre", Techniques de l'ingénieur, M-2240-1-11.

Tompson M. Y., 1991. "Copper" Metals and Minerals Annual Review, pp. 43-48, .

Verger Fernand, 1976." Techniques d'analyses granulométriques", Edition du CNRS.

Vian A., Brussi J.M., Gardiola E. and Diagola, Lat. Am. j. chem. Eng. Appl chem 1984, 14,95.

Weiss N. L., 1985." SME Mineral processing Handbook. AIME" Chp 13, pp 17

Yanagida T. and N. Hosoda, 1975. "Treatment of copper electrolysis slimes at Osaka refinery" TMS paper selection, paper NO. A 75-42.

Yildrium G., Fuat Y. B., 1985. " Hydrometallurgical treatment of a copper refinery slime rich in both selenium and tellurium" . Erzmetall 38 Nr.4, pp; 196-199.

Zhou, Li, Furst, W. and Renon H., 1988. " Chloride effect on the extraction rate of Cu with 2-Hydroxy-5-nonylbenzophenone Oxime". Hydrometallurgy, 21, pp. 213-221.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE I:
ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I: GENERALITES

I. INTRODUCTION 5

II. LES MINERAIS DE CUIVRE 5

II.1. Les minerais sulfurés 5
II.2. Les minerais oxydés et mixtes 6

III. METALLURGIE EXTRACTIVE DU CUIVRE 6

III.1. Le grillage oxydant 6
III.2. La fusion pour matte 7
III.3. La conversion 7
III.4. La fusion éclair 8

IV. SECTEURS D'UTILISATION DU CUIVRE 9

V. L'ELECTROAFFINAGE DE CUIVRE 9

VI. LES GRANDES SOCIETES PRODUCTRICES DE CUIVRE 10

VII. LA PRODUCTION DU CUIVRE 11

VIII. PRODUCTION DES BOUES ANODIQUES DE CUIVRE 12

IX. CONSIDERATIONS ECONOMIQUES 14

X. CONCLUSION 14

Chapitre II: CARACTERISATION DES BOUES ANODIQUES DE CUIVRE

I. INTRODUCTION 15

II. COMPORTEMENT DES IMPURETES LORS DE LA METALLURGIE DU CUIVRE 15

II.1. Lors de la pyrométallurgie 15
II.2. Lors de l'électroaffinage 16

III. COMPOSITION CHIMIQUE 19

IV. COMPOSITION MINERALOGIQUE 20

V. CONCLUSION 21

Chapitre III:
TRAITEMENT DES BOUES ANODIQUES DE CUIVRE

I. INTRODUCTION 22

II. MECANISMES DU TRAITEMENT CONVENTIONNEL DES BOUES ANODIQUES 23

II.1. Grillage oxydant 24
II.2. Grillage sulfatant (sulfatation) 24
II.3. Fusion alcaline 25
II.4.Grillage carbonaté 26
II.5. Electrolyse 27

III. PROCEDES DE TRAITEMENT DANS CERTAINES RAFFINERIES DE CUIVRE 29

III.1. Osaka Refinery 30
III.2. Boliden Gruvaktiebolag, Ronnskar, Suède 30
III.3. Canadian Copper Refiners Limited, Canada 31
III.4. Cerro de Pasco Copper Corporation, Pérou 31
III.5. Electrolytic Refining and Smelting Co., Australia 32
III.6. Norddeutsche Affinerie, Allemagne 32
III.7. Outokumpu Oy, Finland 33

IV. TRAITEMENT HYDROMETALLURGIQUE DES BOUES ANODIQUES 33

V. CONCLUSION 38

PARTIE II:
TRAITEMENT DES BOUES ANODIQUES RTM

CHAPITRE IV:
TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

I. APPAREILLAGE ET PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL 39

I.1. Lixiviation 39
I.2. Extraction des métaux à partir des solutions de lixiviation 41

II. MÉTHODES D'ANALYSE 41

II.1. Analyses chimiques 41
II.2. Analyses minéralogiques 42

II.2.1. Diffraction des rayons X 42
II.2.2. Microscopie électronique à balayage 42
II.2.3. Microsonde électronique 42

II.3. Analyses dimensionelles 43

II.3.1. Distribution granulométrique 43
II.3.2. Mesure de la surface spécifique 44

III. CONCLUSION 45

CHAPITRE V:
CARACTERISATION DES BOUES ANODIQUES RTM

I. INTRODUCTION 46

II. CARACTÉRISATION DIMENSIONELLE 46

II.1. Distribution granulométrique 46
II.2. Mesure de la surface spécifique 47

II.2.1. La méthode B.E.T. 47
II.2.2. La méthode t 48

III. COMPOSITION CHIMIQUE DES BOUES ANODIQUES RTM 49

IV. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES BOUES ANODIQUES RTM 50

V. CONCLUSION 53

CHAPITRE VI:
CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES-CHOIX DU MILIEU D'ATTAQUE

I. INTRODUCTION 54

II. CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES 54

III. TESTS D'ORIENTATION - CHOIX DU MILIEU D'ATTAQUE 58

III.1. Lixiviation par le milieu H_2SiF_6-HNO_3 58
III.2. Lixiviation par le milieu H_2SiF_6 - HCl 60
III.3. Lixiviation par le milieu H_2SiF_6.H_2SO_4 61
III.4. Lixiviation par le milieu H_2SiF_6-NH_4NO_3 62

IV. CONCLUSION 64

CHAPITRE VII:
LIXIVIATION EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE

I. INTRODUCTION 65

II. LIXIVIATION EN MILIEU H_2SO_4 À PRESSION ATMOSPHÉRIQUE 65

II.1. Détermination des conditions opératoires 65

II.1.1. Effet du rapport liquide/solide 65
II.1.2. Effet de la température 66
II.1.3. Cinétique de lixiviation 67
II.1.4. Effet de l'acidité du milieu 67
II.1.5. Conclusion 69

II.2. Caractérisation des résidus de lixiviation 69
II.3. Mécanismes réactionnels 71
II.4. Conclusion 72

III. LIXIVIATION EN MILIEU SULFURIQUE SOUS PRESSION D'OXYGÈNE 72

III.1. Détermination des conditions opératoires 73

III.1.1. Influence de la température 73
III.1.2. Effet de la concentration de l'acide sulfurique 74
III.1.3. Effet du temps de conditionnement 75
III.1.4. Effet du rapport liquide/solide 75
III.1.5. Effet de la pression d'oxygène 76
III.1.6. Conclusion 78

III.2. Caractérisation du résidu d'autoclavage 78
III.3. Mécanismes réactionnels de l'autoclavage sous pression d'oxygène 81
III.4. Conclusion 81

IV. CONCLUSION SUR LA LIXIVIATION EN MILIEU H_2SO_4 82

CHAPITRE VIII: LIXIVIATION EN MILIEU HEXAFLUOROSILICIQUE

I. INTRODUCTION 83

II. GÉNÉRALITÉS 83

II.1. Propriétés thermodynamiques de l'acide hexafluorosilicique 83
II.2. Utilisation de l'acide hexafluorosilicique 85

III. LIXIVIATION EN MILIEU ACIDE HEXAFLUOROSILICIQUE SEUL 85

III.1. Détermination des conditions opératoires 85

III.1.1. Effet de la concentration de H_2SiF_6 85
III.1.2. Effet du temps de conditionnement 86
III.1.3. Effet de la température 86
III.1.4. Effet du rapport Liquide/Solide 88
III.1.5. Conclusion 88

III.2. Caractérisation du résidu d'attaque par H_2SiF_6 89
III.3. Mécanismes réactionnels de la lixiviation par H_2SiF_6 90
III.4. Conclusion 91

IV. LIXIVIATION PAR LE MÉLANGE H_2SiF_6-HNO_3 92

IV.1. Détermination des conditions opératoires optimales 92

IV.1.1. Effet des proportions des acides dans la solution d'attaque 92
IV.1.2. Effet du temps de conditionnement 96
IV.1.3. Effet de la température 96
IV.1. 4. Effet du rapport liquide-solide (L/S) 97
IV.1. 5. Conclusion 98

IV.2. Caractérisation du résidu de lixiviation 99
IV. 3. Mécanismes réactionnels de la lixiviation par le mélange H_2SiF_6-HNO_3 101
IV. 4. Conclusion 102

V. CONCLUSION SUR LA LIXIVIATION EN MILIEU H_2SiF_6 102

CHAPITRE IX: RECUPERATION DES ELEMENTS A PARTIR DES SOLUTIONS DE LIXIVIATION

I. INTRODUCTION 104

II. SOLUTIONS SULFURIQUES D'AUTOCLAVAGE 105

II.1. Cémentation 105

II.1.1. Cémentation sur poudre de fer 106
II.1.2. Cémentation sur poudre de cuivre 109
II.1.3. Conclusion 111

II.2. Evapocristallisation 111
II.3. Extraction par solvant 112

II.3.1. Étude de l'extraction 113

II.3.1.1. Effet du pH 114
II.3.1.2. Influence de la concentration de l'extractant 115
II.3.1.3. Cinétique d'extraction 115
II.3.1.4. Isothermes d'extraction 117

II.3.2. Étude de la réextraction du cuivre 119

II.3.2.1. Effet de la concentration de H_2SO_4 119
II.3.2.2. Cinétique de réextraction 120
II.3.2.3. Isothermes de réextraction 120

II.4. Neutralisation - précipitation 121
II.5. Conclusion 123

III. SOLUTIONS DE LIXIVIATION NITROFLUOROSILICIQUE 124

III.1. Précipitation de l'argent 124
III.2. Cémentation 125

III.2.1. Cémentation directe sur poudre de cuivre 126
III.2.2. Cémentation sur poudre de cuivre après précipitation de Ag 128
III.2.3. Cémentation sur poudre de fer après précipitation de Ag 128

III.3. Extraction par solvant 131

III.3.1. Étude de l'extraction 132

III.3.1.1. Effet du pH 132
III.3.1.2. Cinétique d'extraction 133
III.3.1.3. Effet de la concentration des extractants 133
III.3.1.4. Isothermes d'extraction 135

III.3.2. Étude de la réextraction 136

III.3.2.1. Réextraction à partir de la phase Lix 63-70 136
III.3.2.2. Réextraction à partir de la phase Cyanex 301 137

III.4. Conclusion 139

IV. CONCLUSION GENERALE SUR L'EXTRACTION DES ELEMENTS A PARTIR DES SOLUTIONS DE LIXIVIATION 139

CONCLUSION - DEVELOPPEMENT

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 146

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 Les grandes voies de la métallurgie du cuivre.

Figure I-2 Secteurs d'utilisation du cuivre.

Figure II-1 Diagramme des espèces d'argent présentes dans les boues anodiques, en fonction du rapport molaire Ag/Se dans l'anode et de la densité de courant.

Figure II-2 Diagramme des espèces de cuivre présentes dans les boues anodiques, en fonction du rapport molaire Ag/Se dans l'anode, et de la densité de courant.

Figure III-1 Secteurs d'utilisation du sélénium.

Figure III-2 Secteurs d'utilisation du tellure.

Figure IV-1 Schéma du réacteur thermostaté.

Figure IV-2 Schéma de l'appareil d'autoclavage.

Figure V-1 Courbe granulométrique de l'échantillon de boues anodiques RTM.

Figure V-2 Isotherme d'adsorption de l'azote par l'échantillon de boues anodiques RTM.

Figure V-3 Droite B.E.T. de l'échantillon de boues anodiques RTM.

Figure V-4 Courbe t de l'échantillon de boues anodiques RTM.

Figure V-5 Diffractogramme de l'échantillon de boues anodiques RTM.

Figure VI-1 Diagrammes Eh-pH des systèmes Cu-H_2O; Cu-N-H_2O; Cu-S-H_2O; Se-H_2O à 25°C, établis à l'aide du logiciel HSC, et du système Te-H_2O à 25°C.

Figure VI-2 Diagrammes Eh-pH des systèmes As-H_2O; Ag-H_2O; Ag-N-H_2O; Ag-S-H_2O; Sb-H_2O; Au-H_2O à 25°C, établis à l'aide du logiciel HSC.

Figure VI-3 Effet de la concentration de HNO_3 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 0,8M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 4 heures).

Figure VI-4 Effet de la concentration de HCl sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 0,8M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 4 heures).

Figure VI-5 Effet de la concentration de H_2SO_4 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 0,8M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 4 heures).

Figure VI-6 Effet de la concentration de NH_4NO_3 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 0,8M; T° amb.; P. atm.; L/S 12/1; cond. 4 heures).

Figure VII-4 Effet de la concentration de H_2SO_4 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (L/S 11/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 2 heures).

Figure VII-3 Effet du temps de conditionnement sur la lixiviation des boues anodiques RTM (L/S 11/1; T° amb.; P. atm.; H_2SO_4 2M).

Figure VII-1 Effet du rapport liquide-solide sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SO_4 2M; T° amb.; P. atm.; Cond. 2 heures).

Figure VII-2 Effet de la température sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SO_4 2M; L/S 11/1; P. atm.; Cond. 2 heures).

Figure VII-5 Courbe granulométrique du résidu de lixiviation des boues anodiques RTM en milieu H_2SO_4 (H_2SO_4 0,5M; L/S 11/1; T° 100°C; P. atm.; Cond. 30 minutes).

Figure VII-6 Diffractogramme du résidu de lixiviation des boues anodiques RTM en milieu H_2SO_4 (H_2SO_4 0,5M; L/S 11/1; T° 100°C; P. atm.; Cond. 30 minutes).

Figure VII-7 Effet de la température sur la lixiviation, par autoclavage sous pression d'oxygène, des boues anodiques RTM (H_2SO_4 2,2M; L/S 22/1; Po_2 2 bar; Cond. 2 heures).

Figure VII-8 Effet de H_2SO_4 sur la lixiviation, par autoclavage sous pression d'oxygène, des boues anodiques RTM (L/S 22/1; T° 100 °C; Po_2 2 bar; Cond. 2 heures).

Figure VII-9 Cinétique de lixiviation, par autoclavage sous pression d'oxygène, des boues anodiques RTM (H_2SO_4 2,2M; L/S 22/1; T° 100 °C; Po_2 5 bar).

Figure VII-10 Effet du rapport L/S sur la lixiviation, par autoclavage sous pression d'oxygène, des boues anodiques RTM (H_2SO_4 2,2M; T° 100°C; Po_2 5 bar; Cond. 2 heures).

Figure VII-12 Spectre MEB du précipité de sélénium formé dans les solutions de lixiviation par autoclavage sous pression d'oxygène des boues anodiques RTM.

Figure VII-11 Effet de la pression d'oxygène sur la dissolution, par autoclavage en milieu H_2SO_4 sous pression d'oxygène, des éléments contenus dans les boues anodiques RTM (H_2SO_4 2,2M; L/S 22/1; T° 100 °C; Cond. 2 heures).

Figure VII-13 Courbe granulométrique du résidu d'autoclavage sous pression d'oxygène des boues anodiques RTM (H_2SO_4 2,2M; L/S 22/1; T° 100 °C; Po_2 0,5 bar; Cond. 2 heures).

Figure VII-14 Diffractogramme du résidu d'autoclavage sous pression d'oxygène des boues anodiques RTM (H_2SO_4 2,2M; L/S 22/1; T° 100 °C; Po_2 0,5 bar; Cond. 2 heures).

Figure VIII-1 Effet de la concentration de H_2SiF_6 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (L/S 11,5/1; T° amb.; P. atm.; cond. 3 heures).

Figure VIII-2 Effet du temps de conditionnement sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,5M; L/S 11,5/1; T° amb.; P. atm.).

Figure VIII-3 Effet de la température sur la lixiviation des boues RTM (H_2SiF_6 1,5M; L/S 11,5/1; P. atm.; Cond. 3 heures).

Figure VIII-4 Effet du rapport liquide solide sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,5M; T° amb.; P. atm.; Cond. 3 heures).

Figure VIII-5 Courbe granulométrique du résidu de lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 0,5M; L/S 6/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 30 minutes).

Figure VIII-6 Diffractogramme du résidu de lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 0,5M; L/S 6/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 30 minutes).

Figure VIII-7 Effet de la concentration de HNO_3 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,3M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 3 heures).

Figure VIII-8 Effet de la concentration de HNO_3 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,7M, T° amb.; cond. 3 heures; P. atm.).

Figure VIII-9 Effet de la concentration de HNO_3 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 2,2M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 3 heures).

Figure VIII-10 Effet de la concentration de H_2SiF_6 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (HNO_3 2M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 3 heures).

Figure VIII-11 Effet de la concentration de H_2SiF_6 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (HNO_3 3M; T° amb.; L/S 12/1; Cond. 3 heures; P. atm.).

Figure VIII-12 Effet de la concentration de H_2SiF_6 sur la lixiviation des boues anodiques RTM (HNO_3 4M; L/S 12/1; T° amb.; P. atm.; Cond. 3 heures).

Figure VIII-13 Cinétique de dissolution des éléments contenus dans les boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,3M ; HNO_3 4M; T° amb.; L/S: 12/1; P. atm.).

Figure VIII-14 Effet de la température sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,3M; HNO_3 4M; L/S 12/1; P. atm.; Cond. 3 heures).

Figure VIII-15 Effet du rapport liquide-solide sur la lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,3M; HNO_3 4M; T° 35°C; P. atm.; Cond. 3 heures).

Figure VIII-16 Courbe granulométrique du résidu d'attaque des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,3M ; HNO_3 4M; L/S 8/1; T° 35°C; Cond. 3 heures).

Figure VIII-17 Diffractogramme du résidu de lixiviation des boues anodiques RTM (H_2SiF_6 1,3M; HNO_3 4M; L/S 8/1; T° 35°C; P. atm.; Cond. 3 heures).

Figure IX-1 Cémentation de Cu et As sur poudre de fer à partir des solutions de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène.

Figure IX-2 Cémentation de Se, Te et Sb sur poudre de fer à partir des solutions de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène.

Figure IX-3 Influence de la quantité de fer sur la cémentation de As et Cu.

Figure IX-4 Influence de la quantité de fer sur la cémentation de Se, Te et Sb.

Figure IX-5 Cémentation de Se et Te sur poudre de cuivre à partir des solutions de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène.

Figure IX-6 Influence de la quantité de cuivre sur la cémentation des élémens.

Figure IX-7 Figure IX-7: Spectre MEB de cristaux de sulfate de cuivre obtenus par évapocristallisation à partir des solutions de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène.

Figure IX-8 Caractérisation au MEB du précipité de sulfate de sodium formé lors de l'ajustement du pH par NaOH de la solution d'autoclavage.

Figure IX-9 Effet du pH sur l'extraction du cuivre par le Lix 64N et le Lix 622 à 10% dans le kérosène, à partir de la solution sulfurique d'autoclavage, temps de contact 15 minutes; Øo/Øa = 1.

Figure IX-10 Effet de la concentration du Lix 64N et du Lix 622 dans le kérosène sur l'extraction du cuivre à partir de la solution sulfurique d'autoclavage, pH 2; Øo/Øa 1; temps de contact 15 min.

Figure IX-11 Cinétique d'extraction du cuivre par le Lix 64N à 20 et le Lix 622 à 10% dans le kérosène, à partir de la solution sulfurique d'autoclavage; pH = 2; Øo/Øa = 1.

Figure IX-12 Isotherme d'extraction du cuivre par le Lix 64N à 20% dans le kérosène, à partir de la solution sulfurique d'autoclavage; T° amb.; pH = 2; Øo/Øa = 1; temps de contact = 2 min.

Figure IX-13 Isotherme d'extraction du cuivre par le Lix 622 à 20% dans le kérosène, à partir de la solution sulfurique d'autoclavage; T° amb.; pH = 2; Øo/Øa = 1; temps de contact = 2 min.

Figure IX-14 Effet de la concentration de H_2SO_4 sur la réextraction du cuivre; temps de contact 10 minutes, Øo/Øa =1

Figure IX-15 Cinétique de réextraction du cuivre par H_2SO_4 2M à partir des phases organiques Lix 64N et Lix 622 à 20%; Øo/Øa = 1

Figure IX-16 Spectre MEB du précipité de neutralisation de la solution ferrifère obtenue par cémentation des éléments sur poudre de fer.

Figure IX-17 Spectre MEB du précipité formé lors de la précipitation par NH_4Cl.

Figure IX-18 Cémentation de l'argent sur poudre de cuivre, à partir des solutions de lixiviation des boues RTM en milieu nitrofluorosilicique.

Figure IX-19 Cémentation du sélénium sur poudre de cuivre, à partir des solutions de lixiviation des boues RTM en milieu nitrofluorosilicique.

Figure IX-20 Cémentation du tellure sur poudre de cuivre, à partir des solutions de lixiviation des boues RTM en milieu nitrofluorosilicique.

Figure IX-21 Cémentation de Se sur poudre de cuivre, après précipitation de Ag, à partir des solutions de lixiviation des boues RTM en milieu nitrofluorosilicique.

Figure IX-22 Cémentation de Te sur poudre de cuivre, après précipitation de Ag, à partir des solutions de lixiviation des boues RTM en milieu nitrofluorosilicique.

Figure IX-23 Cémentation du cuivresur poudre de fer à partir des solutions de lixiviation nitroflourosilicique.

Figure IX-24 Cémentation de As et Se sur poudre de fer, à partir des solutions de lixiviation nitrofluorosilicique.

Figure IX-25 Cémentation de Te et Sb sur poudre de fer, à partir des solutions de lixiviation nitrofluorosilicique.

Figure IX-26 Cinétique d'extraction du cuivre par le Lix 63-70 à 20% et le Cyanex 301 à 10%, à partir des solutions nitrofluorosiliciques; pH = 1,5 à 2; T° amb.; Øo/Øa =1.

Figure IX-27 Effet de la concentration de l'extractant sur la récupération du cuivre à partir des solutions nitrofluorosiliciques; pH 1,5 à 2; T° amb.; Øo/Øa 1; Temps de contact 15 min.

Figure IX-28 Isotherme d'extraction du cuivre par le Lix 63-70 à 20% à partir des solutions nitrofluorosiliciques; pH = 1,5 à 2;T° amb.; Øo/Øa =1; Temps de contact 15 min.

Figure IX-29 Isotherme d'extraction du cuivre par le Cyanex 301 à 10% à partir des solutions nitrofluorosiliciques; pH = 1,5 à 2; T° amb.; Øo/Øa =1; Temps de contact 15 min.

Figure IX-30 Effet de la concentration de H_2SO_4 sur la réextraction du cuivre de la phase organique Lix 63-70 chargée à 3,2 g/l Cu; T° amb.; Øo/Øa = 1; Temps de contact 10 min.

Figure IX-31 Effet de la concentration de HNO3 sur la réextraction du cuivre de la phase Cyanex 301 à 10% chargée à 9 g/l Cu; T° amb.; Øo/Øa = 1; Temps de contact 10 min.

Figure IX-32 Cinétique de réextraction du cuivre de la phase Cyanex 301 à 10% chargée à 9 g/l Cu; HNO_3 = 2 M; T° amb.; Øo/Øa = 1.

Figure IX-33 Schéma de principe pour la récupération des éléments contenus dans les solutions de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène des boues anodiques RTM.

Figure IX-34 Schéma de principe pour la récupération des éléments contenus dans les solutions de lixiviation nitrofluorosilicique des boues anodiques RTM.

Figure 35 Schéma de principe pour le traitement des boues anodiques RTM par combinaison de la lixiviation par autoclavage et par H2SiF6-HNO3 sur le solide, et des techniques séparatives de récupération des éléments sur les solutions de lixiviation.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 Les Grandes sociétés productrices de cuivre métal.

Tableau I-2 Production mondiale du minerai de cuivre et du cuivre raffiné entre 1989 et 1991.

Tableau I-3 Production des boues anodiques de cuivre en fonction de la quantité d'anodes traitée.

Tableau II-1 Distribution estimée des éléments durant la fusion pour matte.

Tableau II-2 Composition chimique des boues anodiques de cuivre.

Tableau II-3 Minéralogie des boues anodiques de cuivre.

Tableau III-1 Consommation mondiale estimée du sélénium et du tellure entre 1990 et 1992.

Tableau III-2 Caractéristiques des procédés Moebius et Thum-Balbach.

Tableau III-3 Caractéristiques du procédé Wohlwill.

Tableau V-1 Teneurs moyennes des éléments dans les boues anodiques RTM.

Tableau V-2 Composition pondérale des phases minérales contenues dans les boues anodiques RTM.

Tableau VI-1 Lixiviation des boues anodiques RTM en milieu H_2SiF_6-HNO_3 (T°: amb.; P. atm.; L/S ~ 12/1; Cond. 4 heures).

Tableau VI-2 Lixiviation des boues anodiques RTM en milieu H_2SiF_6 - HCl (T° amb.; P. atm.; L/S ~ 12/1; Cond. 4 heures).

Tableau VI-3 Lixiviation des boues anodiques RTM en milieu H_2SiF_6 - H_2SO_4 (T°: amb.; P. atm.; L/S ~ 12/1; Cond. 4 heures).

Tableau VI-4 Lixiviation des boues anodiques RTM en milieu H_2SiF_6 - NH_4NO_3 (T° amb.; P. atm.; L/S ~ 12/1; Cond. 4 heures).

Tableau VII-1 Dissolution des éléments contenus dans les boues anodiques RTM (H_2SO_4 0,5 M; L/S 11/1; T° 100°C; P. atm.; Cond. 30 minutes).

Tableau VIII-1 Taux de dissolution des éléments contenus dans les boues anodiques RTM (H_2SiF_6 0,5M; T° amb.; P. atm.; L/S: 6/1; cond. 30 minutes).

Tableau VIII-2 Compositions des solutions d'attaque des boues RTM par le mélange H_2SiF_6-HNO_3.

Tableau IX-1 Tableau IX-1: Echelle des potentiels standards.

Tableau IX-2 Influence de la température sur la cémentation de Se et de Te sur la poudre de cuivre, à partir des solutions de lixiviation sulfurique sous pression d'oxygène.

Tableau IX-3 Résultats des tests d'évapocristallisation du cuivre à partir de la solution d'autoclavage.

Tableau IX-4 Extraction par solvant en mileu acide sulfurique par le Lix 64N (5 étages) et le Lix 622 (3 étages); pH = 2; Temp. amb.; Øo/Øa = 1; Temps de contact 2 min.

Tableau IX-5 Réextraction du cuivre à partir des phases organiques Lix 64N et Lix 622, par H_2SO_4 2M; T° amb.; Temps de contact 10 min.

Tableau IX-6 Cémentation des éléments sur le fer après évapocristallisation et après extraction par le Lix 64N.

Tableau IX-7 Précipitation des éléments, contenus dans les solutions résiduelles de cémentation sur le fer, par neutralisation.

Tableau IX-8 Précipitation de l'argent par NH_4Cl, à partit des solutions de lixiviation nitrofluorosilicique.

Tableau IX-9 Composition chimique du précipité obtenu à pH = 1,5 - 2 et teneurs résiduelles de la solution après ajustement du pH.

Tableau IX-10 Effet du pH sur l'extraction de Cu, Se, Te, Sb et As par le Lix 63-70 et le Cyanex 301 à partir des solutions de lixiviation nitrofluorosilicique des boues RTM.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

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

o0o

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur ESPIELL ALVAREZ Ferran, Professeur, Université Barcelone (Espagne),

Monsieur EVRARD Omer, Professeur, Université de Nancy.

I.N.P. LORRAINE

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

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Monsieur ELAMARI Khalid

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

"Traitement hydrométallurgique en milieux acides des boues anodiques d'électroaffinage de cuivre"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GEOSCIENCES & MATIERES PREMIERES"**

Fait à Vandoeuvre le, **6 Décembre 1993**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

TEL. 33/83.59.59.59
FAX. 33/83.59.59.55

Résumé

Les boues anodiques d'électroaffinage de cuivre de la société Rio Tinto Minera, Espagne, sont des produits qui titrent en moyenne 23,8% Cu; 11,8% Ba; 8,3% Ag; 8% Se; 3,7% Pb; 3,2% Sb; 2,9% As; 0,9% Te et 0,3% Au. Leur traitement hydrométallurgique en utilisant des milieux acides et/ou oxydants, a montré que:

- en milieu acide sulfurique, acide hexafluorosilicique, ou en milieu acide sulfurique sous pression d'oxygène, le cuivre et l'arsenic ainsi qu'une partie du tellure sont dissous. La lixiviation en milieu sulfurique ~ 2 M, sous une pression d'oxygène comprise entre 0,5 et 5 bar et à une température de 100 °C, a permis de dissoudre la quasi totalité du cuivre et environ 90% d'arsenic, 50% de tellure, 31% de sélénium et 21% d'antimoine. Le résidu de lixiviation, qui représente 50% du solide initial se trouve enrichi en Au, Ag, Se et Sb, et titre 0,3% Cu; 12,7% Ag; 0,5% Au; 0,9% As; 13,7% Se; 0,6% Te et 5,3% Sb,

- en milieu hexafluorosilicique additionné d'acide nitrique, la lixiviation est moins sélective. On dissout, à une température de 35 °C, tout le cuivre, plus de 95 % de sélénium et de tellure, 90 % d'arsenic et 80 % d'argent. Le résidu de lixiviation, qui ne représente plus que le tiers du solide initial, contient trois fois plus d'or et titre donc 0,4% Cu; 3,5% Ag; 1,8% As; 0,7% Se; 0,1% Te; 1% Au et 4% Sb.

A partir des solutions de lixiviation par autoclavage, il est possible de récûpérer le sélénium et une partie du tellure par cémentation sur du cuivre; d'extraire ensuite le cuivre par évapocristallisation, pour former un sulfate de cuivre relativement pur, ou par extraction par solvant avec un extractant de la famille des Lix; d'épuiser le reste de Se et Te par cémentation sur du fer; et enfin d'éliminer l'arsenic, à partir de la solution issue de cette dernière étape et riche en fer, par neutralisation et précipitation sous forme d'arséniate de fer. Lors de cette ultime étape on élimine également l'antimoine.

L'extraction des éléments contenus dans les solutions de lixiviation nitrofluorosilicique est réalisée par: précipitation sélective de l'argent sous forme AgCl, cémentation partielle de Se et Te sur du cuivre, récupération du cuivre par extraction par solvant (Cyanex 301), cémentation de Se et Te résiduels sur du fer et élimination de Fe, As et Sb dans le résidu de neutralisation- précipitation.

Mots-clés:

Boues anodiques de cuivre; Lixiviation; Milieux acides; Acide sulfurique; Acide hexafluorosilicique; Cuivre; Arsenic; Sélénium; Tellure; Argent; Antimoine; Extraction; Sélectivité.