LIXIVIATION DE LA CHALCOPYRITE EN MILIEU CHLORURE :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CINETIQUE

ET DU MECANISME DE LA REACTION

EN VUE D'UNE MISE EN OEUVRE INDUSTRIELLE

- Michel BONAN -

UNIVERSITÉ DES SC ET TECHN.
BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
LILLE

RESUME

La chalcopyrite ($CuFeS_2$) est à l'heure actuelle le principal minerai sulfuré pour l'obtention du cuivre. Une revue bibliographique fait apparaître la diversité des agents chimiques utilisés ou proposés pour la lixiviation des sulfures de cuivre. Mais le seul problème n'est pas de dissoudre la chalcopyrite : il faut encore séparer et purifier le cuivre dissous ; l'ensemble de ces étapes compose un procédé hydrométallurgique. Les principaux procédés de traitement de la chalcopyrite sont décrits et l'accent est particulièrement mis sur ceux en milieu chlorure, qui ont l'intérêt de limiter l'oxydation du soufre du sulfure à l'état élémentaire.

Les investigations concernant la lixiviation en milieu $CuCl_2$ sont rares dans la littérature. La réaction s'écrit pour la chalcopyrite :

$$CuFeS_2 + 3\,Cu(II) \longrightarrow 4\,Cu(I) + Fe(II) + 2S^{\circ}.$$

Il a donc paru intéressant d'étudier ce milieu, d'autant plus qu'il est utilisé dans plusieurs procédés industriels. L'étude a tout d'abord porté sur le couple Cu(II)/Cu(I) en milieu concentré en chlorure de sodium, concernant les courbes intensité-potentiel et la thermodynamique des solutions de chlorocomplexes de cuivre.

Deux types de cellules ont été utilisées dans le cadre de l'étude de la lixiviation et les principaux paramètres mis en évidence ont été les suivants : le potentiel de la solution qui est à la fois fonction du rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ et de la concentration en chlorure (NaCl et $CaCl_2$ ont été utilisés comme source d'ions chlorure), la température et la granulométrie. Parmi les divers modèles proposés pour décrire la cinétique observée, ceux du type diffusionnel, supposant que l'étape limitative est la diffusion des espèces à travers une couche de produit non poreux formée au cours de la réaction, correspondent le mieux aux résultats observés à température supérieure à 85°C. L'étude de la phase solide et quelques expériences complémentaires sont venues confirmer cette idée.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

A - Les sources de cuivre : la chalcopyrite 1
B - L'hydrométallurgie : définition et place 2
C - Généralités concernant les mécanismes de lixiviation 3

I - REACTIONS DE MISE EN SOLUTION ET ELECTROCHIMIE DES SULFURES METALLIQUES 7

A - Les principaux agents de lixiviation des sulfures métalliques 7
a. Attaque par un acide
b. Attaque par un oxydant en milieu non complexant
c. Attaque par un complexant seul
d. Attaque par un oxydant en milieu complexant

B - Electrochimie des sulfures métalliques et lixiviation par les poudres métalliques 27
a. Mécanismes électrochimiques et diffusion dans les sulfures métalliques
b. Réduction de la chalcopyrite par les poudres métalliques

II - PROCEDES HYDROMETALLURGIQUES DE TRAITEMENT DE LA CHALCOPYRITE 34

A - Procédés menant à la mise en solution du cuivre sous forme de sulfate 34
a. Procédés utilisant des oxydants "puissants"
b. Procédés utilisant l'oxygène sous pression

B - Procédés en milieu chlorure 41
a. Procédés basés sur une lixiviation par le chlorure ferrique
b. Procédés basés sur une lixiviation par le chlorure cuivrique
c. Procédés basés sur deux types de lixiviation
d. Comparaison de quelques procédés en milieu chlorure
e. Conclusion

III - MILIEU ET CONDITIONS EXPERIMENTALES 59

A - Choix du milieu 59
B - Minerai étudié 60
C - Montages expérimentaux et déroulement des manipulations 63

IV - MODELISATION DE LA CINETIQUE DE LIXIVIATION 69

A - Modèles proposés 69
a. Modèle de dissolution
b. Modèles de diffusion

B - Modèles particuliers 79
C - Comparaison des divers modèles : limitation par une couche de soufre à température supérieure à 85°C 79

V - MECANISMES ELECTROCHIMIQUES DE LA REACTION : RÔLE DU POTENTIEL 85

A - Courbes intensité-potentiel des réactions mises en jeu et courant d'échange 85

B - Potentiel redox de la solution : aspects thermodynamique et cinétique 90
a. Aspect thermodynamique
b. Influence du potentiel redox de la solution sur la cinétique de lixiviation
c. Conclusion

VI - INFLUENCE DE CERTAINS PARAMETRES ET DISCUSSION DE LA MODELISATION PROPOSEE 114

A - Influence de certains paramètres 114
a. Température
b. Granulométrie

B - Discussion de la modélisation proposée 123
a. Observation de la phase solide
b. Manipulations complémentaires et discussion de la modélisation proposée.

CONCLUSION 133

BIBLIOGRAPHIE 135

ANNEXE 1 : Programme de traitement des données a

ANNEXE 2 : Calculs thermodynamiques concernant la lixiviation de la chalcopyrite en milieu chlorure j

Liste des figures et photos

Figure 1	Diagramme Cu-Fe-S à 200°C
Figure 2	Lixiviation de la chalcopyrite suivant un modèle de dissolution
Figures 3 a et b	Résultats de la percolation d'une solution d'eau de chlore à travers une colonne contenant de la chalcopyrite.
Figure 4	Procédé cyclique de lixiviation à pH contrôlé de minéraux cuprifères
Figure 5	Diagramme de POURBAIX pour le système Cu -Fe-S-H_2O à 25°C
Figure 6	Relation entre l'énergie d'activation et le rayon des espèces diffusantes dans la chalcopyrite
Figure 7	Schéma du modèle électrochimique de réaction pour le système Cu FeS_2-Cu-H^+
Figure 8	Procédé de traitement de concentrés de cuivre par l'acide nitrique
Figure 9	Procédé de traitement de concentrés de cuivre par le bichromate
Figure 10	Version initiale du procédé ARBITER de traitement de concentrés de cuivre en milieu ammoniacal
Figure 11	Procédé de traitement de la chalcopyrite par l'oxygène sous pression en milieu sulfurique
Figure 12	Procédé du Bureau of Mines de traitement de la chalcopyrite
Figure 13	Procédé de traitement de concentrés sulfurés de cuivre par le chlorure ferrique de la société COMINCO
Figure 14	Procédé de traitement de concentrés de cuivre par le chlorure ferrique du N.I.M. de Johannesburg
Figure 15	Schéma du procédé DU PONT DE NEMOURS en milieu chlorure cuivrique
Figure 16	Porcédé PENNAROYA de traitement de minéraux cuprifères en milieu chlorure cuivrique
Figure 17	Procédé SHERRIT-GORDON de traitement de la chalcopyrite en milieu chlorure
Figure 18	Seconde version du procédé CYMET de traitement de la chalcopyrite
Figure 19	Seconde version du procédé DUVAL (CLEAR) de traitement de concentrés de cuivre
Photos 20	Echantillon du minerai étudié

igure 21	Schéma du premier dispositif expérimental
igure 22	Schéma du second dispositif expérimental
igure 23	Cinétique de mise en solution de Cu et Fe par électrooxydation
igures 24 et 24bis	Courbes représentatives des divers modèles en fonction de α
igure 25	Droites représentatives des divers modèles
igure 26	Allure supposée des courbes intensité-potentiel de la chalcopyrite et de Cu(II)/Cu(I)
igure 27	Montage potentiostatique utilisé pour le tracé des courbes i-E du couple Cu(II)/Cu(I)
igures 28 et 28bis	Courbes intensité-potentiel du couple Cu(II)/Cu(I)
igure 29	Schéma du dispositif expérimental utilisé par KAMETANI
igures 30 et 30bis	Oxydation de la chalcopyrite, de la pyrite et d'un concentré en fonction du potentiel
igures 31 et 31bis	Résultats de SUCHA et URNER concernant $E = f(\|Cl^-\|)$
igures 32 et 32bis	Relation observée entre potentiel redox et concentration en chlorure
igure 33	Décroissance du temps de réaction en fonction du potentiel (à pourcentage de dissolution fixé)
igure 34	Le logarithme de la constante K est une fonction linéaire du potentiel redox de la solution
igure 35	Influence du rapport Cu(II)/Cu(I) sur la cinétique de lixiviation
igures 36 et 36bis	Influence de la concentration en NaCl et $CaCl_2$ sur la cinétique de lixiviation
igure 37	Influence de la température sur la cinétique de lixiviation
igure 38	Influence de la température sur l'énergie d'activation de la réaction de lixiviation
igure 39	Influence de la granulométrie sur la cinétique de lixiviation
igure 40	Relation entre les constantes cinétiques de diffusion et le carré de la granulométrie moyenne
igure 41	Observation à la microsonde de minerai partiellement recouvert de soufre
igure 42	Observation à la microsonde de minerai totalement recouvert de soufre
igure 43	Observation du dépôt de soufre par microsonde à balayage électronique
igure 44	La dissolution intermédiaire du soufre augmente la cinétique de lixiviation

Liste des tableaux

Tableau 1 Mécanismes de la lixiviation de divers sulfures de cuivre en milieu sulfate.

Tableau 2 Potentiel de repos de divers minéraux dans différents milieux

Tableau 3 Comparaison de quelques procédés en milieu chlorure.

Tableau 4 Comparaison de divers modèles

Tableau 5 Constantes de formation de chlorocomplexes cuivreux et cuivriques à 25°C.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

INTRODUCTION

A. les sources du cuivre : la chalcopyrite

Le cuivre est actuellement un des métaux les plus utilisés dans de nombreux secteurs industriels. Son cours est d'ailleurs souvent pris comme indicateur de l'activité économique. Et il est actuellement nécessaire de prendre en compte deux types de considérations : d'une part, s'efforcer de trouver de nouvelles ressources et, d'autre part, faire en sorte que le coût du traitement du minerai pour l'obtention du métal rende le prix de ce dernier compétitif et soit donc le plus faible possible.

Les ressources en cuivre sont actuellement fort diverses :

- le cuivre natif, qui ne représente plus qu'une part infime des ressources mondiales ; par contre, le cuivre récupéré des déchets prend, à la suite des mesures visant à économiser les matières premières et à lutter contre la pollution , une part croissante.

- les oxydes : . carbonatés [azurite $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$, malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$]
  . silicatés [chrysocolle $Cu\ SiO_3,\ 2H_2O$]
  . simples [cuprite Cu_2O, ténorite CuO]

Ils représentent une part importante des sources actuelles de cuivre et sont d'autant plus intéressants qu'ils sont en général mis en solution par une simple solution d'acide sulfurique. Dans les nodules de manganèse, le cuivre semble également être sous forme oxydée, mais les traitements proposés sont beaucoup plus complexes dans la mesure où d'autres espèces intéressantes à récupérer lui sont associées.

- les sulfures : . simples [chalcocite Cu_2S, covellite CuS, digénite Cu_9S_5]
  . sulfo-arséniures [énargite Cu_9AsS_4, tenantite $Cu_{12}As\ S_{13}$]
  . bimétalliques [chalcopyrite $Cu\ Fe\ S_2$, cubanite $Cu\ Fe_2S_3$, bornite Cu_5FeS_4]

Le nombre important de sulfures de cuivre et de fer entraine une grande complexité au niveau du diagramme Cu-Fe-S représenté sur la figure 1, tel qu'il a été proposé par YUND et KULLERUD (1). Ils représentent actuellement la source essentielle de cuivre et leur place devrait encore croître au cours des prochaines années dans la mesure où le cuivre dans les minerais pauvres ou complexes, tels que les amas pyriteux qui seront de plus en plus exploités dans les années à venir, est sous forme de sulfure, généralement de chalcopyrite. Cela explique l'intérêt porté à la compréhension des mécanismes de lixiviation de ce minéral ainsi qu'aux procédés industriels de son traitement.

La chalcopyrite est un sulfure double de cuivre et de fer. La forme naturelle $\alpha(Cu\ Fe\ S_2)$ a une structure quadratique de paramètres cristallins de 5,25 et 10, 32 Å . Lorsque la chalcopyrite naturelle est chauffée sous azote à haute température, elle donne, suivant les conditions, la chalcopyrite β de structure cubique, $Cu\ Fe\ S_{1,82}$ ou la chalcopyrite γ de structure quadratique, $Cu\ Fe\ S_{2-x}$, où x peut prendre un large éventail de valeur.

Les formes allotropiques β et γ sont donc toutes deux déficientes en soufre par rapport à la chalcopyrite α. Celle-ci pure contient 34,6 % de cuivre, 30,4 % de fer et 35% de soufre.

Des mesures magnétiques ont prouvé que, dans le réseau, le cuivre serait à l'état d'oxydation un, alors que le fer serait à l'état trois. HABASHI (2) propose ainsi de représenter la chalcopyrite par la formule ($Cu_2\ S$, $Fe_2\ S_3$). Les liaisons dans la maille sont plutôt de type métallique, ce qui explique le fait que la chalcopyrite soit un semi-conducteur, dont la conductibilité est de 0,021 $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$ (3), alors que le cuivre a certes une conductibilité de $6.10^5\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$, mais celle du soufre ou de la silice est inférieure à $10^{-14}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. La largeur de la zone interdite 0,53 eV, a justement conferé ce caractère de semi-conducteur à la chalcopyrite (4). La densité en est comprise entre 4,1 et 4,3. La chaleur spécifique passe de 22,9 cal/mole. degré à 25°C, à 24,8 cal/mole. degré à 100°C. (5)

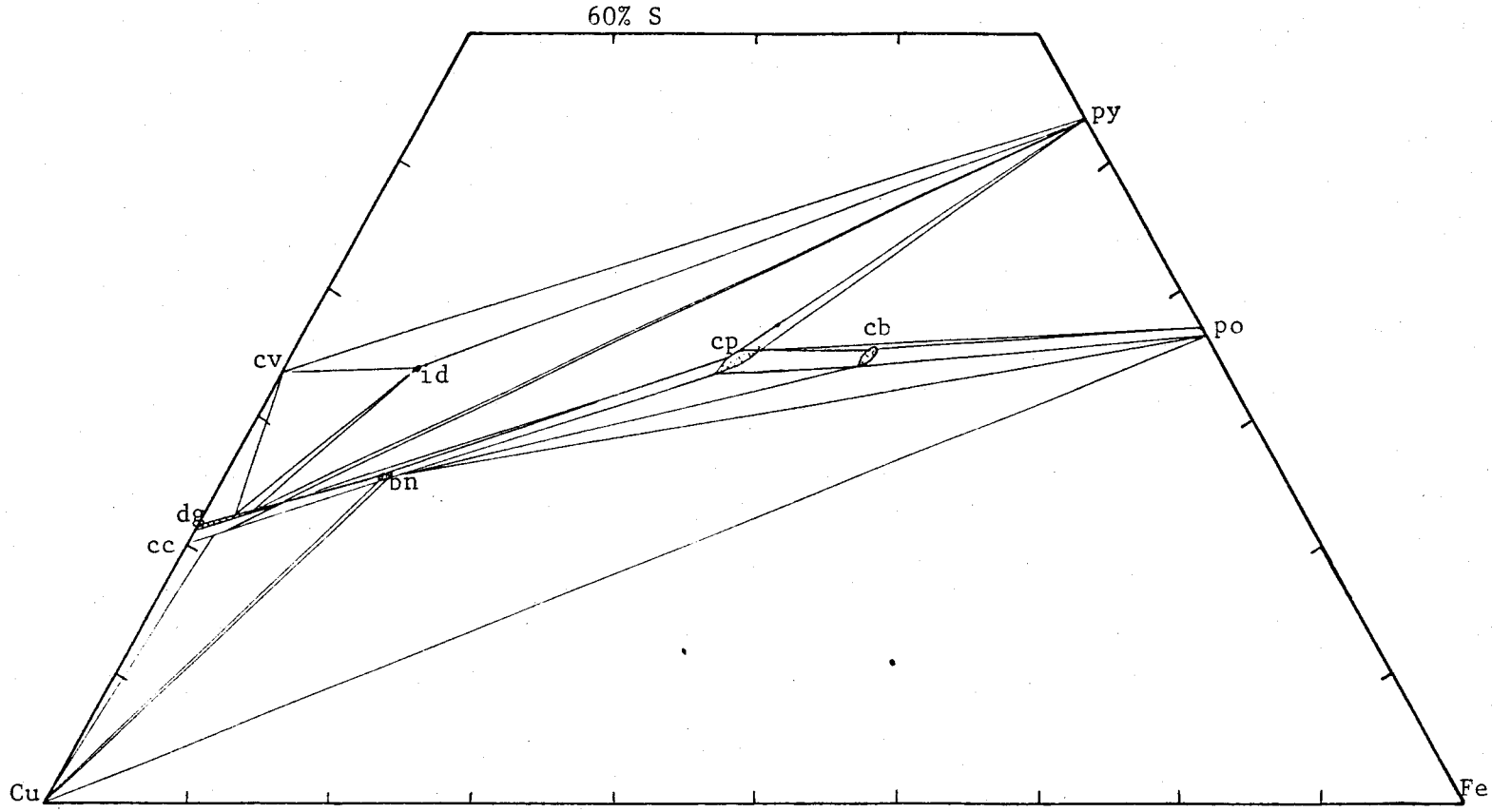


FIGURE - 1 - Diagramme Cu - Fe - S d'après YUND et KULLERUD (1) à 200°C

bn bornite ($Cu_5 Fe S_4$)

cb cubanite ($Cu Fe_2S_3$)

cc chalcocite (Cu_2S)

cp chalcopyrite ($Cu Fe S_2$)

cv covellite ($Cu S$)

dg digénite ($Cu_{1,8} S$)

id idaite ($Cu_{11}Fe_2S_{13}$)

po pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$)

py pyrite ($Fe S_2$)

Concernant l'enthalpie et l'enthalpie libre de formation de la chalcopyrite, KING, MAH et PANKRATZ (5), d'une part, et PEMSLER et WAGNER (6) , d'autre part, donnent des résultats relativement proches:

	ΔG_{CuFeS_2} (298° K) cal/mole	ΔH_{CuFeS_2} (298° K) cal/mole
(5)	- 45,55	- 45,50
(6)	- 42,80	- 42,12

B. L'hydrométallurgie : définition et place

L'extraction du cuivre à partir de ses sulfures a traditionnellement été éffectuée par voie pyrométallurgique: dans une première étape , le concentré est fondu et partiellement oxydé de façon à en ôter la gangue ainsi qu'une partie du fer et du soufre, puis, dans une seconde étape, la matte, contenant cuivre, fer et soufre, est oxydée pour en éliminer le fer et le soufre. Le problème important est celui de la pollution, car le soufre est éliminé sous forme de SO_2.

Face à cette situation, le traitement des minerais par voie humide est appelé à prendre une place grandissante pour plusieurs raisons :

- les normes de plus en plus sévères imposées en matière de pollution entraînent des coûts supplémentaires pour les procédés pyrométallurgiques.

- l'hydrométallurgie présente l'intérêt de pouvoir être utilisée dans des unités de faible capacité, contrairement à la pyrométallurgie qui nécessite des investissements importants et donc, de gros tonnages.

- les minerais traités à l'heure actuelle sont de plus en plus complexes, aussi la récupération de tous les sous-produits s'avère-t-elle capitale du point de vue économique. Or l'hydrométallurgie est seule capable d'être sélective et de permettre la récupération des sous-produits dans le cadre même du procédé.

Si la place de l'hydrométallurgie n'est pas, à l'heure actuelle, plus importante sur le marché de la production du cuivre à partir de minerais riches ou de concentrés de flotation, titrant plus de 20% de cuivre, c'est que le coût en est encore relativement élevé. Toutefois une part non négligeable du cuivre est produite par voie hydrométallurgique : la lixiviation en tas de minerais de très faible teneur (inférieure à 1% de cuivre) permet, par circulation d'une solution oxydante de sulfate ferrique, en général, pour les sulfures, ou d'une solution simplement acide pour les oxydes, de récupérer des quantités non négligeables de cuivre aux Etats-Unis ; cette méthode est également très utilisée pour l'uranium. En ce qui concerne le traitement des concentrés, le nombre de procédés proposés au cours des cinq dernières années est très élevé; dans le cas du cuivre, plusieurs sont actuellement au niveau du pilote mais aucun n'est encore passé au stade industriel.

Au niveau d'un procédé hydrométallurgique de traitement de minerais, trois étapes essentielles sont à distinguer :

- la mise en solution du minerai ou lixiviation (leaching en Anglais)
- la séparation des espèces métalliques (ou purification de la solution)
- la récupération du métal.

L'application, au cours de ces dix dernières années, de l'extraction liquide-liquide à l'hydrométallurgie , a permis de faire de grands progrès au niveau de la séparation. Bien que, au niveau de la lixiviation, les méthodes mises en oeuvre soient relativement classiques, les problèmes demeurent nombreux, dus en particulier à la complexité des minéraux et de leur étude.

La compétition existant actuellement entre procédés pyro- et hydrométallurgiques se retrouve pour le problème du traitement des nodules de manganèse où les diverses solutions proposées utilisent l'une ou l'autre des deux voies, ou même une combinaison des deux.

C. Généralités concernant les mécanismes de lixiviation

La théorie générale de la dissolution des solides dans les liquides (taux de dissolution proportionnel à la surface solide) ne s'applique que rarement à la lixiviation des minerais sulfurés. WOODCOCK (7) propose un mécanisme électrochimique, assez analogue à celui de la corrosion : certains sites sont anodiques et sont les sites de la dissolution du minerai, d'autres, cathodiques et l'oxydant y est réduit. La réduction se produirait ainsi dans des sites préférentiels, dont le nombre reste constant pendant l'oxydation : ils se trouvent en général dans les défauts de la maille.

Dans cet esprit, GERLACH, PAWLEK et col (3) ont tenté de relier l'aptitude à la lixiviation à certains paramètres : distance entre mailles élémentaires, conductibilité. Certains résultats tels que l'accroissement du taux de lixiviation de la sphalérite par l'intermédiaire d'un rayonnement ultra-violet qui en augmente la conductibilité vont dans le sens d'un modèle électrochimique.

Par ailleurs, d'autres auteurs ont étudié ces réactions sous l'aspect de la cinétique hétérogène. Ainsi le mécanisme de lixiviation comprend, selon BALBERYSZSKI (8), cinq étapes :

- transport des réactifs de la solution à l'interface solide-liquide,
- adsorption des réactifs sur solide.
- réaction à la surface.
- désorption des produits solubles.
- transport des produits solubles de la surface du solide au sein de la solution.

La lixiviation avec les solutions aqueuses se fait à température relativement basse : les aspects cinétiques des réactions ont alors une grande importance. Les processus pouvant imposer la cinétique sont, selon FORWARD et WARREN (9), les suivants :

- le transport en solution des ions réagissant à la surface du solide, affecté par l'agitation
- la réaction chimique, caractérisée par une forte énergie d'activation ($>$ 10 kcal) et non affectée par l'agitation
- la diffusion à travers une couche de produit insoluble formée à la surface du solide : la vitesse de réaction observée décroît alors de façon parabolique en fonction du temps et n'est pas influencée par l'agitation.

I - REACTIONS DE MISE EN SOLUTION ET ELECTROCHIMIE DES SULFURES METALLIQUES

Des revues bibliographiques sur ce sujet ont été effectuées, il y a une quinzaine d'années (7,9) ; plus récemment, WADSWORTH (10) ainsi que ROMAN et BENNER (11) ont fait le point sur le sujet, dont l'étude a encore progréssé depuis.

Diverses méthodes sont proposées pour la lixiviation des sulfures métalliques, toutes ne s'appliquent pas à la chalcopyrite :

- l'attaque par un acide, méthode suffisante pour la dissolution de la plupart des minerais oxydés.
- l'attaque par un oxydant en milieu non complexant
- l'attaque par un complexant seul
- l'attaque par un oxydant en milieu complexant.
- la lixiviation bactérienne, proche de l'attaque oxydante, qui pose des problèmes d'un autre ordre que chimique, ne sera pas étudiée ici.
- la lixiviation réductrice en présence d'un métal qui conduit généralement à l'apparition d'une nouvelle phase plus aisément attaquable, les mécanismes mis en jeu se produisant au niveau du minéral et du métal.

A. Les principaux agents de lixiviation des sulfures métalliques

a) Attaque par un acide

Ce mode d'attaque ne concerne qu'un nombre limité de sulfures : alors que la sphalérite ZnS ou la pyrrhotite FeS sont solubles en milieu acide, la chalcopyrite semble l'être fort peu. La réaction, en présence des acides proposés pour cette réaction, H_2SO_4 et HCl, s'écrit :

$$MS + 2\,H^+ \longrightarrow M^{2+} + H_2S$$

La formation de gaz sulfhydrique et la consommation d'acide, impossible à régénérer, sont les deux points faibles de cette réaction. En ce qui concerne la chalcopyrite, YU (12) n'a pas observé de réaction en milieu H_2SO_4 1N exempt d'oxygène, alors que, selon ICHIKUNI (13), il y a en milieu chlorhydrique formation de covellite suivant :

$$CuFeS_2 + 2H^+ \longrightarrow CuS + Fe^{2+} + H_2S$$

La vitesse de la réaction est toutefois négligeable devant celle obtenue en présence d'air. ERMILOV (14) a profité de cette difficulté à dissoudre les sulfures de cuivre dans le cadre d'un procédé de traitement de concentrés de cuivre , plomb et zinc : seuls, ces deux derniers étaient mis en solution et les sulfures de cuivre ainsi concentrés étaient traités par une méthode adéquate.

De nombreuses autres réactions se déroulent en milieu acide : toutefois, le rôle des ions H^+ n'est pas alors de dissoudre le minéral, mais d'éviter l'hydrolyse de composés oxydants tels que les ions ferriques.(15)

b) Attaque par un oxydant en milieu non complexant

Il est le plus souvent avantageux de faire fonctionner les procédés industriels en continu ; pour cela, il est nécessaire que la régénération des réactifs soit aisée : c'est un des critères de choix de l'oxydant. Les réactions où de l'acide est consommé, et où il devra par suite être réintroduit, seront distinguées ici de celles où l'oxydant est seul à réagir. L'ordre d'énumération choisi est celui correspondant aux valeurs décroissantes de potentiel redox

α) Réactions consommant de l'acide

1 - Cr (VI)

SHANTZ et MORRIS (16) ont étudié dans le cadre d'un procédé de traitement de concentrés sulfurés de cuivre, la lixiviation de la chalcopyrite par le bichromate de sodium. Deux réactions se produisent concouramment, l'une menant à la formation de sulfate, l'autre à celle de soufre, les ions sulfates étant présents initialement dans le milieu.

$$6CuFeS_2 + 17\ Cr_2O_7^{=} + 142\ H^+ \longrightarrow 6Cu^{2+} + 6Fe^{3+} + 34Cr^{3+} + 12SO_4^{=} + 71H_2O$$

$$6CuFeS_2 + 5Cr_2O_7^{=} + 70\ H^+ \longrightarrow 6Cu^{2+} + 6Fe^{3+} + 10Cr^{3+} + 12S^\circ + 35H_2O$$

La consommation d'oxydant et d'acide est beaucoup plus importante pour la réaction transformant le soufre du minéral en sulfate. L'un des buts de l'étude a donc été de la minimiser, tout en conservant un taux de récupération élevé du cuivre. Les conditions optimales définies par les auteurs sont les suivantes :

- température élevée : celle d'ébullition de la pulpe est la plus favorable dans la mesure où elle est la limite supérieure avant d'avoir à opérer sous pression.

- forte concentration en acide sulfurique de façon à éviter l'hydrolyse de la solution et à limiter la consommation de bichromate.

- faible concentration de Cr (VI) en solution, pour en limiter les pertes éventuelles.

2 - O_2 en milieu perchlorique

PETERS et LOEWEN (17) ont étudié la réaction à des températures comprises entre 105 et 140°C sur plusieurs sulfures de cuivre ; parmi eux, la chalcopyrite est le minéral le plus difficilement attaquable. La quantité d'oxygène consommé dans la réaction croît linéairement en fonction du temps. Il y a conjointement formation de soufre et de sulfate ; le soufre semble formé selon un mécanisme électrochimique, alors que le sulfate proviendrait d'une réaction chimique telle que :

$$Cu\ Fe\ S_2 + 4O_2 \longrightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2SO_4^{=}$$

La part de la réaction chimique croît quand l'acidité diminue et, au-dessus de 120°C, bien que le soufre fondu déposé sur les grains de minerai bloque la réaction, la formation de sulfate n'est guère affectée. L'énergie d'activation de la réaction de lixiviation en milieu perchlorique 1M sous une pression de 5 bars d'oxygène est de 11,3 kcal/mole, alors que celle de la production de sulfate est de 16 kcal/mole.

3 - O_2 en milieu sulfurique

Les réactions de formation de soufre et de sulfate sont toujours concurrentes ; ainsi DOBROKHOTOV et MAIAROVA (18) observent pour la lixiviation en autoclave de mattes sulfurées de cuivre, les deux réactions

$$Cu_2S + O_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2\ Cu\ SO_4 + S^\circ + 2H_2O$$

$$Cu_2S + \frac{5}{2}\ O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\ Cu\ SO_4 + H_2O$$

La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration de H_2SO_4 et à la racine carrée de la pression d'oxygène. La proportion de soufre élémentaire décroît lorsque la concentration en H_2SO_4, la pression d'oxygène et la température sont augmentées.

La réaction globale semble se dérouler en deux étapes :

- tout d'abord, la réaction menant à la formation de soufre élémentaire
- ensuite, la transformation du soufre élémentaire précédemment formé en sulfate.

Cette hypothèse est confirmée par les travaux de PETERS et MAJIMA (19)qui attribuent la formation de soufre élémentaire à un mécanisme électrochimique et celle de sulfate à un mécanisme chimique.

En ce qui concerne la chalcopyrite (20), la vitesse est également proportionnelle à l'acidité et à la racine carrée de la pression d'oxygène; bien que l'agitation influe peu sur la cinétique, la limitation semble provenir de la diffusion de l'oxygène, ce qui est confirmé par la faible énergie d'activation de la réaction : 7,2 kcal/mole. Le mécanisme suppose la formation d'un complexe activé, qui est détruit en ions cuivriques et ferreux, ces derniers étant ensuite leur tour oxydés en ions ferriques; quant au soufre, il est intégralement transformé en sulfate.

YU, HANSEN, et WADSWORTH (12) ont opéré entre 125 et 175°C à une pression d'oxygène comprise entre 5 et 30 bars. Ils ont observé qu'il y avait essentiellement formation de sulfate suivant la réaction:

$$4\ Cu\ Fe\ S_2 + 17\ O_2 + 4H^+ \longrightarrow 4Cu^{2+} + 4Fe^{3+} + 8SO_4^{=} + 2H_2O$$

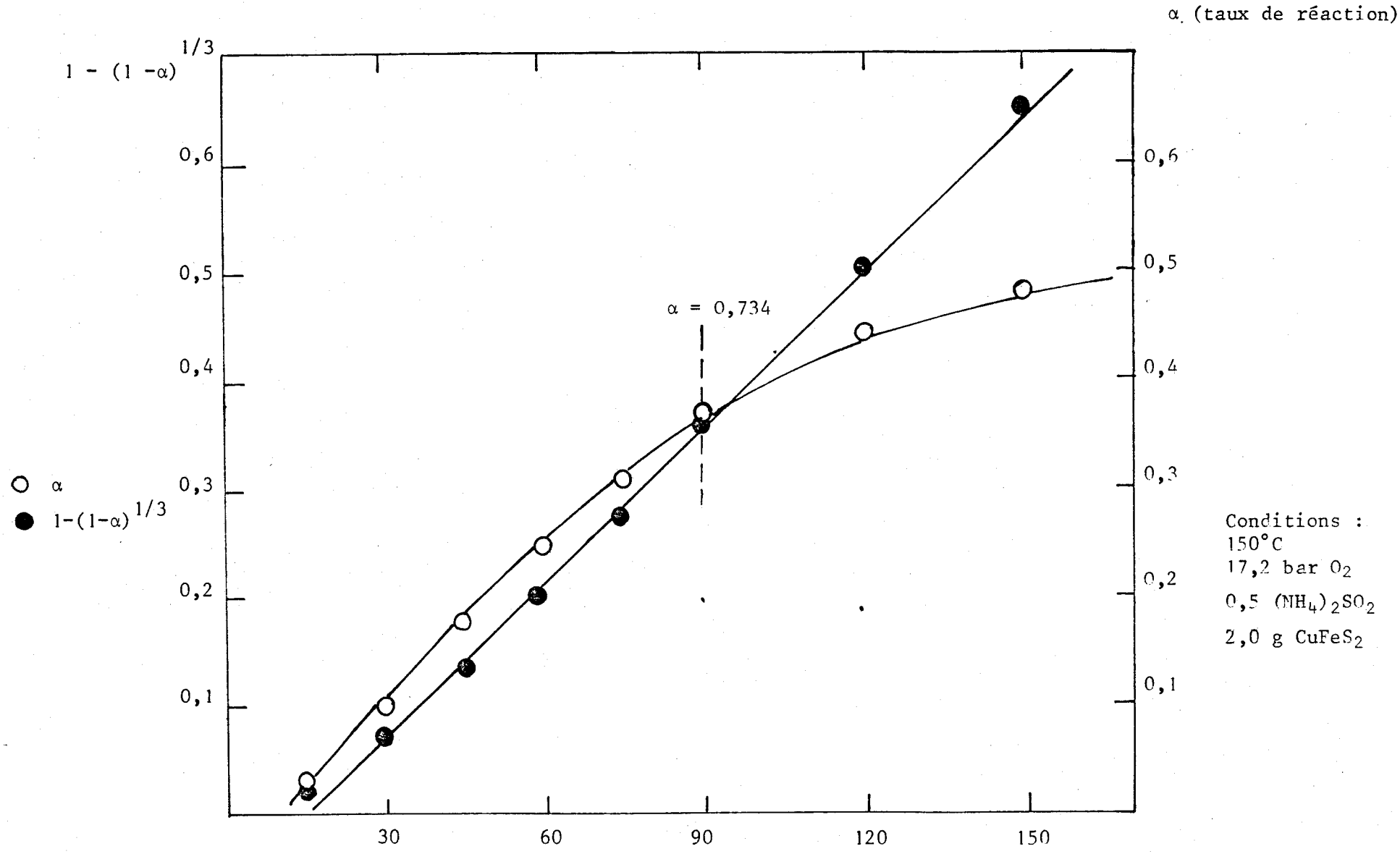


FIGURE 2 : Lixiviation de la chalcopyrite suivant un modèle de dissolution : $1-(1-\alpha)^{1/3}$ est une fonction linéaire du temps, d'après les travaux de YU et col (12)

Ils sont d'accord avec WARREN (21) pour affirmer que la cinétique d'attaque est linéaire et donc contrôlée par une réaction de dissolution (fig. 2) , qui serait précédée par l'adsorption d'oxygène dans les sites de corrosion. Le potentiel de la solution ne semble pas influer sur la cinétique bien que les auteurs insistent sur l'aspect électrochimique de la réaction. Par contre, VISZOLYI et col (22) ont observé, dans des conditions opératoires proches des précédentes (pression d'oxygène de 35 bars et température de 116°C), la transformation du sulfure essentiellement en soufre élémentaire suivant :

$$Cu\,Fe\,S_2 + H_2SO_4 + \frac{5}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O \longrightarrow Cu\,SO_4 + Fe(OH)_3 + 2S^\circ$$

A 200°C sous une pression partielle d'oxygène de 6 bars, STANCZYK et RAMPACEK (23) ont observé des mécanismes intéressants au niveau de la transformation des phases solides des divers sulfures de cuivre : en ce qui concerne la chalcopyrite, il y aurait formation intermédiaire de covellite. Ce mécanisme est contredit par PRATER et QUENEAU (24) qui, sous une faible pression d'oxygène (inférieure à 1 bar) entre 180 et 260°C, n'ont pas observé la formation de tels composés intermédiaires. Le soufre provenant de la chalcopyrite se retrouve en partie sous forme de soufre élémentaire et en partie sous forme de SO_2, états à partir desquels l'acide sulfurique peut être régénéré. Par cette méthode, l'attaque de la chalcopyrite est sélective vis-à-vis de la pyrite.

Dans le cadre de la lixiviation in situ par l'acide sulfurique (dans ce type de lixiviation, les réactions sont très lentes et non sélectives), les réactions sont similaires :

$$Cu\,Fe\,S_2 + \frac{5}{4}O_2 + 5H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + Fe^{3+} + 2S^\circ + \frac{5}{2}H_2O$$

et le soufre formé peut réagir :

$$S^\circ + \frac{3}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{=}$$

Les modèles mis au point sont relativement complexes, car ils doivent prendre en compte plusieurs paramètres (25) :

- nature chimique de la gangue, pouvant occasionner une production d'acide dans les gangues pyriteuses :

$$FeS_2 + \frac{15}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O \longrightarrow Fe^{3+} + 2\ SO_4^{=} + H^+$$

ou une consommation d'acide dans les gangues calcaires :

$$CaCO_3 + 2H^+ + SO_4^{=} \longrightarrow Ca\ SO_4 + CO_2 + H_2O$$

- nature physique de la gangue (porosité, densité, taux de dissémination de la chalcopyrite).

4 - Acide nitrique

BJORLING et KOLTA (26) ont proposé une telle méthode pour l'attaque de la chalcopyrite ainsi que de la sphalérite et de la molybdénite ; l'acide nitrique sert de catalyseur car il est régénéré dans le milieu en présence d'oxygène :

$$\begin{cases} 3\ Me\ S + 2\ H\ NO_3 + 6\ H^+ \longrightarrow 3Me^{2+} + 3S^\circ + 2\ NO + 4\ H_2O \\ 2\ NO + \frac{3}{2} O_2 + H_2O \longrightarrow 2H\ NO_3 \end{cases}$$

Toutefois, une partie non négligeable du sulfure est oxydée à l'état de sulfate. Elle est d'autant plus faible que la pression d'oxygène et l'acidité sont faibles.

PRATER, QUENEAU et HUDSON (27) opèrent en présence d'un mélange H_2SO_4 - HNO_3 et proposent dans le cas de la chalcopyrite une réaction menant à la précipitation du fer sous forme de jarosite :

$$6CuFeS_2 + 10HNO_3 + 10H_2SO_4 \longrightarrow 6CuSO_4 + 10NO + 6H_2O + 12S^\circ + 2(Fe_3(OH)_5(SO_4)_2 2H_2O)$$

La part de la réaction parasite d'oxydation du soufre en sulfate est également, d'après ces auteurs, une fonction croissante de la température ainsi que de la concentration en HNO_3. Cette réaction est très gênante, car elle se produit également avec la pyrite et limite ainsi le champ d'application de cette méthode.

HABASHI (28) a opéré en l'absence d'acide sulfurique : il y a formation de soufre élémentaire qui peut être ensuite oxydé en sulfate.

$$\begin{cases} 3CuFeS_2 + 20HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 3Fe(NO_3)_2 + 6S^\circ + 5NO + 10H_2O \\ 2HNO_3 + S \longrightarrow H_2SO_4 + 2NO \end{cases}$$

Plus de la moitié du soufre est oxydée en sulfate: cette proportion peut être réduite en faisant subir à la chalcopyrite un traitement thermique.

Un gros handicap pour cette réaction est la formation de sulfate : toutefois dans des cas particuliers tels que celui de la lixiviation in situ sous pression (gisements profonds), CARNAN et HEINEN (29) proposent son utilisation. L'acide nitrique sert alors de catalyseur et permet de multiplier les taux d'extraction par quatre ou même huit : il est facilement régénéré aux pressions élevées règnant dans ce type de lixiviation.

β) Réactions ne consommant pas d'acide

Certaines réactions peuvent même produire de l'acide, comme dans le cas de l'oxydation de la pyrite par l'oxygène; l'oxydation de sulfures métalliques par le chlore en produit également concouramment à des ions sulfates.

1 - Chlore

SHERMAN et STRICKLAND ont éffectué des études avec le mécanisme d'attaque de cailloux de galène(30), puis de pyrite (31) par des solutions acides d'eau de chlore.

Concernant la pyrite, la réaction mène à la formation d'ions sulfates et ferriques :

$$2FeS_2 + 15Cl_2 + 16H_2O \longrightarrow 2Fe^{3+} + 30Cl^- + 32H^+ + 4SO_4^{=}$$

L'énergie d'activation en est faible, de l'ordre de 5 kcal/mole, ce qui prouverait que la réaction est contrôlée par la diffusion des espèces en solution. Dans le cas de la galène, le mécanisme est plus complexe. Il fait intervenir concouramment la formation de soufre et celle de sulfate, et la réaction est alors à la fois contrôlée chimiquement et par la diffusion des espèces.

L'énergie d'activation est de l'ordre de 20 kcal/ mole et les réactions s'écrivent :

$$\begin{cases} PbS + Cl_2 \longrightarrow Pb^{2+} + 2Cl^- + S^\circ \\ PbS + 4Cl_2 + 4H_2O \longrightarrow Pb^{2+} + 8Cl^- + 8H^+ + SO_4^= \end{cases}$$

La constante cinétique globale s'exprime en fonction de la constante cinétique chimique k_C et de celle de diffusion k_D :

$$k = \frac{k_C \cdot k_D}{k_C + k_D}$$

Or k_C croit plus vite que k_D avec la température ; à haute température, la cinétique est donc limitée par la diffusion des espèces. La formation de sulfate proviendrait essentiellement de la dismutation du chlorure de soufre : $6S(I) \longrightarrow 5S^\circ + S(VI)$.

FORTUNATOV et col (32) ont justement obtenu de très bons rendements d'attaque en effectuant la chloruration de la chalcopyrite dans le chlorure de soufre liquide à 130 - 160°C.

JACKSON et STRICKLAND (33) ont observé que, pour la chalcopyrite en milieu aqueux, la cinétique est du premier ordre par rapport à Cl_2 et est contrôlée par la diffusion des espèces en phase aqueuse. Dans ce cas apparaît également la formation de sulfate qui, selon les auteurs, proviendrait en partie d'une attaque directe du sulfure.

GROVES et SMITH (34) ont étudié cette même réaction en faisant percoler une solution d'eau de chlore à travers une colonne de sable contenant de la chalcopyrite.

L'abaissement du pH au cours de la réaction conduit les auteurs à écrire la réaction sous la forme :

$$CuFeS_2 + \frac{17}{2} Cl_2 + 8H_2O \longrightarrow Cu^{2+} + Fe^{3+} + 2SO_4^= + 16H^+ + 17Cl^-$$

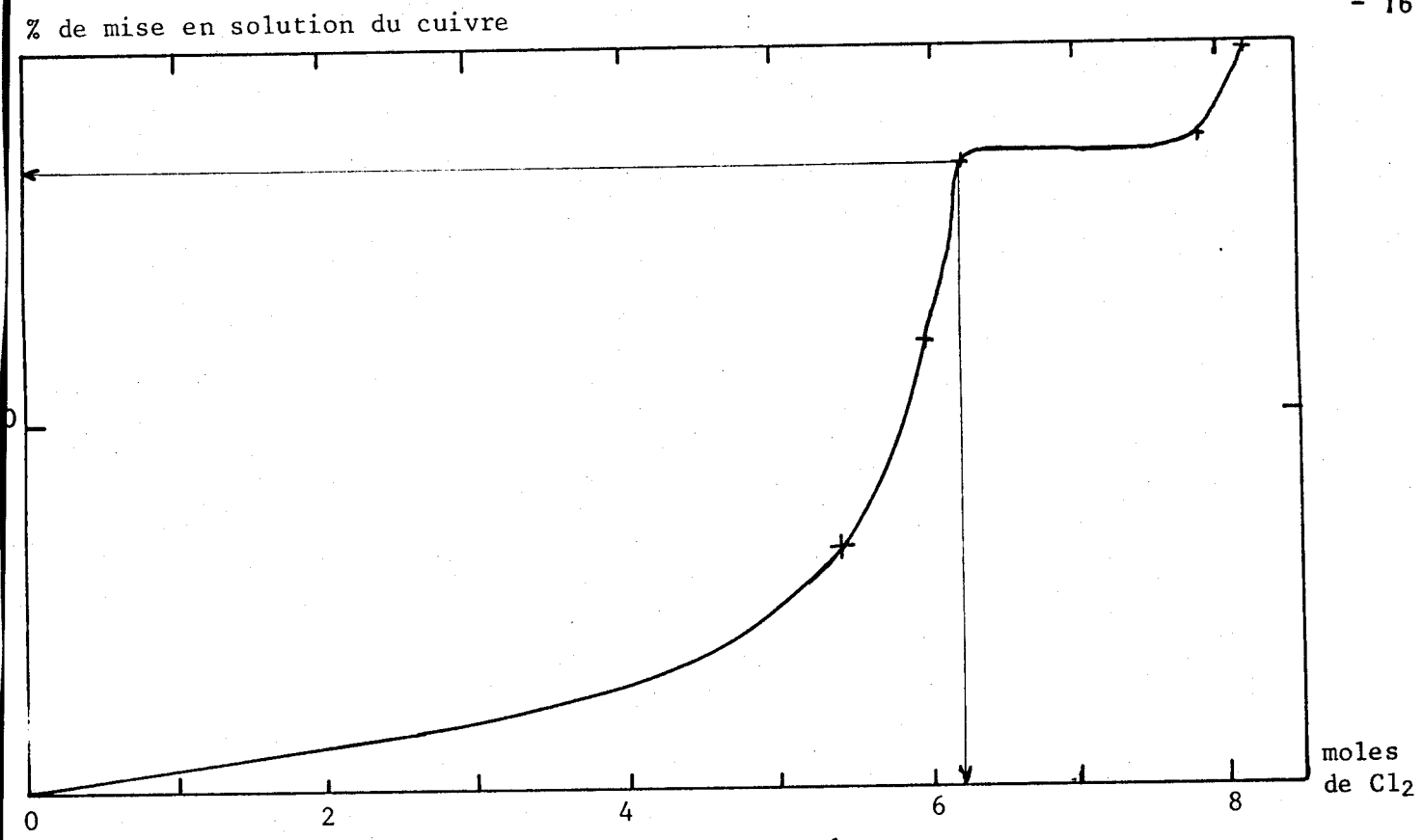


FIGURE 3a - Mise en solution du cuivre en fonction de la quantité de chlore consommée d'après les résultats de GROVES et SMITH (34)

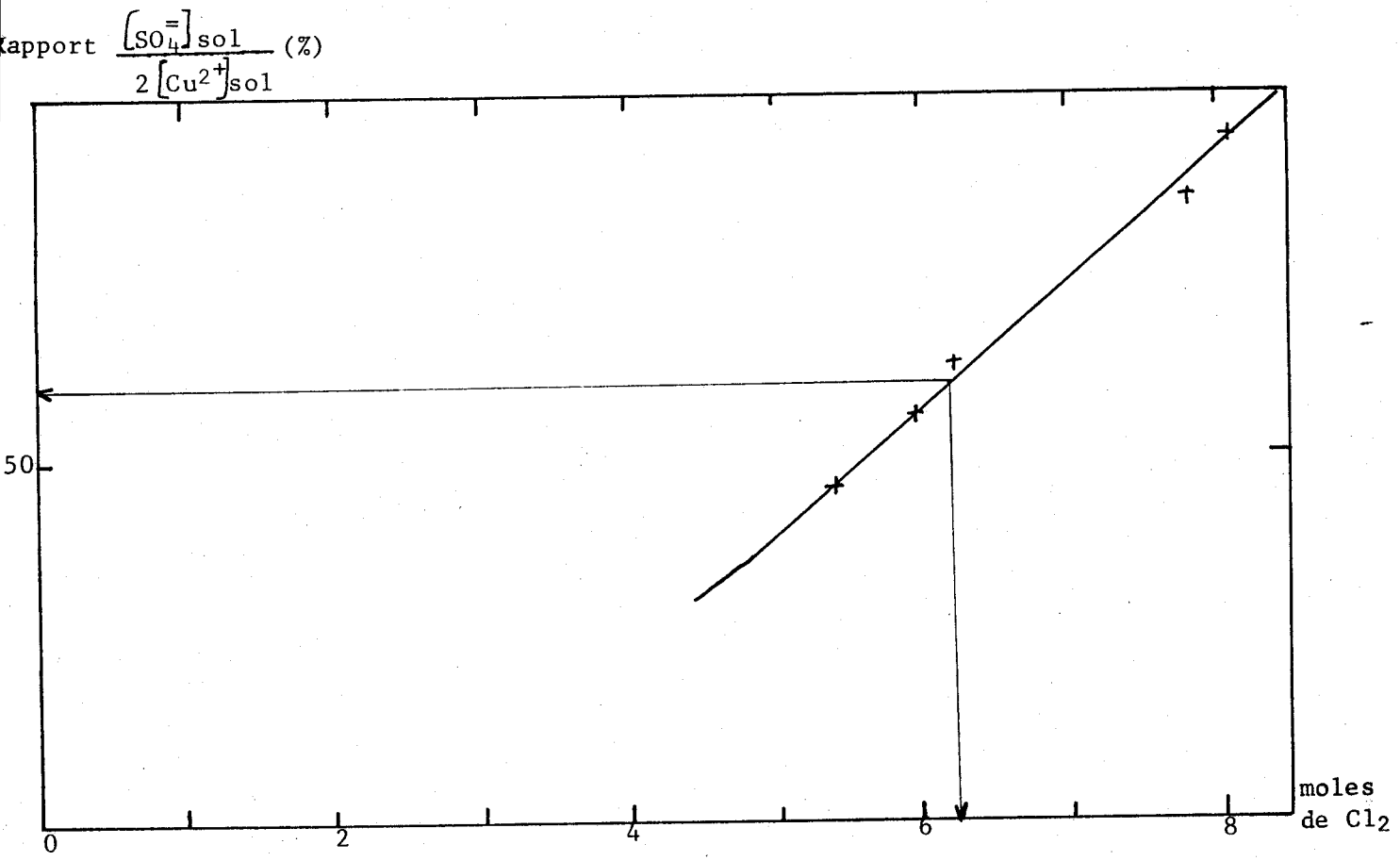


FIGURE 3b - Courbe prouvant l'augmentation de la quantité de sulfate formée en fin de réaction, d'après les résultats de GROVES et SMITH (34)

Toutefois les courbes 3a et 3b, tracées à partir des résultats expérimentaux de GROVES et SMITH, prouvent qu'en présence d'un excès de minerai par rapport à la quantité d'oxydant stoechiométriquement requise, la réaction d'oxydation du sulfure en sulfate n'est pas complète.
Ainsi, le nombre de moles de chlore nécessaires à la mise en solution de 84,2% du cuivre est 6,26 moles ; or, pour ce nombre de moles de chlore consommées, le rapport

$$\frac{[SO_4^{=}]\ \text{solution}}{2\,[Cu^{2+}]\ \text{solution}}$$ est de 61%, alors qu'il devrait être de 100%, si la réaction était complète.

Il y a donc, concouramment à la formation de sulfate, apparition d'espèces sulfurées de degré d'oxydation inférieur à + VI, qui ne sont oxydées qu'en fin de réaction, puisque, pour 98,8% d'extraction du cuivre, le rapport

$$\frac{[SO_4^{=}]\ \text{solution}}{2\,[Cu^{2+}]\ \text{solution}}$$ passe à 94%.

Un autre inconvénient de cette réaction, à côté de la formation de sulfate, est, selon HAVER et WONG (35), la faible sélectivité de dissolution de la chalcopyrite par rapport à la pyrite.

2 - Ions ferriques

En milieu sulfate

Cette méthode d'attaque a été étudiée pour de très nombreux sulfures de cuivre par le Department of Energy, Mines and Resources d'Ottawa : elle est susceptible d'être utilisée pour la lixiviation de minerais de faible teneur par percolation (36) ou en tas (37), suivant le flow-sheet décrit sur la figure 4, ou même in situ (38) .

L'intérêt est que le sulfate ferrique peut être généré à partir de pyrite souvent présente à côté des sulfures de cuivre et facilement régénéré par l'air avec ou sans catalyse par des bactéries suivant :

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

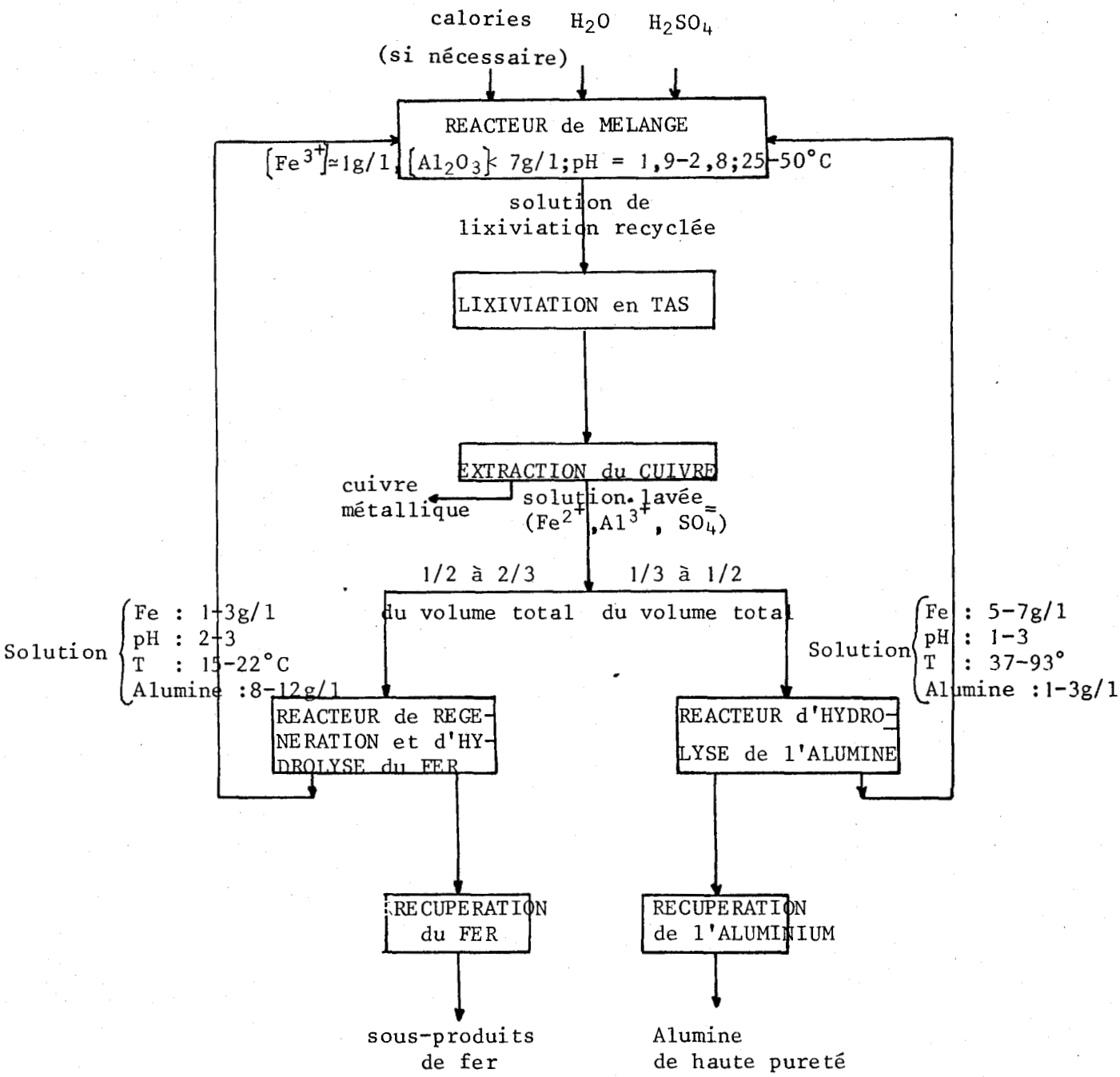


FIGURE 4 - Procédé cyclique de lixiviation à pH contrôlé de minéraux cuprifères d'après ZIMMERLEY et col (37)

DUTRIZAC (39) a fait une excellente revue bibliographique sur l'application de la lixiviation par les ions ferriques en milieu sulfate ainsi qu'en milieu chlorure aux minerais suivants: sulfure de cuivre, fer, nickel, cobalt, zinc, plomb, molybdène, antimoine, mais aussi oxydes d'uranium.

Le mineraiest mis en solution sous forme de sulfate de cuivre et de fer; pour la chalcopyrite, la réaction s'écrit par exemple :

$$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2S^\circ$$

Les mécanismes proposés diffèrent suivant la nature du sulfure : le tableau 1 récapitule les résultats observés par DUTRIZAC, INGRAHAM, MAC DONALD et THOMAS (15,40-45). Il apparait que les mécanismes diffèrent dans certains cas avec la température, mais il peut également y avoir dans certains cas formation de phases intermédiaires : covellite dans le cas de la digénite et de la chalcocite(40), bornite non stoechiométrique et chalcopyrite dans celui de la bornite (41)

En ce qui concerne la chalcopyrite, BECKSTEAD et col (46) ont observé que la cinétique était limitée par la diffusion des ions ferriques à travers une couche de soufre formée au cours de l'attaque; cette hypothèse est confirmée par l'influence de la granulométrie et la valeur élevée de l'énergie d'activation, 20 kcal/mole. L'influence observée des concentration en ions ferriques et ferreux s'explique par la complexation par les ions sulfates et la prise en compte des coefficients d'activité. Les auteurs proposent de broyer le minerai à une granulométrie moyenne de 0,5µ, ce qui permettrait d'extraire 90% du cuivre à 93°C en 3 heures.

Un aspect a été particulièrement étudié dans ce milieu, la sélectivité de mise en solution des minéraux les uns par rapport aux autres et, en particulier, l'influence de la présence de pyrite sur la dissolution d'autres minéraux : pour la bornite, la présence de la pyrite n'augmente, selon DUTRIZAC et col (47), le taux de mise en solution du cuivre qu'à basse température, alors que, pour la chalcopyrite, DUTRIZAC et MAC DONALD (48) estiment qu'elle en accélère toujours la dissolution. ICHIKUNI (49) estime, par ailleurs , que les ions ferriques agissent de manière moins sélective que l'oxygène dissous ; les travaux de AMMOU-CHOKROUM (50) vont plutôt dans le sens des résultats de DUTRIZAC

Réf.	Espèce minérale	Forme solide utilisée	Phénomène contrôlant la cinétique (kcal/mole)	Energie d'activation	Domaine de température	Influences particulières
(40)	Chalcopyrite (Cu_2S)	disque de chalcopyrite synthétique	diffusion en phase aqueuse	5 - 6	25 - 80°C	Vitesse proportionnelle à la concentration en Fe^{3+} et à la racine carrée de la vitesse de rotation du disque.
"	Digénite($Cu_{1,8}S$)	disque de digénite synthétique	"	"	"	
(41)	Covellite (CuS)	disque de covellite synthétique	réaction chimique [de surface]	22±1	25 - 60°C	Vitesse proportionnelle à la concentration en Fe^{3+} pour C<0,005M et à la racine carré de la vitesse de rotation du disque.
			diffusion en phase aqueuse	8	60 - 80°C	
(42)	"	disque de covellite synthétique et naturelle	réaction chimique [de surface]	17,8±2	25 _ 95°C	Vitesse décroissante par addition de Fe^{2+}, proportionnelle à la concentration en Fe^{3+} pour C<0,005M
(15)	Chalcopyrite ($CuFeS_2$)	disque de chalcopyrite	diffusion à travers une couche de soufre (cinétique parabolique)	17±3	50 -94°C	- Pour $C_{Fe^{3+}}$<0,01M, vitesse contrôlée par la diffusion de Fe^{3+} vers l'intérieur du grain - Pour $C_{Fe^{3+}}$<0,01M, vitesse contrôlée par la diffusion de Fe^{2+} vers l'extérieur du grain
(43)	Bornite (Cu_5FeS_4)	disques de bornite synthétique et naturelle	diffusion à travers une couche liquide adsorbée dans les pores formés (cinétique parabolique)	6,2±1,3	5 - 40°C	
			diffusion à travers une couche liquide proche de la surface (cinétique linéaire)	5,3±0,8	40 - 94°C	- Pour $C_{Fe^{3+}}$<0,06M, diffusion de Fe^{3+} - Pour $C_{Fe^{2+}}$<0,05M, diffusion de Fe^{2+}
(44)	Cubanite(CuFe S)	disques de cubanite synthétique et naturelle	Réaction chimique [de surface] (cinétique linéaire)	11,6±0,7	45 - 90°C	Vitesse fonction croissante de la concentration en Fe^{3+}, décroissante de l'acidité et de la concentration en Fe^{2+}
(45)	Enargite(Cu_3AsS_4)	disques d'énargite synthétique	réaction chimique [de surface] (cinétique linéaire)	13,3±0,5	60 - 95°C	$V = \|Fe^{3+}\|^{0,55} \|H^+\|^{0,2}$ constante et fonction décroissante de Fe^{2+}

TABLEAU 1 : Mécanismes de la lixiviation de divers sulfures de cuivre en milieu sulfate ferrique

et col : il serait, selon lui, possible d'éffectuer une solubilisation sélective de la chalcopyrite par rapport à la pyrite en effectuant un broyage tel que l'on ait des mixtes minéralogiques, analogues à des piles, où la chalcopyrite serait l'anode et serait donc oxydée et la pyrite, la cathode où l'oxydant (Fe^{3+}) serait réduit.

- En milieu chlorure

Plusieurs procédés hydrométallurgiques comportent une étape de lixiviation par le chlorure ferrique. Aussi existe-t-il une bibliographie relativement abondante qui tend à prouver l'intérêt de ce milieu pour la lixiviation de la chalcopyrite à l'aide de tableaux et de courbes, mais les interprétations restent souvent faibles : la variété des conditions expérimentales et des minerais utilisés peut expliquer également les différences observées entre les résultats des divers auteurs.

HAVER et WONG (35) ont étudié, dans le cadre du procédé du Bureau of Mines, l'influence de plusieurs paramètres; granulométrie, rapport $\frac{FeCl_3}{CuFeS_2}$,température, acidité et agitation. Ils sont parvenus à dissoudre en deux heures 99,6% du cuivre et 71,6% du fer (il est normal que le taux d'extraction du fer soit plus faible, dans la mesure où celui-ci se trouvait en partie importante sous forme de pyrite, qui n'est pas attaquée au cours de la lixiviation) dans les conditions optimales ainsi définies ; température d'ébullition (∿106°C), granulométrie inférieure à 44µ et rapport $\frac{FeCl_3}{CuFeS_2}$ égal à 2,7, alors que l'agitation et l'acidité semblaient avoir peu d'influence. La valeur trouvée par le rapport $\frac{FeCl_3}{CuFeS_2}$ est faible dans la mesure où la réaction menant à la formation de chlorure cuivrique a une stoechiométrie égale à 4, et celle menant à celle de chlorure cuivreux, à 3 :

$$CuFeS_2 + 3FeCl_3 \longrightarrow CuCl + 4FeCl_2 + 2S$$

Il n'y a pas au cours de la réaction, de dépôt de chlorure cuivreux, qui serait donc solubilisé sous forme de chloro-complexe par les ions chlorures présents dans le milieu. La valeur de 2,7 observée pourrait se comprendre par une réoxydation partielle de la solution par l'air. Des tests statistiques appliqués aux résultats observés sur le minerai non broyé (granulométrie moyenne : 17µ) ont prouvé qu'un modèle diffusionnel supposant la formation d'une couche de soufre s'appliquait le mieux.

NAGARAJ (51) a essentiellement étudié deux paramètres :

- la granulométrie que l'on a intérêt à maintenir au-dessous de 53μ

- le rapport $\frac{FeCl_3}{CuFeS_2}$ qui peut être fixé à une valeur un peu supérieure à trois : ce résultat est en parfait accord avec la stoechiométrie de la réaction.

De nombreux auteurs soviétiques ont travaillé sur la lixiviation de divers sulfures métalliques par le chlorure ferrique; en ce qui concerne la chalcopyrite et les concentrés sulfurés de cuivre, deux équipes ont fait des publications :

- KLETS et LIOPO (52) estiment que la cinétique est limitée par un phénomène diffusionnel et que l'élévation de température au-dessus de 105°C défavorise la réaction en raison d'un abaissement de la porosité du soufre au-delà de cette température : un phénomène assez similaire avait été observé par PETERS et LOEWEN (17) dans le cas de la lixiviation pour l'oxygène sous pression en milieu perchlorique.

- ERMILOV et col ont d'abord estimé que la cinétique était limitée par la diffusion à travers une couche de soufre, qu'il y avait intérêt à dissoudre par un solvant tel que le xylène (53), puis observé que la cinétique était contrôlée par une réaction chimique de surface et donc que la couche de soufre formée n'était pas limitative (54). La réaction est d'ordre un par rapport à la concentration en $FeCl_3$ et l'énergie d'activation de 12,3 Kcal/mole.

- Comparaison des milieux sulfate et chlorure

Deux thèse ont été soutenues en 1974 sur la lixiviation de la chalcopyrite par les ions ferriques et les auteurs y comparent les milieux sulfate et chlorure.

- CONDE (55) estime que ses résultats obtenus dans des conditions de faible agitation prouvent qu'un modèle de diffusion correspondant à la formation d'une couche de soufre sur les grains de minerai, s'applique mieux que le modèle de dissolution proposé par ERMILOV (54). Les facteurs importants à fixer sont les suivants : la température, la granulométrie,

les teneurs en ions ferriques, ferreux et chlorures ;la constante de vitesse serait liée aux concentrations en ions ferriques et chlorures par une relation du type : $K = Ko \left[Fe^{3+}\right]^{1/3} \left[Cl\right]^{1/3}$ et, en milieu sulfate, aux faibles concentrations en ions ferreux ($<$0,5M), la constante est une fonction décroissante de Fe^{2+} : $K = A(1 - a|Fe^{2+}|)$. DUTRIZAC et col (15, 43-5) avaient observé une telle influence des ions ferreux dans le cas de plusieurs sulfures complexes de cuivre (chalcopyrite, bornite, ...). L'énergie d'activation trouvée par CONDE (56) varie suivant le milieu : 22±2 kcal/mole en milieu chlorure, 11±1 kcal/mole en milieu sulfate.

- JONES (56) n'a pas observé d'influence des ions ferreux sur la cinétique en milieu chlorure et évalue l'énergie d'activation à 17,3 kcal/mole dans $FeCl_3$1M. La stoechiométrie de la réaction est différente de celle observée par HAVER et WONG (35), car il y aurait formation d'ions cuivriques et non cuivreux suivant :

$$CuFeS_2 + 4FeCl_3 \longrightarrow CuCl_2 + 5FeCl_2 + 2S^\circ$$

La réaction est de type électrochimique aussi bien en milieu sulfate qu'en milieu chlorure; toutefois, alors que, dans le premier milieu, l'attaque se produit le long de fissures, dans le second, elle se propage sur la totalité de la surface du minéral. La vitesse de lixiviation est une fonction croissante de $|Fe^{3+}|$, décroissante de la granulométrie ainsi que la concentration en ions ferreux en milieu sulfate : ces résultats sont assez proches de ceux obtenus par CONDE (55). Bien qu'une part plus importante du soufre soit oxydée à l'état de sulfate en milieu sulfate, le chlorure ferrique s'avère comme étant un oxydant plus puissant. En effet, alors que, en milieu sulfate, une cinétique linéaire est observée jusqu'à un taux de 50 - 80% de dissolution, où la réaction s'arrête, JONES observe, en milieu chlorure, une cinétique non linéaire dans sa phase initiale, suivie d'une étape plus lente, qui conduit à des taux d'extraction du cuivre avoisinant les 100% en 4 heures à 109°C en milieu 4M $FeCl_3$ pour certains concentrés.

c) Attaque par un complexant seul

Ce type de réaction a un champ d'utilisation restreint. BLAZY (57) en rapporte deux applications:

- les solutions de cyanure pour des sulfures simples de cuivre tels que la chalcocite ,pour laquelle SCHANTZ et FISCHER (58) ont observé des réactions, différant quelque peu suivant le niveau d'acidité de la solution , du type :

$$Cu_2S + 6CN^- + H_2O \longrightarrow 2Cu(CN)_3^{2-} + HS^- + OH^-$$

- les solutions de sulfures qui régissent avec le cinabre (HgS) ou la stibine (Sb_2S_3) :

$$Sb_2S_3 + 3S^{=} \longrightarrow 2SbS_3^{3-}$$

d) Attaque par un oxydant en milieu complexant

α) Oxygène en milieu ammoniacal

Un intérêt de cette réaction est de permettre une facile élimination du fer, qui précipite sous forme d'oxyde, alors que le cuivre passe en solution sous forme de complexe amminé; le soufre est oxydé jusqu'à l'état de sulfate :

$$CuFeS_2 + \frac{17}{4}O_2 + 6NH_3 + H_2O \longrightarrow Cu(NH_3)_4SO_4 + 2(NH_4)_2SO_4 + \frac{1}{2}Fe_2O_3$$

Dans le cadre du procédé ARBITER (59), il a été prouvé que cette réaction donnait un excellent rendement à une température et une pression relativement faibles (0,35 bar d'oxygène, 60-90°C) : ceci n'a été rendu possible que dans la mesure où le système est soumis à une agitation efficace. La limitation de la cinétique provient en effet de la diffusion de l'oxygène au sein de la solution ou à travers la couche d'oxyde formée : la première peut être éliminée et la seconde limitée justement par une agitation vigoureuse, qui défavorise le dépôt d'oxyde ferrique sur les particules de minerai non attaqué.

β) Chlorure cuivrique en milieu chlorure

Dans le cas de la lixiviation en milieu ferrique, CONDE (55) soulignait le rôle positif joué par les ions chlorures, alors que, pour JONES (56), l'effet n'était pas clair : accroissement de 50% de la vitesse de dissolution en ajoutant une mole de NaCl dans une solution 0,03M $FeCl_3$, mais aucun effet pour une solution 0,1M $FeCl_3$.

Dans le cas du chlorure cuivrique, cette influence est évidente. Ainsi JONES a étudié le potentiel pris par une électrode de chalcopyrite dans différentes solutions : $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, mais aussi $CuCl_2$ en milieu NaCl. Il apparait que dans ce dernier cas, le potentiel pris est fonction des concentrations en Cu^{2+} , Cu^{+}, mais aussi Cl^{-}, alors que ce n'est pas le cas pour $FeCl_3$. Ceci démontre le rôle particulier que jouent les ions chlorures dans la lixiviation pour $CuCl_2$: il sera étudié par la suite.

Bien que, dans plusieurs procédés industriels de traitement de la chalcopyrite, une étape de lixiviation par le chlorure cuivrique soit proposée cette réaction a fait l'objet de fort peu d'études et encore dans des cas particuliers :

- TSEFT et col (60) ont observé pour des concentrés de cuivre obtenus après élimination du plomb et du zinc que la lixiviation par $FeCl_3$ était plus éfficace que par $CuCl_2$ en milieu $CaCl_2$ et que, au-delà de 350g/l, la teneur en $CaCl_2$ avait peu d'influence; ils ont, d'autre part remarqué une décroissance de la cinétique en fin de réaction, qu'ils attribuent à la précipitation de sulfure de cuivre.

- CATHRO (61) a étudié la lixiviation de chalcopyrite activée thermiquement en présence de soufre ; les conditions optimales déterminées sont les suivantes : 1M/l de $CuCl_2$, 3,5M/l de NaCl , 1M/l de HCl pour 25g/l de minerai à 105°C. Lors de l'attaque de cette phase activée, le rapport $\frac{Fe}{Cu}$ passé en solution est de l'ordre de 0,15 - 0,20 au lieu de 1 pour la chalcopyrite.

γ) Sulfate cuivrique en milieu nitrile-eau

Les composés cuivreux ne sont solubles en phase aqueuse que sous forme de complexes (chlorures, ...) mais des solvants organiques, tels que l'acétonitrile sont, selon PARKER (62), d'excellents complexants de Cu^{+} solubles dans l'eau.

Les sulfures se sont tout d'abord avérés difficiles ou même impossibles à dissoudre d'après CATHRO (63). Toutefois, PARKER (62) est parvenu par cette méthode à transformer la chalcocite en cuivre et covellite activée CuS^*.

$$Cu^{2+} + Cu_2S + 4An \rightleftharpoons CuS^* + 2CuAn_2^+$$

$$2Cu\,An_2^+ \xrightarrow{\text{chauffage}} Cu + Cu^{2+} + 4An$$

La covellite activée CuS^* peut ensuite être mise en solution par des oxydants classiques en milieu aqueux tels que l'oxygène en solution sulfurique.

Pour la chalcopyrite, une solution a été trouvée par PARKER, MUIR et col (64) : l'activation à 400°-450°C par le soufre pour former de la pyrite, de l'idaite ou de la bornite dont le cuivre peut être extrait dans un tel milieu, alors que le fer est abandonné dans le résidu. La méthode d'activation est assez analogue à celle proposée par CATHRO (61) en milieu chlorure. Le procédé est intéressant dans la mesure où il permet l'obtention de cuivre très pur par simple chauffage dans un milieu fort peu corrosif ; toutefois, il est difficile d'accélérer la cinétique en opérant à température élevée, car l'hydrolyse de l'acétonitrile devient importante.

δ) Une réaction particulière consommant de l'acide

MEYERS et col (155) ont, en quelque sorte, appliqué la réaction de CLAUS dans le cas de la lixiviation de la chalcopyrite : SO_2 sert à oxyder les ions sulfures de la chalcopyrite. La réaction qui se déroule à 180°C sous une pression de 12 bars de SO_2, mène à des taux d'extraction du cuivre de 99-100% en 30 mn alors que, au dessous de 150°C, elle n'a pratiquement pas lieu :

$$4CuFeS_2 + 3SO_2 + 12HCl \longrightarrow 4CuCl + 4FeCl_2 + 11S + 6H_2O$$

Cette réaction apparaît relativement complexe dans la mesure où elle utilise le dioxyde de soufre SO_2 comme oxydant et l'acide chlorhydrique, à la fois comme source d'acide et d'ions chlorures complexants. L'intérêt en est de transformer le soufre du sulfure en soufre élémentaire, mais par ailleurs, la sélectivité de l'oxydation de la chalcopyrite par rapport à celle de la pyrite n'est pas très bonne. Un autre inconvénient important est le problème de la régénération des réactifs : SO_2 est régénéré en brûlant le soufre formé, alors que HCl l'est par pyrohydrolyse du chlorure ferreux formé.

B. Electrochimie des sulfures et lixiviation par les poudres métalliques:

a) Mécanismes électrochimiques et diffusion dans les sulfures métalliques :

Le mécanisme de corrosion proposé par WOODCOCK (7) est confirmé par l'analyse de AMMOU-CHOKROUM (50), selon laquelle deux minéraux en contact électrique peuvent constituer une pile. Pour comprendre ces mécanismes, de nombreux auteurs ont mesuré le potentiel de repos des sulfures dans divers milieux, c'est-à-dire la différence de potentiel s'établissant dans une solution d'électrolyte entre l'électrode de minéral et une électrode de référence, généralement de calomel (tableau 2).

L'étude des courbes de polarisation permet également de mieux appréhender les phénomènes de type électrochimique : il y a en effet généralement un retard dans le processus électrochimique se déroulant à l'interface minéral-solution . Celui-là est en effet généralement lent et peu réversible.

Ainsi JONES (56) a observé deux domaines pour la polarisation anodique de la chalcopyrite: tout d'abord, un domaine diffusionnel, où l'intensité du courant est fonction du temps et indépendante du potentiel, puis un domaine attribué à l'établissement d'une charge spatiale dans le minéral, où l'intensité élevée du courant est une fonction linéaire du potentiel, mais indépendante du temps.

Pour la plupart des minéraux, les diagrammes de POURBAIX E-pH ont été tracés : PETERS (66) a ainsi tracé celui ayant trait au système Cu-Fe-S-H_2O à 25°C (fig 5) alors que FERREIRA (67) a étudié très récemment les systèmes S-H_2O, Cu-S-H_2O et Fe-S-H_2O à haute température.

Toutefois, l'apparition des espèces figurées sur le diagramme peut être limitée par des phénomènes cinétiques : les espèces indiquées pouvant même ne pas se former.Par contre, il est fréquent de voir apparaitre des phases métastables qui n'auraient pas dû exister d'un point de vue purement thermodynamique.

A côté des limitations cinétiques énoncées dans l'introduction, certaines réactions sont limitées ou voient leur cinétique imposée par des phénomènes de diffusion dans la phase solide minérale :

TABLEAU 2

Minéral	Milieu	Température (°C)	Potentiel de repos (P.rap.SHE) (mv)	Référence
Pyrite	NaCl(100g/1), $CaCl_2$(22g/1), pH 4	-	658	Rachenberg d'après (19)
"	1MH_2SO_4	25	630	Masuko et Hisamatsu d'après (65)
"	1M$HClO_4$	25	620	Peters et Majima d'après (65)
Chalcopyrite	NaCl(100g/1),$CaCl_2$ (22g/1), pH_4	-	558	Rachenberg d'après (19)
"	1M$HClO_4$	25	530	(65)
Covellite	NaCl(100g/1),$CaCl_2$ (22g/1), pH_4	-	448	Rachenberg d'après (65)
"	1M$HClO_4$	25	420	(65)
Galène	NaCl(100g/1), $CaCl_2$(22g/1), pH 4	-	395	Rachenberg d'après (19)
"	100g/1 H_2SO_4	20	284	Chizhikov et Kovylina d'après
"	1M$HClO_4$	25	240	(65)
"	1M$HClO_4$	25	230	Peters et Majima d'après (65)

TABLEAU 2 : Potentiel de repos de divers minéraux dans différents milieux

Remarque : En dehors du cas de la galène, les résultats obtenus par les divers auteurs sont relativement proches

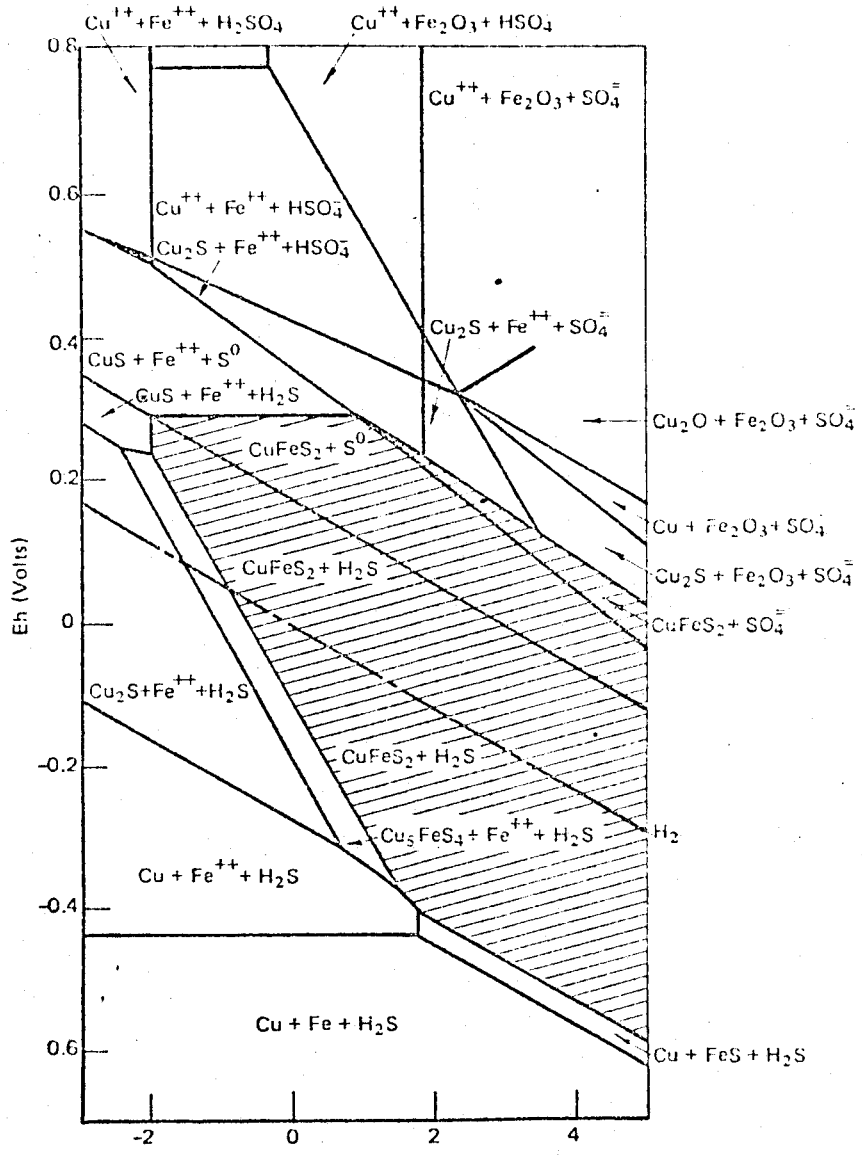


FIGURE 5 : Diagramme de POURBAIX

pour le système Cu-Fe-S-H_2O à 25°C
d'après PETERS (66)

- BURKIN (68) a observé la transformation du minéral au cours de l'attaque en une phase non stoechiométrique : ainsi, en milieu ferrique, la chalcopyrite β ($CuFeS_{1,83}$) est transformée en une phase α métastable ($CuFe_{1,2}S_{2,3}$), qui n'est plus modifiée jusqu'à la fin de la dissolution.

- BAUR, GIBBS, WADSWORTH (69), en utilisant des techniques radiochimiques, ont pu mettre en évidence, dans la première phase de la cinétique d'attaque, une dissolution plus rapide du fer que du cuivre, probablement due à la présence d'oxydes de fer à la surface de la chalcopyrite, ainsi qu'un mécanisme d'échange entre les ions "cuivre" de la solution et du minéral.

- CHEN et HARVEY (70) ont étudié la diffusion du fer et du cuivre dans la chalcopyrite en mettant en contact deux parallélépipèdes de minéral, l'un devenu radioactif à la suite d'une irradiation de neutrons et l'autre n'étant pas radioactif : il apparaît que la diffusion du cuivre est plus rapide que celle du fer. D'autre part, les énergies d'activation sont différentes: 12,1 kcal/mole pour le cuivre , 6,4kcal/mole pour le fer. Les auteurs estiment que les vitesses les plus élevées qui puissent être obtenues pour la lixiviation de la chalcopyrite sont justement celles de la diffusion en phase solide des ions métalliques vers l'interface chalcopyrite-solution de lixiviation. La très bonne corrélation observée entre les valeurs d'énergie d'activation et les rayons ioniques de Ag^+, Cu^+ et Fe^{3+} (Fig.6) tend à confirmer que, dans le réseau de la chalcopyrite, des liaisons à la fois de types covalent et ionique lient les ions sulfures à Cu^+ et Fe^{3+}.

b) Réduction de la chalcopyrite par les poudres métalliques

Il a été proposé de transposer les réactions de caractère électrochimique se déroulant à l'interface minéral-liquide à la réduction directe de la chalcopyrite par des poudres métalliques. HISKEY et WADSWORTH(71) proposent, dans le cas de la réduction par le cuivre, la réaction suivante menant à la formation de chalcocite.

$$CuFeS_2 + Cu + 2H^+ \longrightarrow Cu_2S + Fe^{2+} + H_2S$$

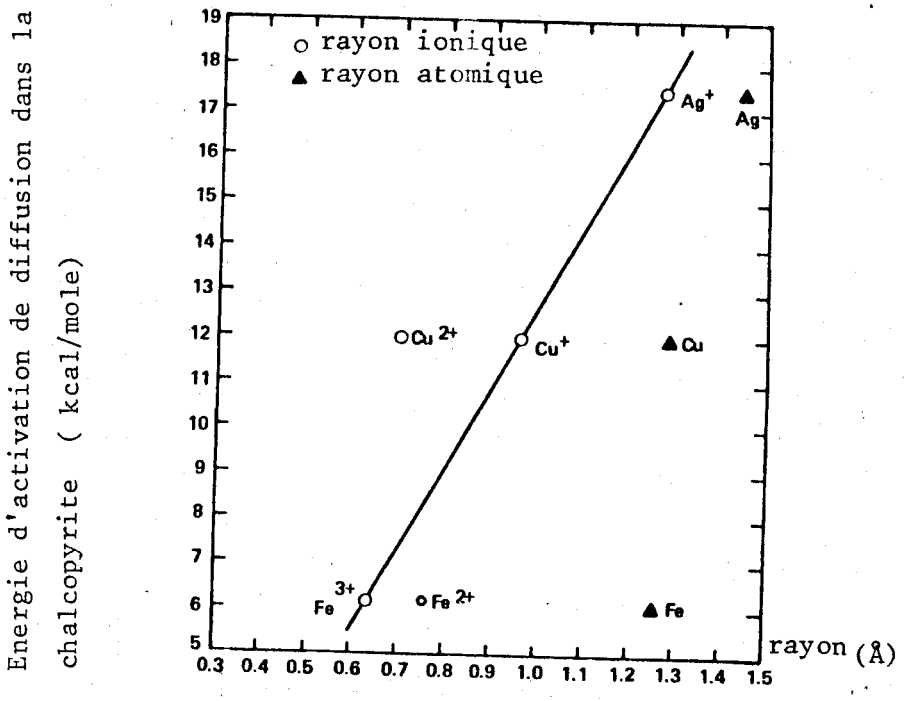


FIGURE 6 : Relation entre l'énergie d'activation et le rayon des espèces diffusantes dans la chalcopyrite, d'après CHEN et HARVEY (70)

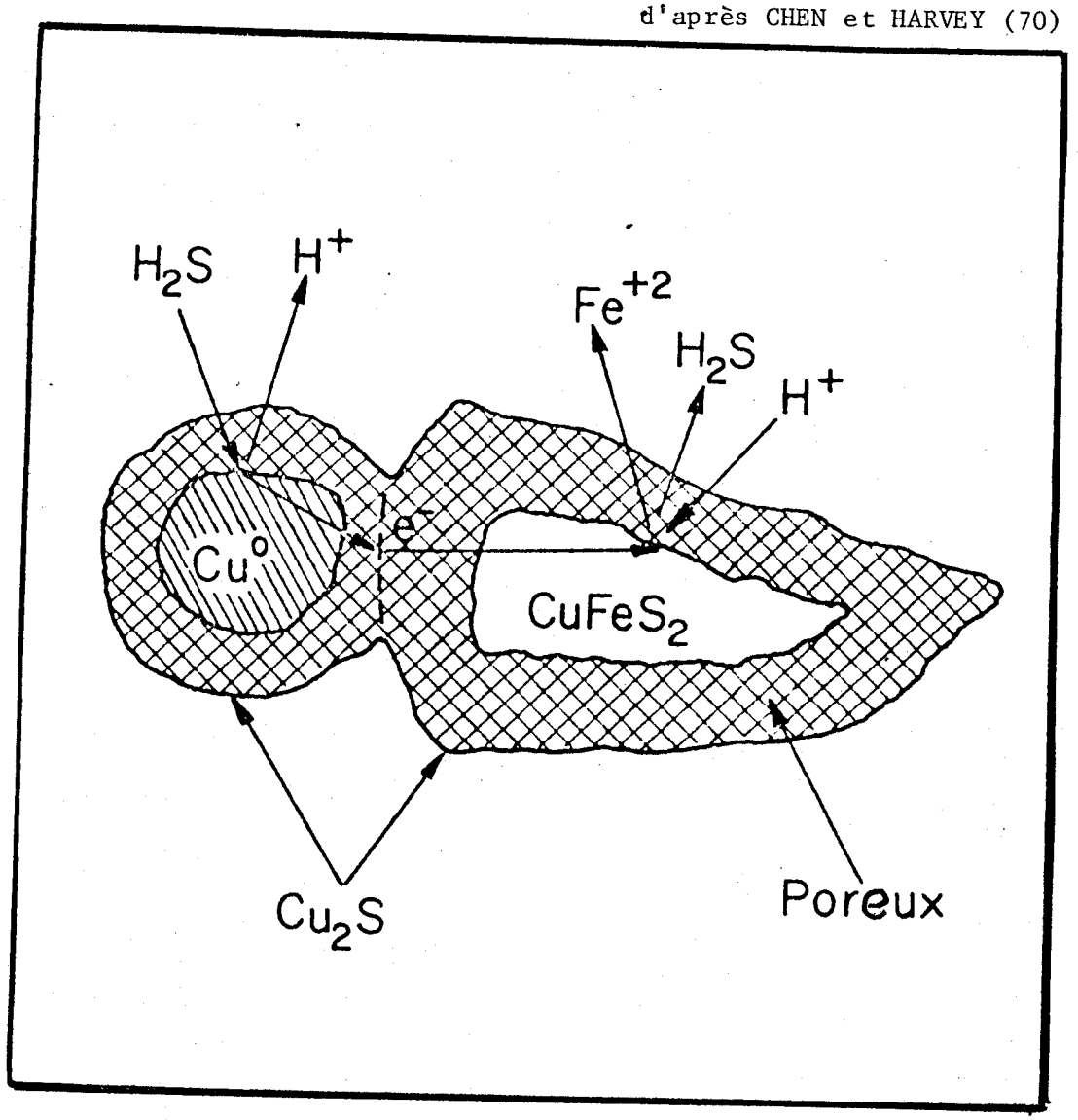


FIGURE 7 : Shéma du modèle électrochimique de réaction pour le le système $CuFeS_2$ - Cu - H^+ d'après HISKEY et WADSWORTH (71)

La figure 7 montre bien les deux réactions électrochimiques :

- l'une de type cathodique sur la chalcopyrite :

$$2CuFeS_2 + 6H^+ + 2e^- \longrightarrow Cu_2S + 2Fe^{2+} + 3H_2S$$

- l'autre de type anodique sur le cuivre :

$$2Cu + H_2S \longrightarrow Cu_2S + 2H^+ + 2e^-$$

L'agitation dans un tel type de réaction a un effet défavorable, la granulométrie de la chalcopyrite ne joue pas de rôle, alors que les caractéristiques physiques du cuivre introduit ont une influence fondamentale. La réaction qui se déroule est une réaction de surface, dont l'énergie d'activation est de 11,5 kcal/mole. La vitesse est une fonction linéaire de la racine carrée de la concentration en ions H^+ mais est diminuée par la présence d'ions Cu^{2+}. La chalcocite qui apparait au cours de l'attaque est relativement poreuse et ne gêne donc pas la poursuite de l'attaque.

La société COMINCO (72) a même mis au point un procédé basé sur cette réaction : la chalcopyrite est transformée en chalcocite, qui est ensuite facilement mise en solution en milieu sulfurique sous pression d'oxygène.

SHIRTS, WINTER et col (73) ont également utilisé comme réducteur de la poudre de fer. Deux réactions sont possibles :

- formation de chalcocite :

$$2CuFeS_2 + Fe + 6H^+ \longrightarrow Cu_2S + 3Fe^{2+} + 3H_2S$$

- précipitation de cuivre métallique :

$$CuFeS_2 + Fe + 4H^+ \longrightarrow Cu + 2Fe^{2+} + 2H_2S$$

La réaction menant à l'apparition de cuivre métallique est favorisée après que la moitié de la chalcopyrite ait été réduite.

Il apparaît d'autre part que le milieu chlorhydrique est plus favorable que le sulfurique. Avec le plomb, les réactions sont assez similaires à celles observées en présence de poudre de fer.

NICOL (74), à la suite de l'étude des diverses courbes intensité-potentiel, estime que la chalcocite Cu_2S n'est réduite à l'état de cuivre métallique que pour un potentiel inférieur à - 0,3V : nulle trace de cuivre formé n'apparait en effet à - 0,15V.

L'ANVAR (75) a déposé un brevet concernant un procédé, mis au point par BLAZY, utilisant la réduction de la chalcopyrite par la poudre de fer en chalcocite, qui est ensuite lixiviée par une solution de sulfate ferrique. BLAZY et col (76) ont également indiqué que cette méthode était applicable dans le cas de gisements pyriteux, contenant du cuivre, du plomb et du zinc; en effet, la pyrite n'est pratiquement pas attaquée au cours de la lixiviation.

BIEGLER et col (77) ont récemment proposé d'éffectuer directement la transformation de la chalçopyrite en un sulfure exempt de fer par électrolyse en milieu 5MHCl à 80-90°C, suivant la réaction :

$$2CuFeS_2 + 6H^+ + 2e^- \longrightarrow Cu_2S + 3H_2S + 2Fe^{2+}$$

Le produit de la réaction de la chalcopyrite, qui apparait être en milieu chlorure la djurléite ($Cu_{1,97}S$) plutôt que la chalcocite (Cu_2S) formée en milieu sulfate, est ensuite soumis à une lixiviation par le chlorure cuivrique dans les conditions proposées par CATHRO (61)

Une remarque s'impose au sujet de ces méthodes utilisant des poudres : théoriquement, elles présentent un immense intérêt dans la mesure où il serait possible en présence de poudre de fer d'obtenir directement du cuivre, mais, pratiquement, il est délicat de les mettre en oeuvre, car il est difficile d'imaginer un procédé continu, où l'on aurait la certitude d'avoir un contact électrique entre le minerai et la poudre métallique. Toutefois, leur étude et leur utilisation en tant que catalyseur ou activant présente un grand intérêt.

II - PROCEDES HYDROMETALLURGIQUES DE TRAITEMENT DE LA CHALCOPYRITE

Ces procédés ont pour but de traiter des concentrés de chalcopyrite, mais éventuellement aussi des minerais complexes à forte teneur en cuivre, plomb, zinc,...: plusieurs revues bibliographiques ont fait le point sur leur état d'avancement et leur intérêt (78-83).

A. Procédés menant à la mise en solution du cuivre sous forme de sulfate

a) Procédés utilisant des oxydants "puissants"

α) En milieu acide nitrique

BJORLING a proposé plusieurs flow-sheets comprenant les étapes suivantes :

CHICAGO (1973) (84)	LAS VEGAS (1975) (85)
- lixiviation en deux étapes (pH 0, puis 1,6) avec précipitation simultanée de $Fe(OH)_3$ et du soufre	- lixiviation en deux étapes . neutralisation (pH peu acide) . acide (pH très acide)
- Elimination des sulfates par précipitation de gypse à l'aide de chaux	- Cristallisation de $CuSO_4$
- Extraction par solvant du cuivre en milieu nitrate	- Elimination du fer sous forme d'oxyde - Electrolyse de $CuSO_4$ - Extraction par solvant du zinc
- Electrolyse de $CuSO_4$	- Régénération de HNO_3 à partir de NO par l'air
- Régénération de HNO_3 à partir de NO par l'air	

N.B. : Dans les flow-sheets décrits ci-après , les traits discontinus représentent le traitement ou l'obtention de solides, les traits continus, ceux des solutions.

La Société DU PONT DE NEMOURS (86) a breveté en 1974, un procédé basé sur la réaction de lixiviation suivante en milieu sulfo-nitrique :

$$3CuFeS_2 + 9HNO_3 + 11H^+ \longrightarrow 3Cu^{2+} + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{=} + 4S^\circ + 9NO + 10H_2O$$

L'acide nitrique résiduel est réduit par l'introduction d'ions ferreux; les ions ferriques provenant de la lixiviation et ceux obtenus lors de la précédente réaction sont précipités sous forme d'ammonojarosite à l'aide d'hydroxyde d'ammonium à 160-180°C sous une pression d'environ 10 atmosphères. Il est ensuite possible de déposer par électrolyse un cuivre de haute pureté à partir de la solution qui contient alors moins de 1g/l d'ions nitrates et moins de 5g/l d'ions ferriques.

La Société KENNECOTT COPPER CORP. (87) a mis au point un procédé basé sur la réaction de la lixiviation étudiée par PRATER et col (27).

Le flow-sheet de la figure 8 montre les principales étapes de ce procédé :

- lixiviation à 90°C en milieu nitrique et séparation liquide-solide
- extraction par solvant du cuivre et précipitation des ions sulfates formés
- régénération de l'acide nitrique.

Toutefois, l'hydrométallurgie en milieu nitrique se heurte à plusieurs difficultés malgré l'obtention de bons rendements d'extraction du cuivre (27) :

- le peu d'éxpérience de l'industrie dans l'utilisation de l'acide nitrique
- le danger présenté par l'acide nitrique et les oxydes d'azote
- la gêne occasionnée par la formation de mousses au cours de la lixiviation.

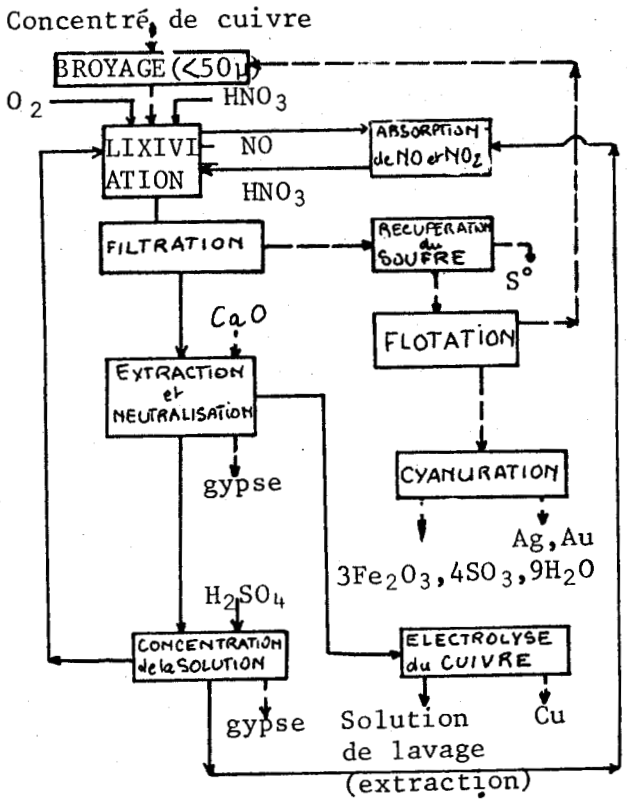


FIGURE 8 - Procédé du traitement de concentrés sulfurés de cuivre par l'acide nitrique d'après PRATER et col (27)

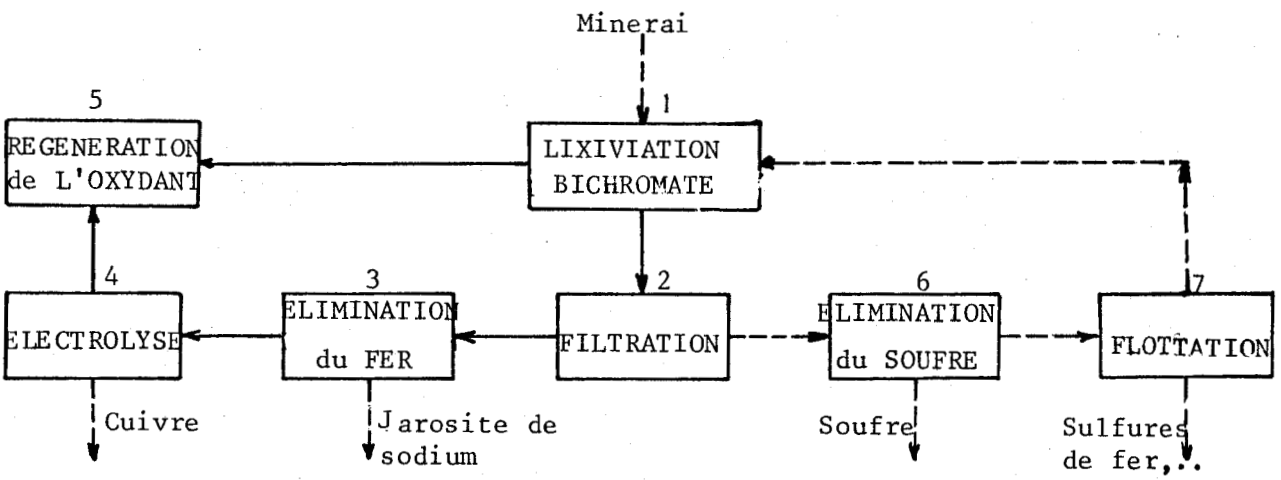


FIGURE 9 - Procédé de traitement de concentrés de cuivre par le bichromate d'après SHANTZ et MORRIS (16)

β) En milieu bichromate

Le procédé proposé en 1974 par SHANTZ et MORRIS (16) comprend les étapes suivantes (Fig. 9) :

- lixiviation du concentré à la température d'ébullition par une solution sulfurique de bichromate de sodium

-élimination du fer dont la présence gêne l'étape d'électrolyse, sous forme de jarosite de sodium à 170°C sous une pression de 7 bars

$$Na_2SO_4 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 12H_2O \longrightarrow 2\left[Na\ Fe_3\ (SO_4)_2(OH)_6\right] + 6H_2SO_4$$

- électrolyse en deux étapes dans une cellule à diaphragme :

. à l'anode, régénération du bichromate :

$$2Cr^{3+} + 7H_2O - 6e^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{=} + 14H^+$$

. à la cathode, précipitation de cuivre :

$$\frac{3}{2}\ Cu^{2+} - 3e^- \longrightarrow \frac{3}{2}\ Cu$$

puis production d'hydrogène :

$$3H^+ - 3e^- \longrightarrow \frac{3}{2}\ H_2$$

L'I.N.C.O. (88) a également proposé de régénérer le bichromate par des gaz oxydants tels que le chlore ou l'ozone.

L'intérêt essentiel de cette méthode réside dans le faible temps de séjours nécessaire à la lixiviation de la chalcopyrite (50% d'extraction de cuivre en 15 mm), mais trois problèmes handicapent ce procédé :

- l'oxydation d'une partie du soufre à l'état de sulfate.
- la faible sélectivité de dissolution de la chalcopyrite par rapport à la pyrite.
-les pertes de chrome lors de l'hydrolyse du fer.

b) Procédés utilisant l'oxygène sous pression

α) En milieu ammoniacal

Le procédé ARBITER (59) utilise au niveau de la lixiviation des conditions modérées de température (de 50 à 90°C) et de pression (0,3 bar), à un pH compris entre 9 et 11 : l'opération se déroule dans une série de plusieurs réacteurs en cascade à contre-courant (89). Les autres étapes essentielles, figurées sur le flow-sheet de la figure 10, consistent en :

- l'extraction liquide-liquide du cuivre par le LIX65N, suivie de sa récupération électrolytique sous forme de cathode.
- la régénération de l'ammoniac par traitement du sulfate d'ammonium par la chaux, qui conduit à l'élimination des ions sulfates sous forme de gypse.

A la suite de l'élevation du prix de l'énergie, une modification importante a été apportée au schéma antérieur du procédé (90); le cuivre en solution n'est plus extrait par une phase organique, mais précipité à l'aide d'un bullage de SO_2 sous forme d'un sulfite de cuivre et d'ammonium : Cu_2SO_3 , $7(NH_4)_2SO_3$, $10H_2O$ ou $CuNH_4SO_3$ suivant les conditions. Ces sels qui cristallisent bien peuvent ensuite être décomposés thermiquement pour donner du cuivre extrêmement pur.

FONSECA (91) a mis au point pour la Continental Oil Company un procédé proche du précédent qui diffère toutefois sur deux points :

- les conditions de lixiviation sont plus sévères : température de 150°C et pression de 20 bars.

- le cuivre est déposé à l'aide d'ammoniac sous forme de sulfate hydraté de cupri-tétraammine $[Cu(NH_3)_4SO_4, H_2O]$ qui est ensuite décomposé thermiquement pour donner de l'ammoniac et du sulfate de cuivre, à partir duquel le cuivre peut être obtenu par électrolyse ou hydrogènation.

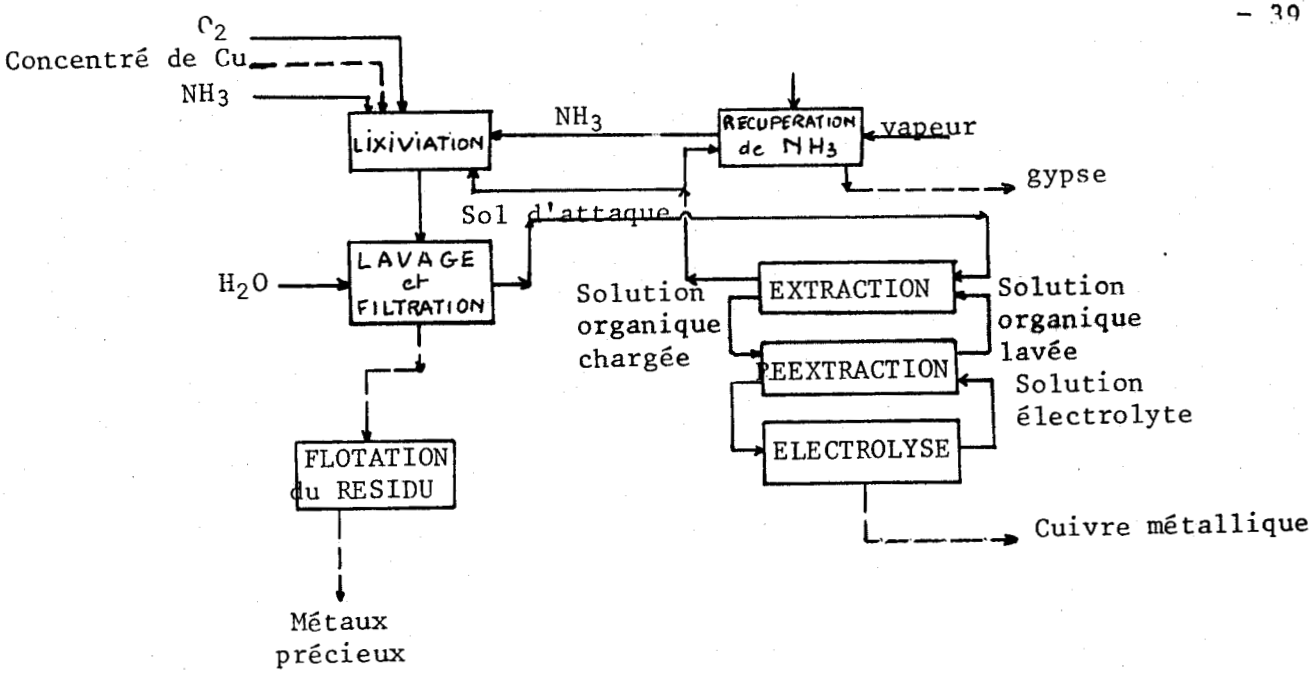


FIGURE 10 - Version initiale du procédé ARBITER du traitement de concentrés du cuivre en milieu ammoniacal

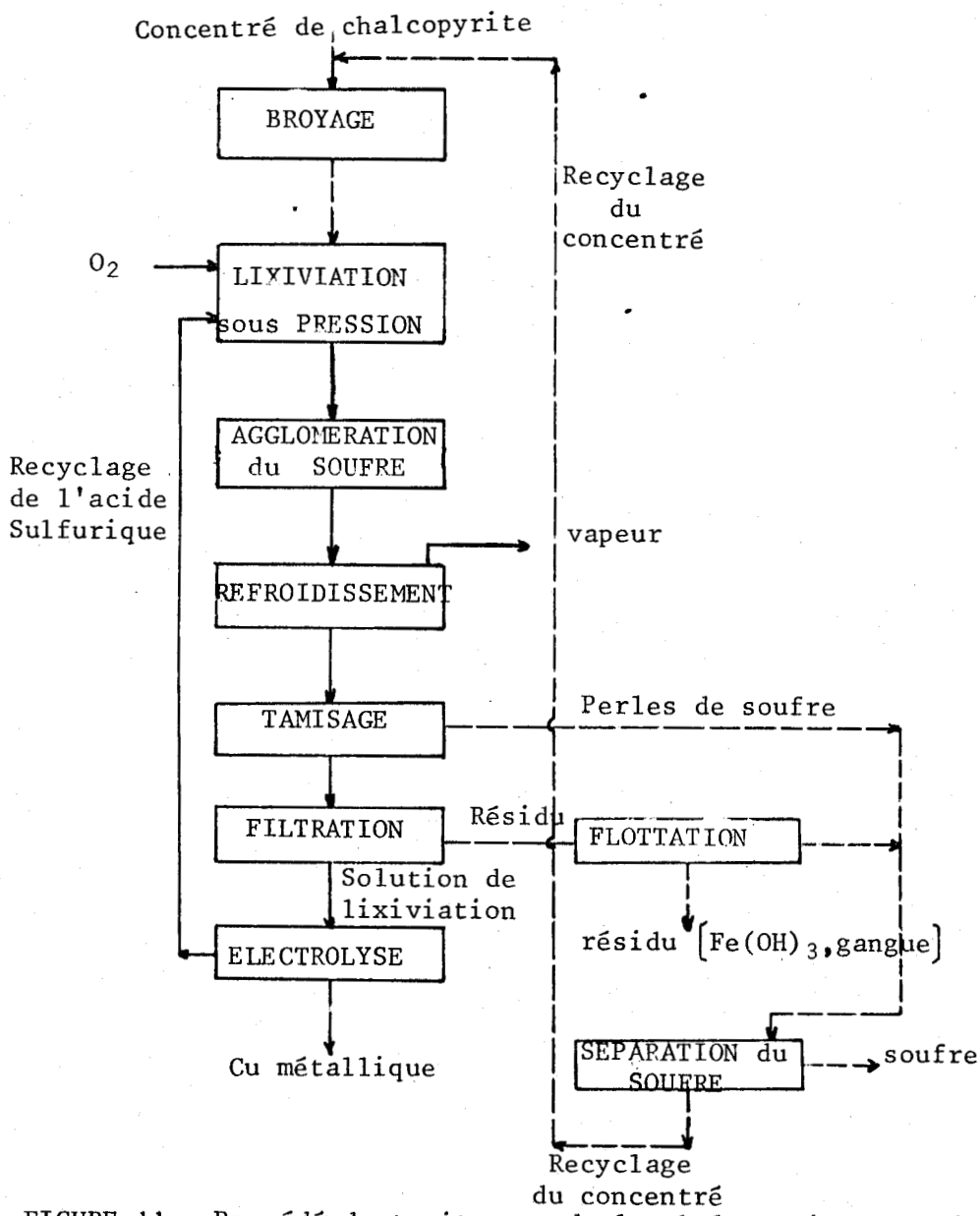


FIGURE 11 - Procédé de traitement de la chalcopyrite par l'oxygène sous pression en milieu sulfurique, d'après VISZOLYI et col (22)

β) En milieu sulfurique

La société autrichienne MITTERBERG, l'Université Technique de BERLIN-OUEST et LURGI se sont associés pour la mise au point d'un procédé en milieu sulfurique et le pilotage d'une unité de 3 tonnes par jour qui fonctionne depuis le printemps 1974 en Autriche. Le procédé est basé sur une activation de la chalcopyrite par un broyage extrêmement poussé qui créerait, selon GERLACH et col (92), des tensions dans le réseau cristallin permettant une lixiviation à un potentiel nettement plus faible que pour un minerai non activé.

Il est alors dans ces conditions possible de dissoudre 99% de la chalcopyrite en deux heures à 110°C avec une surpression de 20 bars d'oxygène et d'arrêter l'oxydation de plus de 80% du sulfure à l'état de soufre élémentaire. Dans la suite du procédé décrit par BIANGARDI et PIETSCH (93), la solution est évaporée de façon à précipiter le sulfate de cuivre ; les ions cuivriques résiduels sont précipité à l'état de CuS par introduction de sulfure de sodium. Le sulfate de cuivre est ensuite électrolysé, alors que les métaux précieux sont extraits du résidu par chloruration par une solution de NaCl sous faible courant de chlore.

VISZOLYI et col (22) sont également parvenus à dissoudre 99% du cuivre contenu dans un concentré broyé à moins de 44μ, mais dans des conditions de température et de pression un peu plus sévères que dans le précédent procédé (plus de 30 bars d'oxygène et 165°C). La figure 11 représente le flow-sheet mis au point par VISZOLYI et col : il souligne en particulier le traitement pour la récupération du soufre et l'élimination du fer.

B. Procédés en milieu chlorure

a) Procédés basés sur une lixiviation par le chlorure ferrique

α) Procédés de l'U.S. Bureau of Mines

Le premier flow-sheet proposé (35) date de 1971. Il comprenait les étapes suivantes :

-lixiviation par le chlorure ferrique à 106°C sur du minerai broyé à une granulométrie de 3,4μ permettant d'extraire 99,9% du cuivre en deux heures.

-cémentation du cuivre par de la poudre de fer.

-cristallisation du fer provenant de la chalcopyrite et de la cémentation sous forme de chlorure ferreux hydraté ($FeCl_2,4H_2O$) qui, par décomposition thermique, donne de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 et du gaz chlorhydrique.

-régénération du chlorure ferrique par le chlore provenant de l'électrolyse d'acide chlorhydrique.

-récupération du soufre par extraction par le sulfure d'amonium et de l'or par cyanuration.

Toutefois, dans ce procédé, les étapes de cémentation et de régénération de $FeCl_3$ pour le chlore se sont avérées peu intéressantes et, par suite, HAVER, BAKER et WONG (94) ont proposé un schéma (Fig. 12) qui n'a plus en commun avec l'ancien flow-sheet que la première et la dernière étape. Dans sa nouvelle version , le procédé comporte :

- une électrolyse dans une cellule à diaphragme où le cuivre est déposé sous forme de poudre à la cathode et le chlorure ferrique partiellement régénéré à l'anode.

- une oxydation par l'air du chlorure ferreux dans un réacteur agité sous pression d'oxygène à 80°C permettant de finir de régénérer le chlorure ferrique et de déposer le fer provenant de la chalcopyrite sous forme d'oxyde ferrique hydraté :

$$3FeCl_2 + 3/4H_2O \xrightarrow{xH_2O} 2FeCl_3 + (\frac{1}{2} Fe_2O_3 ,xH_2O)$$

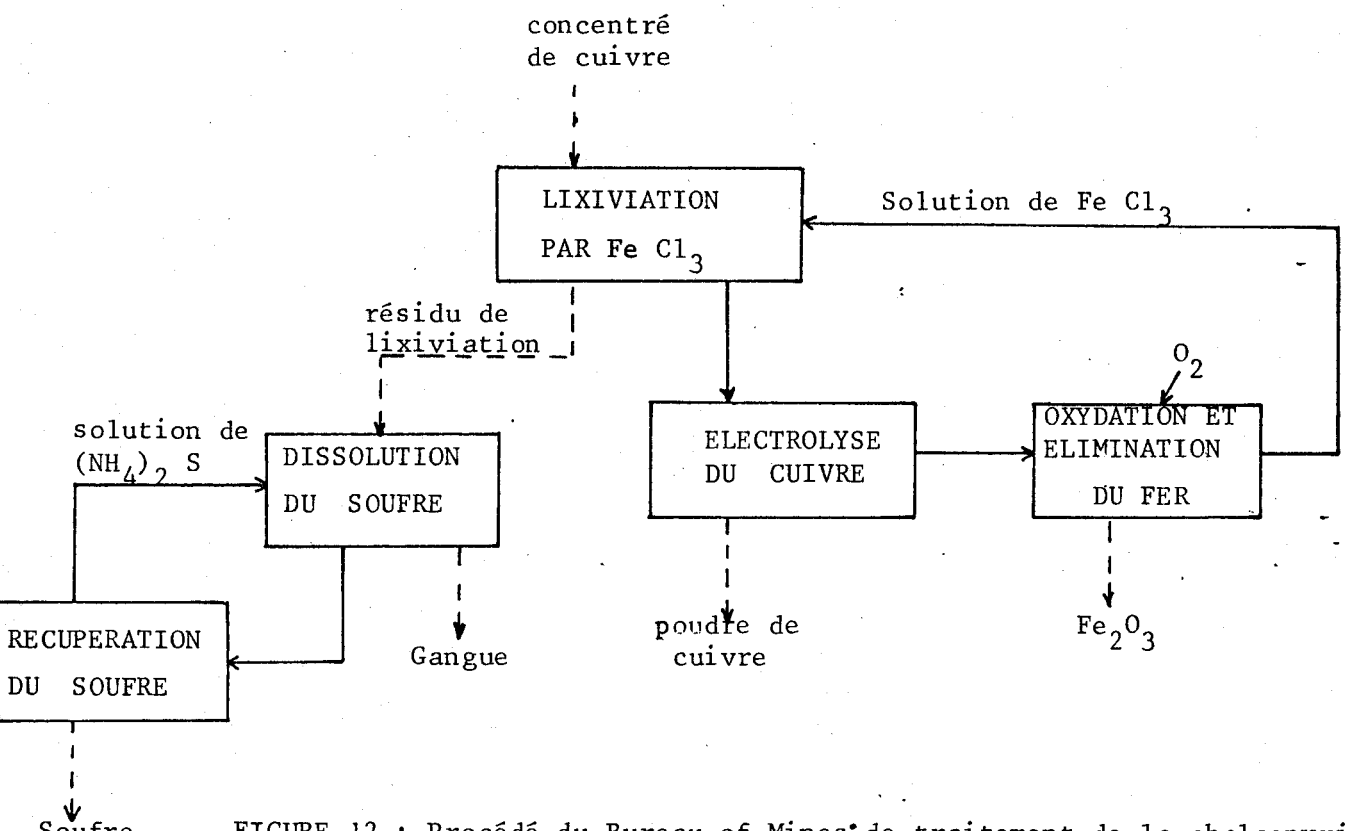


FIGURE 12 : Procédé du Bureau of Mines de traitement de la chalcopyrite d'après HAVER et Col. (94)

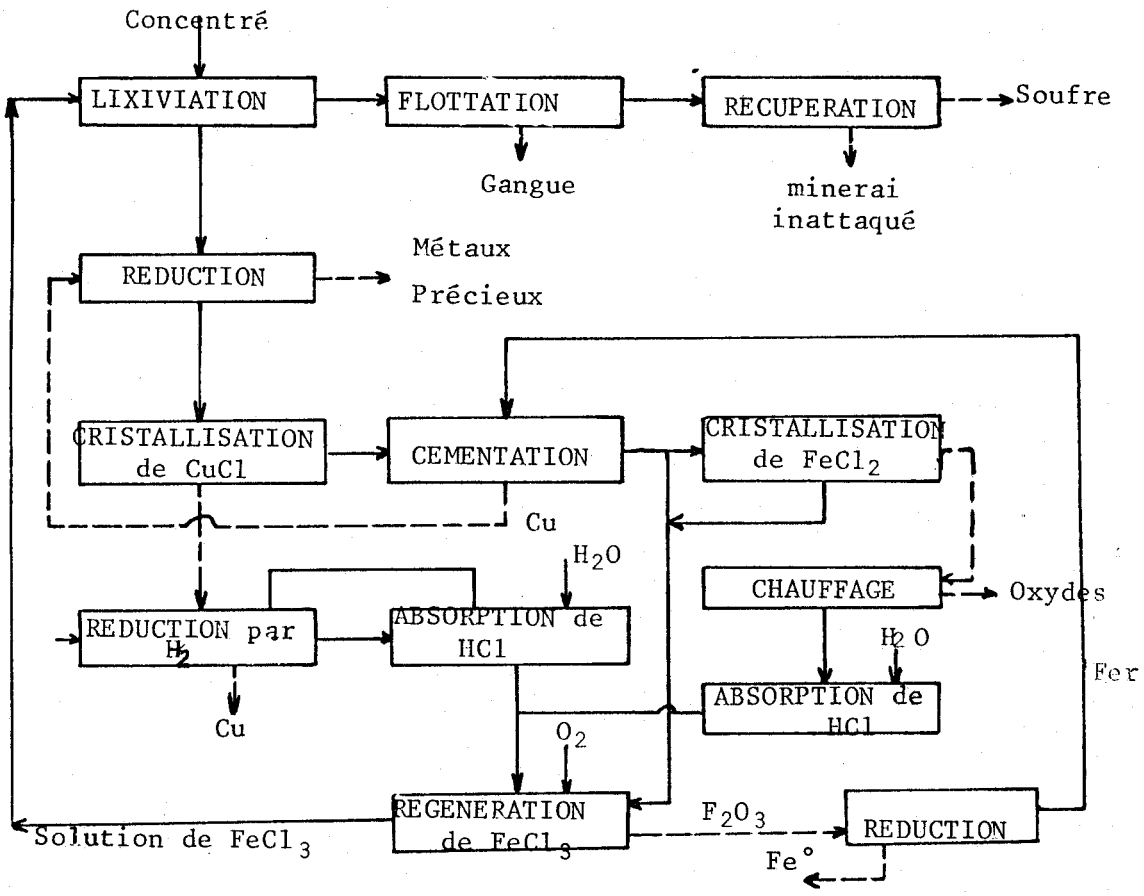


FIGURE 13 - Procédé de traitement de concentrés sulfurés de cuivre par le chlorure ferrique de la Société COMINCO (96)

Le Bureau of Mines a également mis au point un procédé basé sur la lixiviation par le chlorure ferrique pour la galène PbS (95), comprenant les étapes suivantes :

- lixiviation par le chlorure ferrique en milieu NaCl à 100°C permettant d'extraire la totalité du plomb en une heure.
- précipitation puis purification de $PbCl_2$, qui est ensuite cristallisé.
- électrolyse en sel fondu de $PbCl_2$ dans l'eutectique LiCl - $PbCl_2$ à 450°C permettant de déposer le plomb à la cathode et de générer du chlore à l'anode.
- régénération du chlorure ferrique par absorption de chlore dans la solution de chlorure ferreux provenant de la lixiviation.

β) Procédé COMINCO

Ce procédé a été mis au point au Canada et breveté à la fin de l'année 1973 (96). Les étapes essentielles décrites sur la figure 13 sont les suivantes :

- lixiviation par le chlorure ferrique à 95-100°C, permettant d'extraire 99% du cuivre de la chalcopyrite en un temps compris entre 9 et 12 heures.
- réduction à 100°C des ions cuivriques à l'état cuivreux par de la poudre de cuivre
- cristallisation du chlorure cuivreux par refroidissement
- réduction entre 300 et 500°C du chlorure cuivreux précipité par l'hydrogène : $CuCl + \frac{1}{2} H_2 \longrightarrow Cu + HCl$
- cristallisation à partir de la solution de lixiviation du chlorure ferreux provenant de la chalcopyrite, ensuite décomposée par chauffage en oxyde de fer et en gaz chlorhydrique.
- régénération du chlorure ferrique et précipitation du fer provenant de la cémentation sous forme d'un oxyde anhydre filtrable par injection d'oxygène à 10 bars à une température comprise entre 135 et 165°C dans un réacteur en titane.

γ) Procédé du N.I.M. de Johannesburg

Dans le flow-sheet mis au point par le National Institute for Metals et décrit par PAYNTER (81) en 1973 apparait pour la première fois dans un procédé en milieu chlorure une étape d'extraction par solvant avec le LIX64N. Les étapes essentielles décrites sur la figure 14 sont les suivantes :

- lixiviation par le chlorure ferrique
- extraction par solvant suivie de la récupération électrolytique du cuivre.
- récupération du soufre et des métaux précieux
- cémentation du cuivre résiduel suivie de l'élimination du fer sous forme de goethite Fe O(OH) par oxydation par l'air à 100°C (ou obtention de cathodes de fer par électrolyse)
- régénération du chlorure ferrique à 95-100°C sous une pression d'oxygène de 3 bars.

b) Procédés basés sur une lixiviation par le chlorure cuivrique

α) Procédés HOEPFNER et CHAMBERS

Dès la fin du siècle dernier, HOEPFNER (97) proposait un procédé où les minéraux cuprifères et argentifères étaient lixiviés par le chlorure cuivrique en présence de chlorure alcalins ou alcalino-terreux ; la solution de lixiviation était ensuite envoyée dans une cellule d'électrolyse à diaphragme, où le cuivre était déposé à la cathode et le chlorure cuivrique régénéré à l'anode. Toutefois, quelques années plus tard, de nombreux inconvénients sont apparus tels que la perte de solvant dans le traitement de minerais de faible teneur, l'élimination difficile du fer , la mauvaise qualité du cuivre déposé,... (98); malgré les solutions proposées, le procédé n'est jamais passé au stade industriel en raison de problêmes technologiques, qui n'étaient pas résolus à l'époque, telsque la corrosion en milieu chlorure.

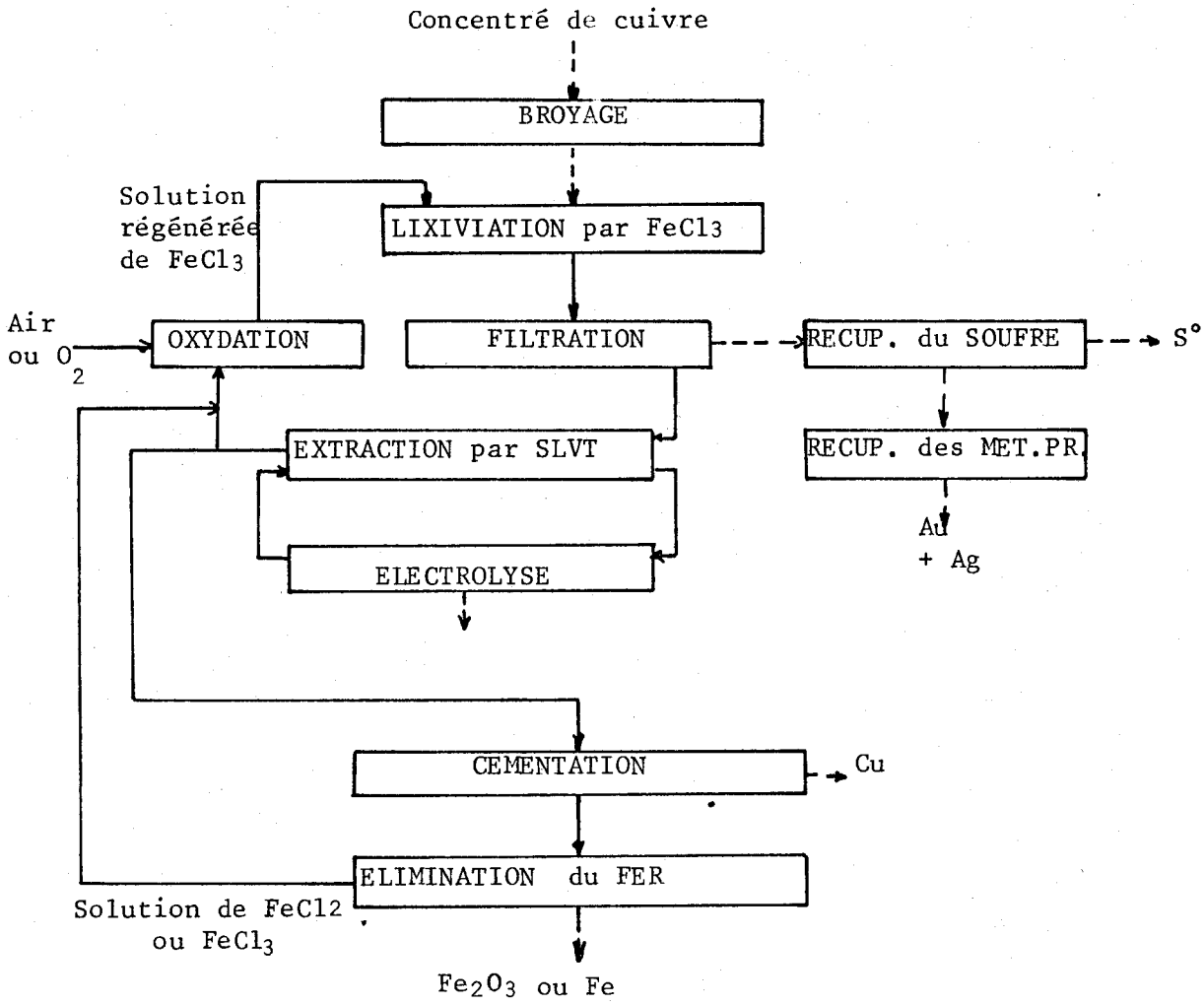


FIGURE 14 -Procédé de traitement de concentrés de cuivre par le chlorure ferrique du N.I.M. de Johannesburg , d'après PAYNTER (84)

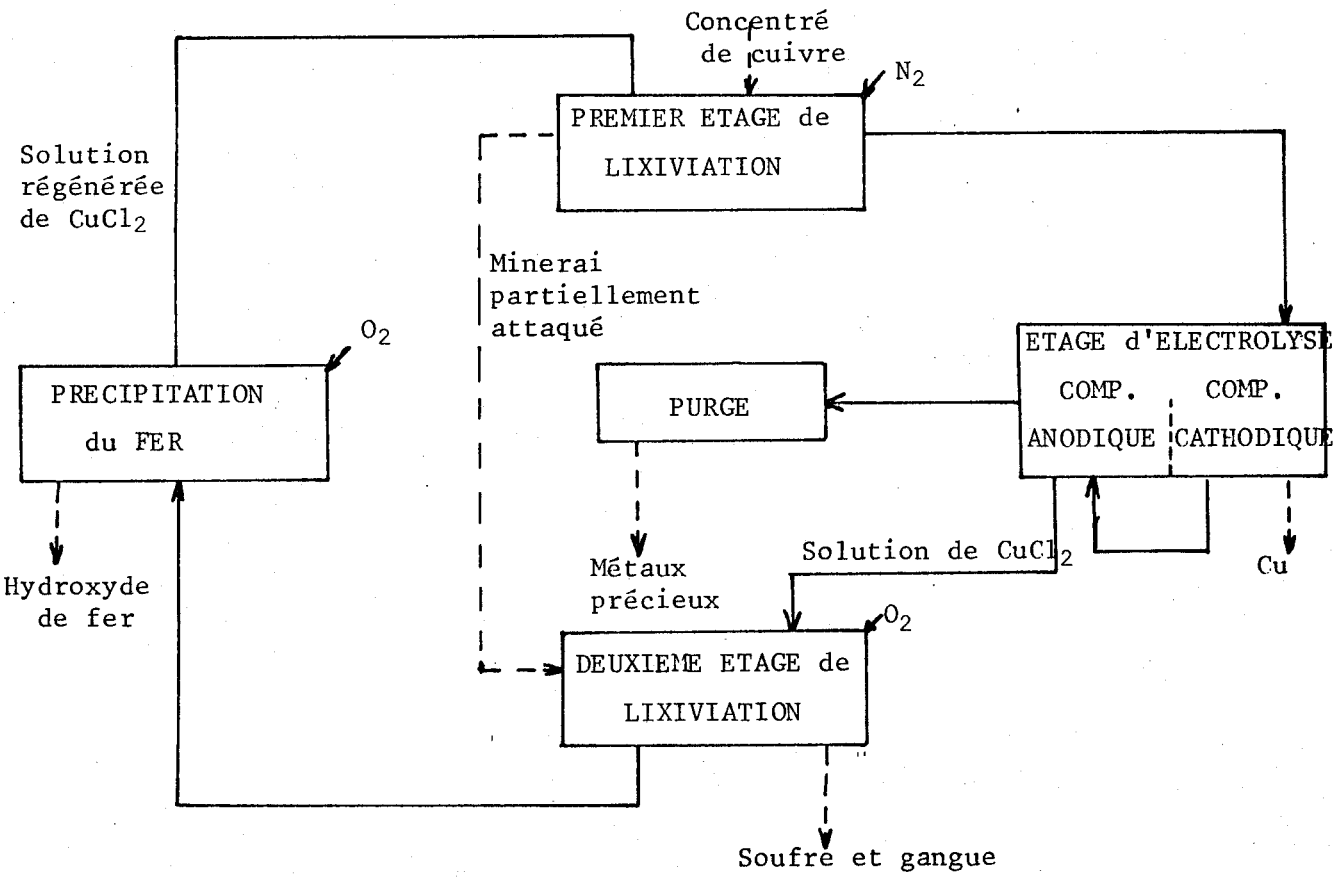


FIGURE 15 - Schéma du procédé DU PONT DE NEMOURS (100) en milieu chlorure cuivrique

La Société CHAMBER'S PROCESS LTD (99)a repris l'essentiel de ces idées dans le procédé qu'elle propose :

- lixiviation de minerais cuprifères par le chlorure cuivrique en présence d'agents de solubilisation de CuCl tels que les halogénures alcalins à des températures et pendant des temps pouvant varier suivant la nature du minerai.
- électrolyse dans une cellule à diaphragme de la solution de lixiviation menant à la régénération de $CuCl_2$ à l'anode et au dépôt de cuivre sous forme de poudre dans le compartiment cathodique.

β)Procédé du C.S.I.R.O. (Melbourne)

CATHRO (61) propose, dans une première phase, d'activer le concentré de chalcopyrite en chauffant a 350°C pendant 4 heures un mélange contenant 90% de minerai et 10% de soufre.

$$5CuFeS_2 + 4S \longrightarrow Cu_5FeS_6 + 4FeS_2$$

La phase contenant le cuivre qui est ainsi formée est beaucoup plus facilement lixiviable que la chalcopyrite avant activation .

$$Cu_5Fe\ S_6 + 7CuCl_2 \longrightarrow 12CuCl + FeCl_2 + 6S$$

Le résidu est essentiellement constitué de pyrite et ainsi seulement environ 10% du fer passe en solution. Par suite de la teneur relativement faible en impuretés de la solution, le cuivre déposé est de bonne qualité ; de plus, la consommation énergétique est deux fois plus faible que dans le cadre des procédés classiques, puisque le cuivre est en solution à l'état cuivreux.

γ) Procédé Du Pont de Nemours

La lixiviation se déroule dans ce procédé en deux étapes. Bien que le flow-sheet ne soit pas figuré dans le brevet, il est possible de le déduire (Fig. 15) à partir des indications données dans le brevet datant de 1974 (100).

- première étape de lixiviation du minerai broyé à moins de 45μ (en excès) à 100-120°C par une solution de $CuCl_2$ déjà partiellement réduite contenant de 6 à 7 moles de NH_4Cl
- électrolyse à 50°C dans une cellule diaphragmée de la solution provenant du premier étage de la lixiviation : le chlorure cuivrique est régénéré à l'anode et le cuivre, déposé à la cathode.
- deuxième étape de la lixiviation où le minerai provenant du premier étage est lixivié à 100°C par la solution régénérée de $CuCl_2$ sous pression d'oxygène.
- élimination du fer par précipitation d'hydroxyde ferrique à 100-110°C sous pression d'oxygène.

δ) Procédé Pennaroya

La Société PENNAROYA a mis au point un procédé comportant plusieurs étapes,qui a été connu à la fin 1975 (101). Toutefois, des variantes sont proposées pour certaines de celles-ci.

Le procédé décrit sur la figure 16 comporte essentiellement six étapes (102):

- lixiviation en deux étapes à 107°C du minerai par une solution de $CuCl_2$ à 250g/l de NaCl de pH inférieur à 1.
- élimination du fer par précipitation de goethite FeO(OH) avec oxydation parallèle des ions cuivreux à l'état cuivrique par l'air, à un pH compris entre 1 et 3 et à 80°C.

$$6FeCl_2 + 12CuCl + \frac{9}{2} O_2 + 3H_2O \longrightarrow 6FeO.OH + 12CuCl_2$$

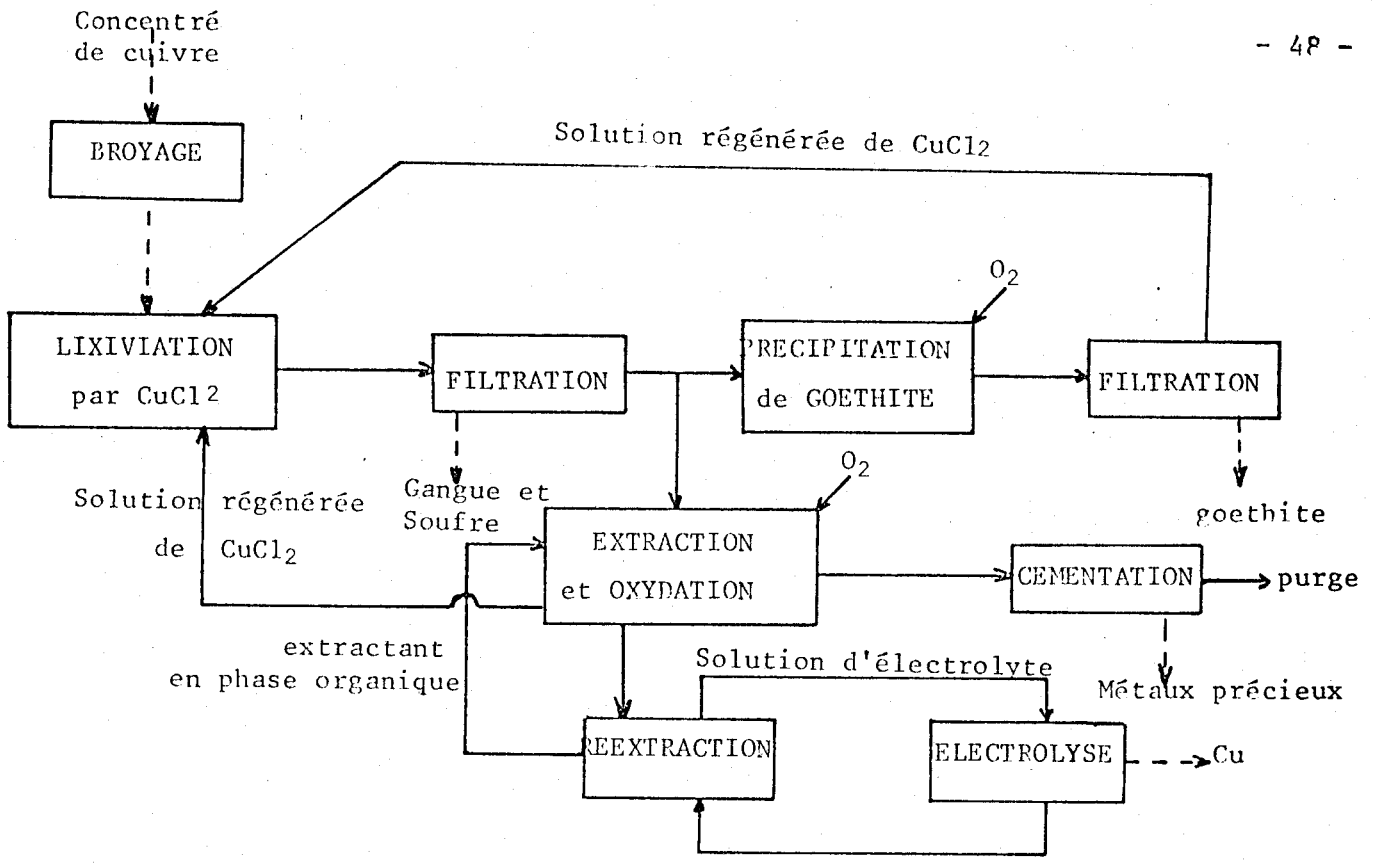


FIGURE 16 - Procédé PENNAROYA de traitement de minéraux cuprifères en milieu chlorure cuivrique - d'après DEMARTHE et Col (101)

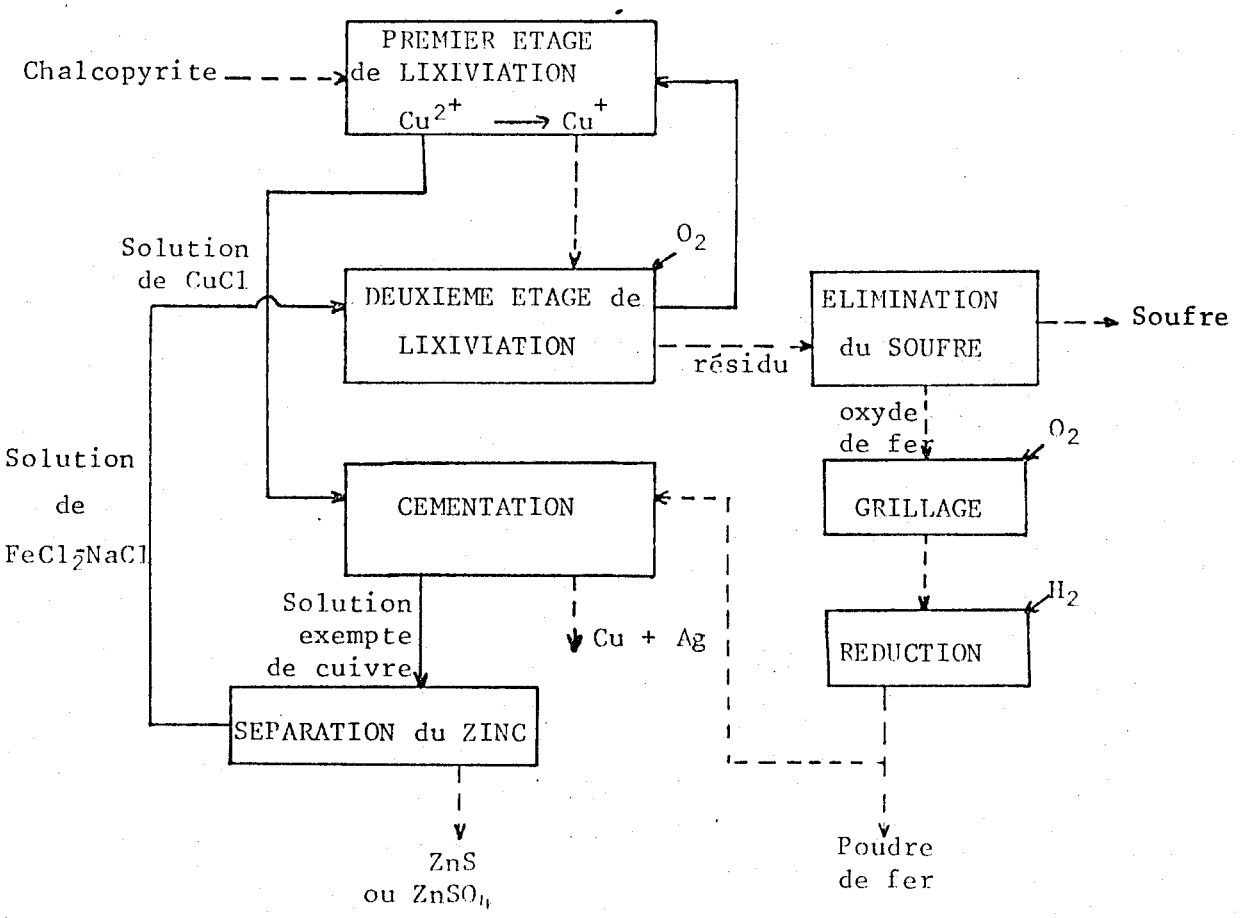


FIGURE 17 - Procédé SHERRITT- GORDON de traitement de la chalcopyrite en milieu chlorure, d'après KUNDA et Col (104)

- extraction par solvant de la moitié des ions cuivriques formés par oxydation des ions cuivreux présents initialement en solution :

$$2Cu^{+} + 2\overline{RH} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow \overline{CuR_2} + Cu^{2+} + H_2O$$

(les termes surmontés d'une barre représentent des espèces en phase organique)

- réextraction du cuivre de la phase organique par la solution aqueuse provenant de l'électrolyse :

$$\overline{R_2Cu} + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + \overline{2RH}$$

- électrolyse de la solution de $CuSO_4$ pour l'obtention de cuivre métallique
- récupération des métaux précieux (Ag,...)

Deux modifications ont été apportées dans un autre brevet (103) par rapport à ce dernier procédé :

- lixiviation par le chlorure cuivrique généré in situ par injection d'air en présence d'acide chlorhydrique dans le deuxième étage de lixiviation (épuisement du minerai)
- élimination du fer par pyrohydrolyse de la solution de chlorure ferreux, menant à la précipitation de Fe_2O_3 et à la formation de gaz chlorhydrique.

η) Procédé Sherrit-Gordon

KUNDA et col (104) ont également proposé d'effectuer la lixiviation de la chalcopyrite par $CuCl_2$ généré in situ, sous une pression d'oxygène de 3 bars en milieu 4M NaCl à 135°C ; dans ces conditions, au bout de 90 mn, 99% du cuivre est mis en solution, alors que 10% seulement du soufre est oxydé à l'état de sulfate. Les autres étapes du procédé décrit sur la figure 17 sont les suivantes :

- conversion du $CuCl_2$ provenant de l'étape précédente de lixiviation en CuCl par du minerai frais à 135°C en quelques minutes
- cémentation à 100°C pendant 5 mn des ions cuivreux par de la poudre de fer, obtenue par réduction par l'hydrogène à 870°C de l'oxyde ferrique précipité au cours de la lixiviation. L'intérêt

est que la quantité de poudre de fer nécessaire correspond à 60% de celle de cuivre à précipiter, puisque, en solution le cuivre est à l'état cuivreux.

- élimination du zinc par précipitation du sulfure ou du sulfate.

c) Procédés basés sur deux types de lixiviation

α) Procédé Cymet

La Société CYPRUS Metallurgical Process Corporation (105) a initialement proposé un procédé électrolytique de mise en solution des sulfures métalliques dans le compartiment anodique : le sulfure est dissocié par passage de courant dans une solution chargée en ions halogènures, chlorures essentiellement, alors que le métal est déposé électrolytiquement à la cathode. Cette réaction a ensuite été insérée dans le cadre d'un procédé de traitement de la chalcopyrite, le procédé CYMET.

Dans sa première version datant de 1972, le procédé comportait essentiellement les étapes suivantes (106-7):

- lixiviation en milieu chlorure ferrique dans des conditions relativement modérées (70-90°C).
- dissolution électrolytique : le minerai inattaqué est dissocié dans le compartiment anodique d'une cellule, alors que le cuivre est déposé sous forme de poudre à la cathode.
- dismutation électrolytique du chlorure ferreux en fer, qui est déposé à la cathode, et en chlorure ferrique, qui est régénéré à l'anode et recyclé vers la premier étage de lixiviation.

Toutefois, dans sa version la plus récente (108), l'étape de dissolution électrolytique du minerai est encore suivie par deux étapes de lixiviation par le chlorure ferrique, mais dans des conditions de température plus sévères que celles de la première. En ce qui concerne le fer une alternative est proposée. Le flow-sheet général du procédé en cours de pilotage est décrit sur la figure 18. Une amélioration a été conçue (109) pour le procédé au niveau de la lixiviation, celle de l'addition de charbon actif, qui semble jouer le rôle de catalyseur : les

résultats apparaissent particulièrement intéressants en milieu chlorure ferrique, où l'addition d'une quantité de charbon actif représentent 20% de celle de chalcopyrite accroit de près de 40% le taux de dissolution du cuivre et réduit la formation de sulfate.

β) Procédé DUVAL

Ce procédé, également dénommé CLEAR, a été connu au courant de l'année 1972 : un pilote est en cours d'installation. La lixiviation de la chalcopyrite est effectuée en deux étapes ; dans sa première version (110 - 111) le flow-sheet comprenait les étapes suivantes :

- premier étage de la lixiviation (étape de réduction) à l'abri de l'air où la moitié du minerai introduit est dissous au bout de quatre heures par le chlorure cuivrique en présence de chlorure de sodium (4M), à la température d'ébullition de la solution, soit 107°C : dans la solution sortante, le cuivre est totalement à l'état cuivreux, après réduction par la poudre de cuivre.

- électrolyse dans une cellule à diaphragme à 55°C de la solution cuivreuse provenant du premier étage de lixiviation menant à la précipitation de cuivre métallique à la cathode et à la régénération du chlorure cuivrique à l'anode.

- étape de régénération et de purge où, à 107°C, sous une pression de 2,7 bars d'oxygène, il suffit de moins d'une heure pour oxyder le chlorure ferreux à l'état ferrique et faire précipiter le fer provenant de la chalcopyrite à l'état de jarosite.

- deuxième étage de lixiviation (étape d'oxydation) où le minerai est lixivié à 140°C par la solution de chlorure ferrique, provenant de l'étage de régénération : 99,9% du cuivre est ainsi extrait au bout d'une heure. Le soufre du minerai, qui se retrouve essentiellement oxydé à l'état de soufre élémentaire, peut être séparé par chauffage au-dessus de sa température de fusion puis filtration.

Il est également proposé de coupler les deux dernières étapes et cela apparaît clairement dans la plus récente version du procédé, datant de 1975 (112) et décrite sur la figure 19.

Concentré de Chalcopyrite

BROYAGE

PREMIER ETAGE de LIXIVIATION

CEMENTATION → Métaux précieux

CELLULE d'ELECTROLYSE
COMP. ANOD | COMP. CATH → Cu

PURIFICATION → alternative

DEUXIEME ETAGE de LIXIVIATION

Zn;Pb ...

CELLULE du FER
C. ANOD. | C. CATH → Fe

OXYDATION et HYDROLYSE du FER → hydroxyde de fer

TROISIEME ETAGE de LIXIVIATION

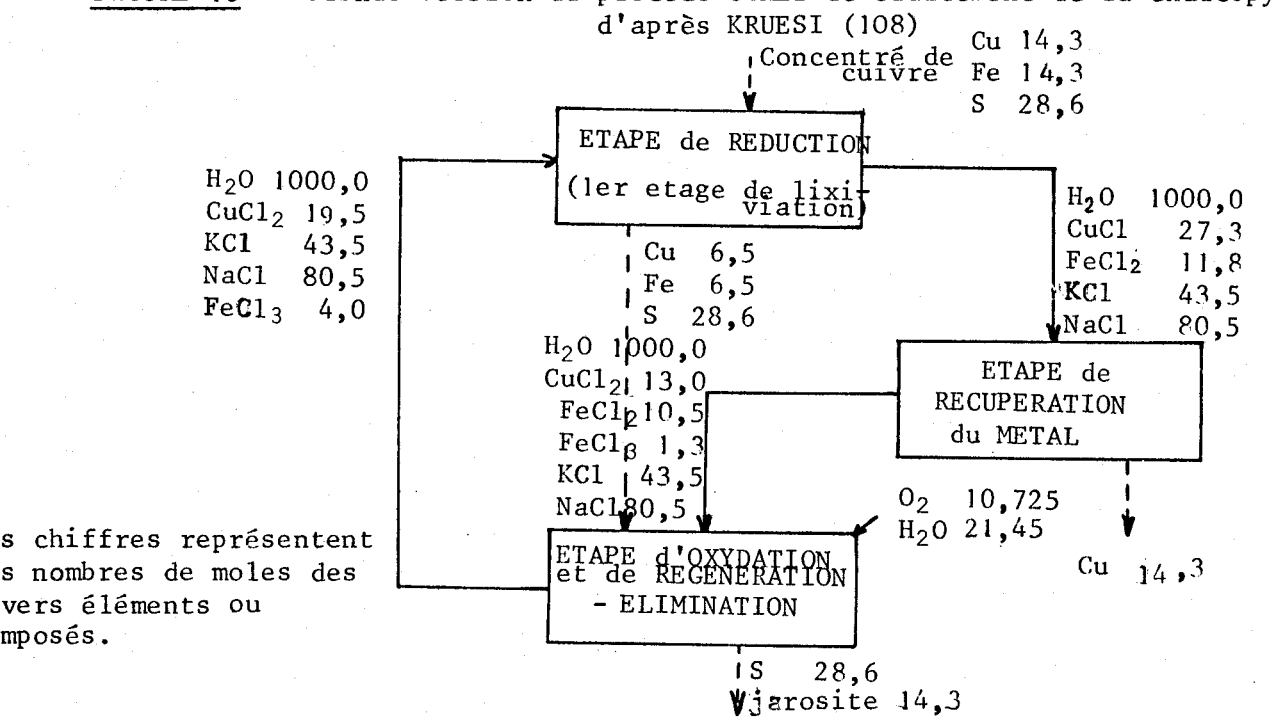
Solution régénérée de $FeCl_3$

alternative

TAMISAGE → Soufre

gangue

FIGURE 18 - Seconde version du procédé CYMET de traitement de la chalcopyrite d'après KRUESI (108)



s chiffres représentent
s nombres de moles des
vers éléments ou
mposés.

FIGURE 19 - Seconde version du procédé DUVAL (CLEAR) de traitement de concentrés de cuivre (112)

Il est ainsi possible d'opérer dans un milieu plus oxydant que précédemment : à la sortie du réacteur d'oxydation et de régénération-élimination, la solution est encore chargée d'ions ferriques, alors qu'elle sortait totalement réduite dans la première version.

Dans les deux versions, la teneur globale en ions chlorures est identique (175 moles d'ions chlorure pour mille d'eau), mais les sources n'en sont pas identiques : NaCl et $FeCl_2$ dans la première version, alors que, ultérieurement, une partie des ions chlorures provient de KCl et non plus de chlorure ferreux. L'addition d'ions chlorures a de nombreux effets bénéfiques:

- solubilisation du cuivre dissous lors de l'étape d'oxydation
- effet retardant sur l'oxydation du soufre en sulfate
- limitation de la réoxydation du chlorure cuivreux par l'air au niveau de la solution provenant de l'étape de réduction
- effet favorable sur les propriétés du cuivre précipité électrolytiquement.

Leur addition sous forme de chlorure de potassium ajoute deux avantages :

- celui de faciliter la précipitation des ions sulfates formés sous forme de jarosite de potassium
- celui de permettre la poursuite de la lixiviation avec des rapports $\frac{Cu^{2+}}{Cu^{+}}$, encore plus faibles qu'auparavant.

d) Comparaison de quelques procédés en milieu chlorure

Etant donné que les problèmes de corrosion par les ions chlorures semblent avoir été surmontés par l'utilisation de nouveaux matériaux tels que le titane ou le polypropylène, la voie chlorure semble avoir un grand avenir. Un des atouts majeurs est l'obtention du soufre sous forme élémentaire, dans la mesure où, d'après JANSEN et MILLIGAN (113), l'augmentation des coûts de l'énergie grève un procédé dans lequel le soufre serait récupéré sous forme de sulfate comme le procédé ARBITER.

Parmi les nombreux procédés en milieu chlorure, six ont été retenus dans le tableau comparatif ci-dessous (tableau 3) : deux basés sur une lixiviation par $FeCl_3$, deux sur une lixiviation par le chlorure cuivrique et enfin deux sur des types différents de lixiviation.

Il apparait peu utile de revenir sur les différentes possibilités au niveau de la lixiviation déjà étudiée précédemment. Par contre il semble intéressant d'insister plus particulièrement sur les solutions proposées dans le cadre des divers procédés pour trois autres étapes fondamentales : la séparation du cuivre à partir de la solution de lixiviation, la régénération de l'oxydant et, enfin, l'élimination (ou la récupération) du fer.

α) Séparation du cuivre

Le but ultime d'un procédé hydrométallurgique de traitement de minerais cuprifères est l'obtention de cuivre métallique pur. Quatre voies se présentent essentiellement pour cette étape :

- la cémentation sur poudre de fer, qui conduit à un cuivre devant être encore raffiné thermiquement ou électrolytiquement, est proposée dans le procédé Sherrit-Gordon (97) et l'était également dans la première version du prodédé de l'U.S. Bureau of Mines (35) ; cette méthode est de plus en plus délaissée à l'heure actuelle au profit de l'extraction par solvant :

- l'extraction par solvant est une méthode, proposée dans plusieurs procédés en milieu chlorure et l'est également dans le cadre de procédés en milieu nitrate, ammoniacal, ...: elle est suivie d'une électrolyse de la solution de lavage de la phase organique pour déposer le cuivre.

- la précipitation du cuivre sous forme d'un composé minéral pur, qui peut ensuite soit être décomposé thermiquement (90), soit être réduit par l'hydrogène (96) à l'état de cuivre métallique.

- la déposition électrolytique directe à partir de la solution de lixiviation à la cathode d'une cellule à diaphragme est proposée dans plusieurs procédés en milieu chlorure ainsi que dans celui au bichromate.

	Solution de lixiviation	Séparation du cuivre	Régénération de l'oxydant	Elimination du fer
Procédé du Bureau of Mines	$FeCl_3$	Electrolyse dans une cellule à diaphragme	par l'oxygène (sous pression)	déposition de (F_2O_3,xH O)
Procédé du N.I.M. Johannesburg	$FeCl_3$	extraction par solvant	par l'oxygène (sous pression)	déposition de goethite (ou fer électrolytique)
Procédé PENNAROYA (I métal)	$CuCl_2$	extraction par solvant	par l'oxygène	déposition de goethite
Procédé SHERRITT-GORDON	O_2 en présence de HCl ($CuCl_2$)	cémentation	-	déposition d'oxyde ferrique
Procédé CYMET	$FeCl_3$ et Cl_2 généré électrolytiquement	électrolyse dans une cellule à diaphragme	par électrolyse	déposition de fer électrolytique (ou d'hydroxyde ferrique)
Procédé DUVAL	$CuCl_2$ et $FeCl_3$	électrolyse dans une cellule à diaphragme	par l'oxygène (sous pression)	déposition de jarosite

TABLEAU 3 - Comparaison de quelques procédés en milieu chlorure

Cette méthode présente essentiellement deux avantages :

- l'obtention de cuivre métallique en une seule étape.
- une diminution sensible de la consommation énergétique d'électrolyse dans plusieurs des procédés utilisant cette étape (DU PONT, CYMET, DUVAL), étant donné que le cuivre est réduit de la valence un à la valence zéro, alors que, dans l'électrolyse classique en milieu sulfate, le cuivre se trouve initialement à la valence deux. Toutefois la pureté du cuivre ainsi obtenu n'est pas toujours suffisante et dans le cadre du procédé CYMET, il doit encore être raffiné électrolytiquement.

De toutes ces méthodes, l'extraction par solvant apparaît la plus sûre pour l'obtention de cuivre pur, tandis que la déposition électrolytique directe apparaît la plus prometteuse dans la mesure où elle réduit en milieu chlorure l'énergie nécessaire au dépôt électrolytique du métal et permet l'obtention de poudre de cuivre en une seule étape, mais cette poudre est moins pure que les cathodes obtenues par électrolyse de solutions de sulfate de cuivre.

β) Régénération de l'oxydant

La méthode la plus couramment utilisée est l'oxydation par l'air ou l'oxygène dans des conditions plus au moins sévères suivant le milieu : elle s'applique en particulier dans le cadre du procédé à l'acide nitrique. Un cas intéressant est celui du procédé PENNAROYA (101-3) où l'oxydation est favorisée par le fait qu'elle est couplée, d'une part, à la précipitation du fer sous forme de goethite et, d'autre part, à l'extraction du cuivre.

Deux autres solutions sont proposées :

- régénération par le chlore dans la première version du procédé de traitement par le chlorure ferrique de la chalcopyrite (35) et dans celui de la galène (94) du Bureau of Mines américain.

- régénération électrolytique à l'aide d'une cellule à diaphragme, que l'oxydant soit le chlorure ferrique (106-7), le chlorure cuivrique (100) ou même le bichromate (16).

γ) Elimination du fer provenant de la chalcopyrite

La solution la plus généralement proposée est la précipitation de composés du fer, soit dans un réacteur particulier par injection de gaz ou par refroidissement, soit dans le réacteur-même de lixiviation. Les formes sous les quelles il est proposé d'éliminer le fer sont les suivantes : hydroxyde, oxyde, goethite, jarosite s'il y a formation de sulfate, où même chlorure ferreux qui est ensuite décomposé par chauffage en oxyde et gaz chlorhydrique (35).

L'autre voie est l'obtention de fer électrolytique ; dans le cadre des procédés CYMET (109) et du N.I.M. de Johannesburg (81), elle apparaît en alternative avec la précipitation de composés ferriques.

e) Conclusion

Pour chacune des étapes d'un procédé hydrométallurgique, les possibilités sont donc très variées ; les procédés proposés en milieu chlorure sont, par suite, fort nombreux et cela souligne l'intérêt de ce milieu.

Le grand nombre de ces procédés s'explique certes par l'imagination de leurs auteurs mais aussi par une contrainte fondamentale dans ce domaine, l'aspect économique. Le coût des matières premières utilisées peut en effet varier dans l'espace et dans le temps : ainsi, un procédé utilisant une cémentation du cuivre peut être intéressant dans une région disposant d'importantes quantités de ferrailles, alors qu'un procédé récupérant le cuivre par l'électrolyse directe peut l'être dans une contrée disposant d'énergie électrique à bon marché. De plus, les minerais utilisés contiennent des quantités variables d'autres métaux que le cuivre, dont l'intérêt de la récupération peut modifier les dits procédés.

La capacité d'adaptation de la voie chlorure semble ainsi très large : un exemple récent vient d'être donné dans le cas du chlorure cuivrique que LANGER et col (114) proposent comme agent de dissolution de résidus de cuivre dans le cadre d'un procédé de récupération de déchets métalliques.

III - CHOIX DU MILIEU ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

A. Choix du milieu

Dans les précédents chapitres, l'intérêt de la voie chlorure a été souligné, en particulier au niveau des économies d'énergie relatives à l'oxydation du soufre. Les oxydants susceptibles d'être utilisés dans un tel milieu sont le chlore, le chlorure ferrique, le chlorure cuivrique et l'oxygène en milieu chlorhydrique. La lixiviation de la chalcopyrite par le chlore généré électrolytiquement, étape analogue à celle de dissolution électrolytique du procédé CYMET, a été étudiée dans le cadre d'un contrat D.G.R.S.T. (115). En ce qui concerne le chlorure ferrique, deux thèses ont été soutenues et JONES (56) affirme dans sa conclusion que les ions ferriques ne servent qu'à réoxyder les ions cuivreux formés et que la lixiviation dans ce milieu est en réalité une lixiviation par le chlorure cuivrique. D'autre part, dans la lixiviation par l'oxygène en milieu chlorhydrique, l'agent d'oxydation est en fait le chlorure cuivrique qui est consommé au fur et à mesure de sa régénération in situ. De plus, de récents procédés sont basés sur une étape de lixiviation par le chlorure cuivrique (Du Pont de Nemours, PENNAROYA,...) ou en comprennent une (Sherritt-Gordon en milieu chlorure, CLEAR, ...) Tout cela souligne l'intérêt de l'étude de la lixiviation par le chlorure cuivrique aussi bien du point de vue académique d'une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu que du point de vue appliqué pour l'industrie.

La réaction globale s'écrit :

$$CuFeS_2 + 3Cu(II) \longrightarrow 4Cu(I) + Fe(II) + 2S^\circ$$

où Cu(II) et Cu(I) sont les espèces cuivriques et cuivreuses, éventuellement complexées par les ions chlorures.

Cette réaction est en fait la somme de deux réactions électrochimiques élémentaires

- la réaction d'oxydation de la chalcopyrite :

$$CuFeS_2 - 3e^- \longrightarrow Cu(I) + Fe(II) + 2S^\circ$$

- la réaction de réduction des ions cuivriques :

$$Cu(II) + e^- \longrightarrow Cu(I)$$

B. Minerais étudiés

Dans le cadre d'un procédé hydrométallurgique, les minerais à traiter peuvent être de divers types :

- minerai riche (de forte teneur en cuivre).
- concentré : le minerai de teneur initialement faible (0,5-3) est concentré par flottation(méthode permettant de séparer les minéraux selon leur aptitude à être mouillés par une solution contenant un floculant) ; la teneur en est, après cette opération, de l'ordre de celle d'un minerai riche.
- minerai pauvre, de teneur en cuivre de l'ordre de 0,5 à 2%

Le minerai qui a été utilisé pour l'étude de la lixiviation par le chlorure cuivrique est du second type : c'est un concentré provenant du Chili, essentiellement formé de chalcopyrite.

Le spectre granulométrique du minerai utilisé s'étendait entre 0 et 250µ . La tranche la plus utilisée au cours du présent travail est la plus importante en poids dans le minerai étudié, 56-71µ.

L'analyse chimique de cette tranche a donné les résultats suivants :

	teneur	méthode d'analyse
Cu	34,25 ± 0,4%	attaque à l'eau régale suivie du dosage par absorption atomique
Fe	25,05 ± 0,45%	" "
S	31,5 ± 0,3%	attaque à l'eau régale suivie du dosage gravimétrique de $BaSO_4$

D'autres éléments ont été détectés dans le minerai : Si, Al, et, à des teneurs comprises entre 0,15 et 0,01%, Zn, As, Mo et Ti. Une analyse chimique du minerai tout venant avait donné des résultats nettement différents en ce qui concerne le cuivre, 30,6%, et le fer, 26,5% ; toutefois, pour la frange granulométrique 71-80µ, les résultats sont encore proches de ceux observés pour celle 56-71µ(33,5 ± 0,4% pour le cuivre ; 25,4 ± 1,2% pour le fer)

La comparaison des teneurs du minerai avec celle de la chalcopyrite pure laisse penser que d'autres sulfures de cuivre et (ou) de fer sont présents.

	Minerai chilien tranche 56-71µ	Chalcopyrite pure
Cu	34,25	34,6
Fe	25,05	30,4
S	31,5	34,9

L'observation microscopique des échantillons (photos 20) a prouvé que le minerai contenait, à côté de la chalcopyrite, de la pyrite (FeS_2) de la chalcocite (Cu_2S) et de la covellite (CuS) ainsi que de la bornite (Cu_5FeS_4). La proportion de chacun des minéraux présents a pu être déterminée en se basant sur le fait que le concentré contenait de la chalcopyrite, de la pyrite et une troisième phase de composition moyenne Cu_3S_2, intermédiaire entre la chalcocite et la covellite.

La résolution du système d'équations conduit aux résultats suivants :

- nombre de moles de chalcopyrite/kg de minerai = 4,085
- " " de pyrite/kg " " = 0,400
- " " de sulfures de cuivre/kg " = 0,435

Les teneurs en fer et cuivre sous forme de chalcopyrite se déduisent aisément, respectivement 22,8 ± 2,5% pour le fer, et 25,95 ± 2,8% pour le cuivre.

Les incertitudes observées apparaissent particulièrement importantes au niveau des espèces minérales, de l'ordre de 10% ; cela est dû à ce qu'il n'existe pas de méthode sélective d'attaque de ces minéraux et que les incertitudes d'analyse, relativement faibles pour les divers éléments, s'ajoutent. Ceci entraîne qu'il sera difficile de suivre avec précision et d'interpréter les cinétiques de lixiviation au delà de 80% de dissolution.

PHOTO 20 a : Echantillon du minerai au grossissement ∿ 2500

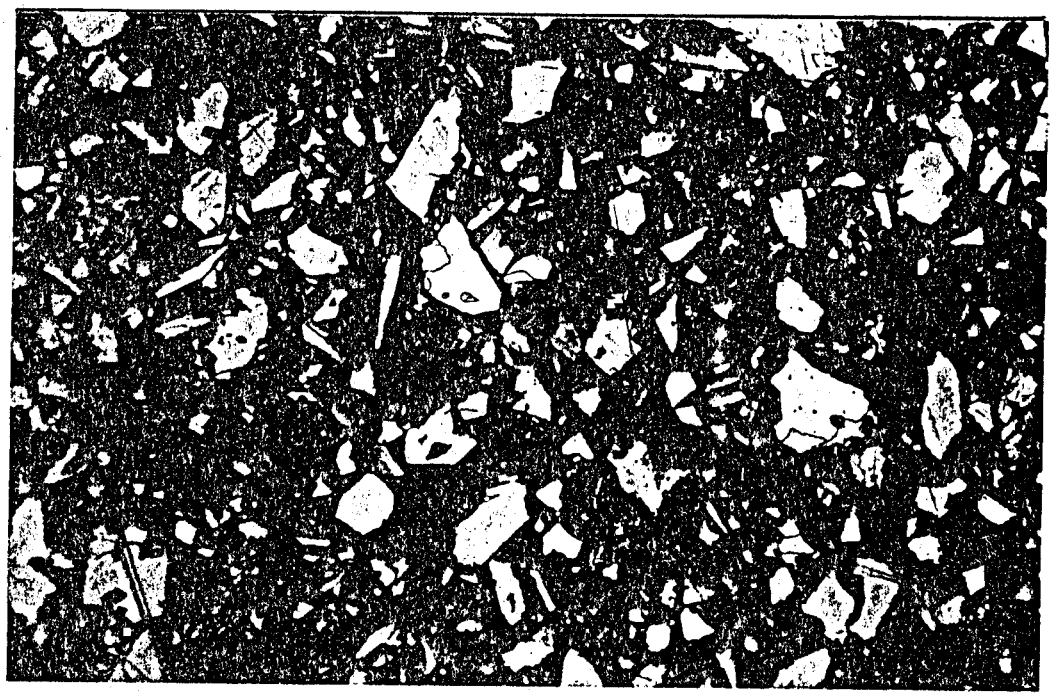


PHOTO 20 b : Echantillon du minerai au grossissement ∿ 1000

Remarque : la différence de teinte sur l'original en couleur entre la chalcopyrite, la pyrite et les autres sulfures de cuivre n'apparait pas nettement sur ces reproductions.

C. Montages expérimentaux et découlement des manipulations

Dans la première partie de l'étude concernant l'influence du potentiel sur la cinétique de lixiviation, le montage utilisé comprenait (figure 21) :

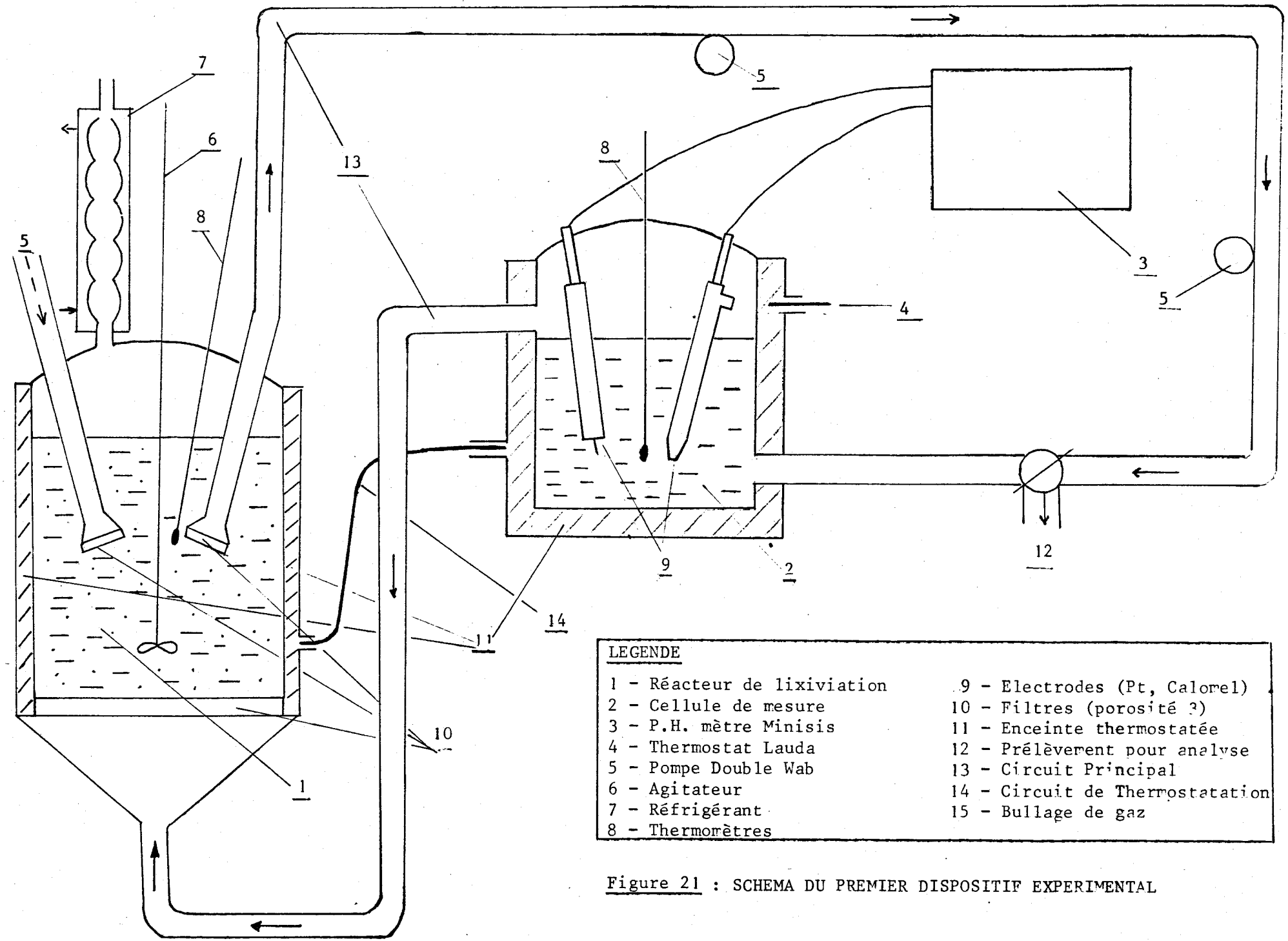
- un réacteur de lixiviation de capacité approximative 700ml, dans lequel une paroi filtrante dans la partie inférieure permet éventuellement de filtrer la solution résiduelle ou d'assurer une circulation avec l'extérieur (afin de mesurer le potentiel de la solution et de faire les prélèvements, le débit étant de quelques litres/h.). Dans la partie supérieure sont disposés les accessoires tels que réfrigérant, agitateur, thermomètre, bulleur de gaz ainsi qu'un filtre plongeant pour prélever la solution afin de la faire circuler hors du réacteur.

- une cellule où le potentiel est mesuré en continu à l'aide d'une électrode de platine et d'une électrode de référence à l'argenthal (qui n'est pas déteriorée et qui donne un potentiel relativement stable à température élevée) : elle est également munie d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'un bulleur de gaz. (Le réacteur et la cellule sont thermostatés à l'aide d'un ultra-thermostat à circulation extérieure).

- enfin un robinet à trois voies permettant d'effectuer des prélèvements de solution au cours de la réaction.

Le minerai ($\sim$ 5g) est introduit sous forme de pulpe et les prélèvements sont faits à des temps d'autant plus espacés que la réaction est avancée (environ dix prélèvements pendant cinq heures). Les manipulations ont été effectuées dans des conditions où le potentiel ne doit que peu varier : une quantité faible de minerai est donc introduite, alors que la solution initiale contient un grand excès d'ions cuivriques et cuivreux. Le bullage d'azote dans le réacteur et dans la cellule a pour but d'éviter l'oxydation de la solution par l'air; la principale réaction parasite susceptible de se produire est l'oxydation des ions cuivreux par l'air :

$$2Cu^{+} + 2H^{+} + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2Cu^{2+} + H_2O\ .$$



LEGENDE

1 - Réacteur de lixiviation
2 - Cellule de mesure
3 - P.H. mètre Minisis
4 - Thermostat Lauda
5 - Pompe Double Wab
6 - Agitateur
7 - Réfrigérant
8 - Thermomètres
9 - Electrodes (Pt, Calomel)
10 - Filtres (porosité 3)
11 - Enceinte thermostatée
12 - Prélèvement pour analyse
13 - Circuit Principal
14 - Circuit de Thermostatation
15 - Bullage de gaz

Figure 21 : SCHEMA DU PREMIER DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Elle est gênante dans la mesure où elle tend à élever le potentiel de la solution et également par le fait que, consommant des ions H^+, elle entraîne une élévation du pH et peut par suite causer la précipitation du fer sous forme de goethite FeO(OH) et de cuivre sous forme d'oxychlorure $Cu_2(OH)_3Cl$.

Toutefois, avec ce montage, certaines sources d'erreur sont apparues à côté d'incertitudes inhérentes aux phénomènes étudiés sur la température, le dosage par absorption atomique, ou dues à la variation de la composition minéralogique entre échantillons de minerai. Ces erreurs sont de deux types :

- celles conduisant à un taux de dissolution plus élevé que la réalité :

. les pertes d'eau par entraînement dans les réfrigérants et sur les parois intérieures des couvercles.

. le volume des échantillons de solution prélevés pour analyse (1-2ml)

- celles conduisant à un taux de dissolution plus faible que la réalité :

. les pertes de minerai, dues à une mauvaise dispersion ou à l'entraînement par des bulles de gaz, par dépôt sur le couvercle ou dans le réfrigérant.

Pour pallier à ces erreurs expérimentales et atteindre ainsi une meilleure précision expérimentale, un montage plus compact (fig 22) a été utilisé dans la seconde partie de l'étude (rôle de la granulométrie, de la température, ...). En effet la mesure de potentiel est effectuée au sein-même du réacteur de lixiviation (de capacité égale à un litre), l'électrode de référence est introduite dans un pont réfrigéré de façon à éviter que celle-ci ne soit polluée par le minerai ou déteriorée si la température de la solution est trop élevée. En ce qui concerne les sources d'erreur précédemment décrites, les solutions suivantes ont été trouvées :

- réduction des pertes d'eau par :

. l'utilisation d'un couvercle plat permettant de limiter les volumes morts.

. un bullage d'azote est effectué dans la solution avant la

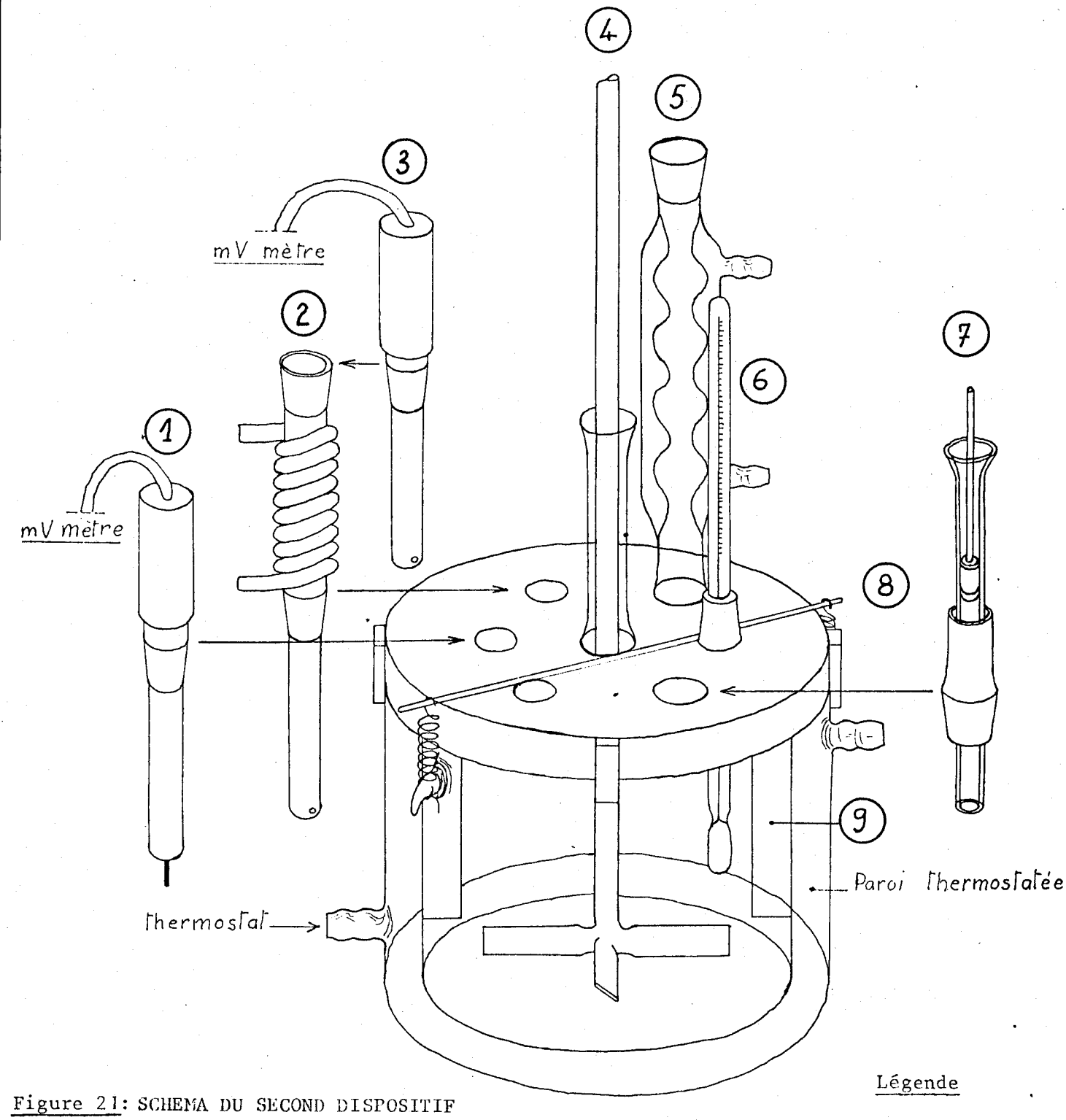


Figure 21: SCHEMA DU SECOND DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Légende

1 - Electrode de Pt
2 - Pont réfrigéré
3 - Electrode de calomel
4 - Agitateur
5 - Réfrigérant
6 - Thermomètre
7 - Système d'introduction du minerai
8 - Tige et ressorts de fixation du couvercle
9 - Baffles (4)

manipulation, mais pas durant celle-ci de façon à limiter les pertes d'eau par entraînement : le bullage s'avère beaucoup moins utile que dans la précédente manipulation, dans la mesure où il n'y a plus de circulation extérieure de liquide et, par suite, moins de risques d'introduction d'air.

- réduction du volume des échantillons prélevés : celui-ci (de l'ordre de 50 à 200µl) correspond à la quantité nécessaire au dosage par absorption atomique et est prélevé directement au sein de la solution à l'aide d'une micropipette, après une interruption momentanée de l'agitation de façon à éviter de prélever du minerai conjointement à la solution.

- les pertes de minerai sont également réduites grâce à un système permettant de l'introduire directement à l'état de poudre : il est mis dans un tube cylindrique, puis poussé jusqu'au sein de la solution à l'aide d'un piston.

Au cours de la manipulation, certaines mesures sont effectuées :

- le potentiel est mesuré en continu , de façon à s'assurer qu'il varie peu par rapport à la valeur initiale (dans le cas où les variations ne sont pas négligeables, une valeur moyenne du potentiel est prise) : L'électrode de référence utilisée est basée sur le système Ag/AgCl qui présente, selon BENOIT et DERANSART (116), l'intérêt d'être stable et constant jusqu'à des températures de l'ordre de 100°C.

- l'acidité a été fixée au cours des manipulations par addition de 0,1 mole d'acide chlorhydrique : le pH, mesuré en début et en fin de réaction, a généralement été trouvé proche de 0,8.

- la vitesse d'agitation dans le réacteur a été fixée à 600t/nm, qui est pratiquement la vitesse maximale susceptible d'être atteinte avec l'agitateur utilisé.

- la cinétique d'attaque du minerai est suivie en dosant le fer dans les échantillons prélevés. Le fer, qui est à l'état d'oxydation trois dans le réseau de la chalcopyrite, est réduit à l'état deux au contact des ions cuivreux présents en solution. Le dosage du fer pourrait être effectué par potentiométrie à l'aide d'une solution oxydante telle que Ce(IV), mais l'absorption atomique s'est avérée être une méthode plus rapide et plus précise.

Remarque :

Le fer été préféré au cuivre comme traceur, dans la mesure où le fer dissous provient uniquement de la chalcopyrite, la pyrite n'étant pas attaquée, alors que le cuivre provient à la fois de la chalcopyrite et d'autres sulfures qui.sont lixiviés en même temps que celle-ci.

D'autre part la précision est beaucoup grande pour le dosage du fer que pour celui du cuivre, dont une quantité généralement proche de 1 M/l est introduite initialement.

IV - MODELISATION DE LA CINETIQUE DE LIXIVIATION

A. Modèles proposés

Selon FORWARD et WARREN (8) deux étapes peuvent imposer la cinétique dans le cas de réactions hétérogènes, en dehors de celle du transport des espèces, qui est liée à la vitesse d'agitation :

- la réaction chimique, dont l'expression générale fait apparaître l'ordre ν_j par rapport aux concentrations C_j des diverses espèces

$$-\frac{dN}{dt} = k \prod_j C_j^{\nu_j}$$

Un cas particulier simple est celui où la vitesse n'est fonction que de la concentration C_M du minéral, celle de l'oxydant C restant sensiblement constante tout au long de l'expérience ;

$$-\frac{dN}{dt} = k\, C^{\nu}\, C_M^{\nu_M}$$

Ainsi lors de l'étude de la lixiviation du minerai du Burg par le chlore généré électrolytiquement (115), la concentration du chlore en solution a pu être supposée constante au cours de la manipulation. La courbe cinétique en est tracée figure 23 et il est apparu qu'un ordre un par rapport à la concentration du minerai correspond bien aux résultats observés.

Toutefois WARREN (19) et YU et col (11) en milieu sulfurique sous pression d'oxygène, ainsi que ERMILOV (51) en milieu chlorure ferrique, ont observé que la vitesse de la réaction était proportionnelle, non pas à la concentration de minerai, mais à la surface A de celui-ci en contact avec la solution :

$$-\frac{dN}{dt} = k\, C^{\nu}\, A$$

Ce modèle qui sera plus amplement explicité dans le paragraphe a, est généralement appelé "modèle de dissolution".

N.B. : Les relations utilisées dans le chapitre IV sont récapitulées à la fin de celui-ci (p 84)

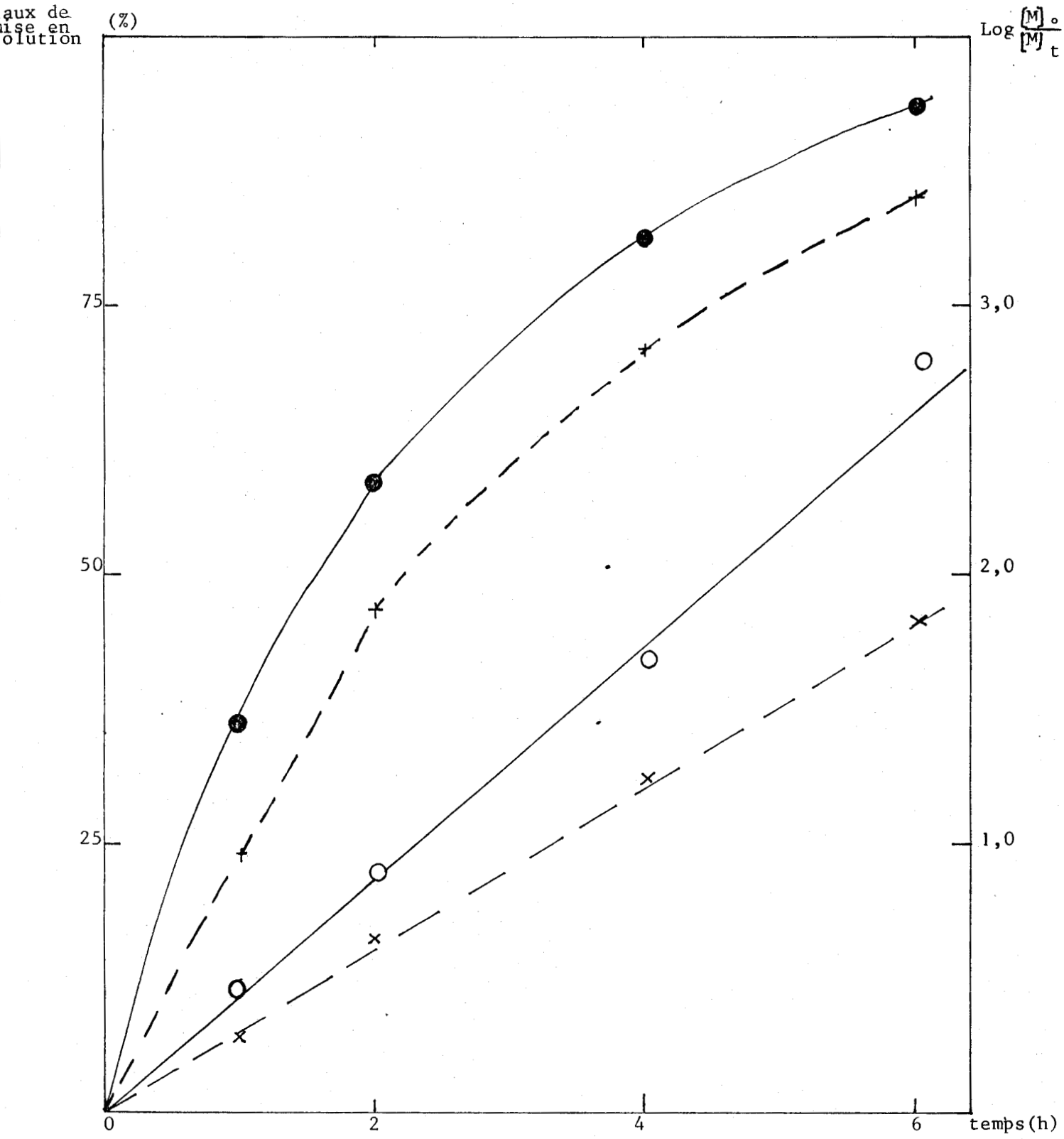


Figure 23 : Cinétique de mise en solution de Cu et Fe par électrooxydation : ordre un par rapport à la chalcopyrite (minerai de Burg)

{ ● o Cu
{ + X Fe

Conditions { solution de NaCl à 10g/l
intensité du courant utilisé 10A
température ∿ 50°C

$[M]_o$: concentration initiale de cuivre (ou de fer) contenu dans dans le minerai

$[M]_t$: concentration résiduelle au temps t " " " "

- la diffusion à travers une couche de produit insoluble formée au cours de la réaction à la surface du solide (soufre, oxydes, ou phase non stoechiométrique (68),...); la cinétique d'attaque décroît alors avec le temps. Diverses hypothèses ont été proposées dans le cadre de ce modèle d'attaque : elle seront décrites dans le paragraphe b.

a) Modèle de dissolution (fig. 24)

Dans le cadre d'un tel modèle, il est nécessaire de faire une hypothèse sur la forme des grains : ils ont été assimilés à des particules sphériques. L'expression précédemment proposée pour le modèle est équivalente, à un terme multiplicatif constant près, intégré dans la constante k, à la suivante :

$$-\frac{dN}{dt} = k\,A\,C^{\nu}$$

d'où $-4\pi r_1^2\,dr_1 = K\,4\pi r_1^2\,C\,dt$ avec ρ, la masse volumique du minéral et r_1, le rayon de la partie du grain non attaqué au temps t.

$$\int_{r_o}^{r_1} dr_1 = \frac{kC^{\nu}}{\rho}\int_0^t dt \longrightarrow r_o - r_1 = \frac{kC^{\nu}}{\rho}t$$

Or le taux de dissolution α peut être exprimé en fonction de W_o et W

$$\alpha = \frac{W_o - W}{W_o} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_o^3 - \frac{4}{3}\pi r_1^3}{\frac{4}{3}\pi r_o^3}$$

$$= 1 - \frac{r_1^3}{r_o^3}$$

d'où, $r_1 = r_o\,(1-\alpha)^{1/3}$

L'expression générale de ce modèle de dissolution est, par suite, la suivante :

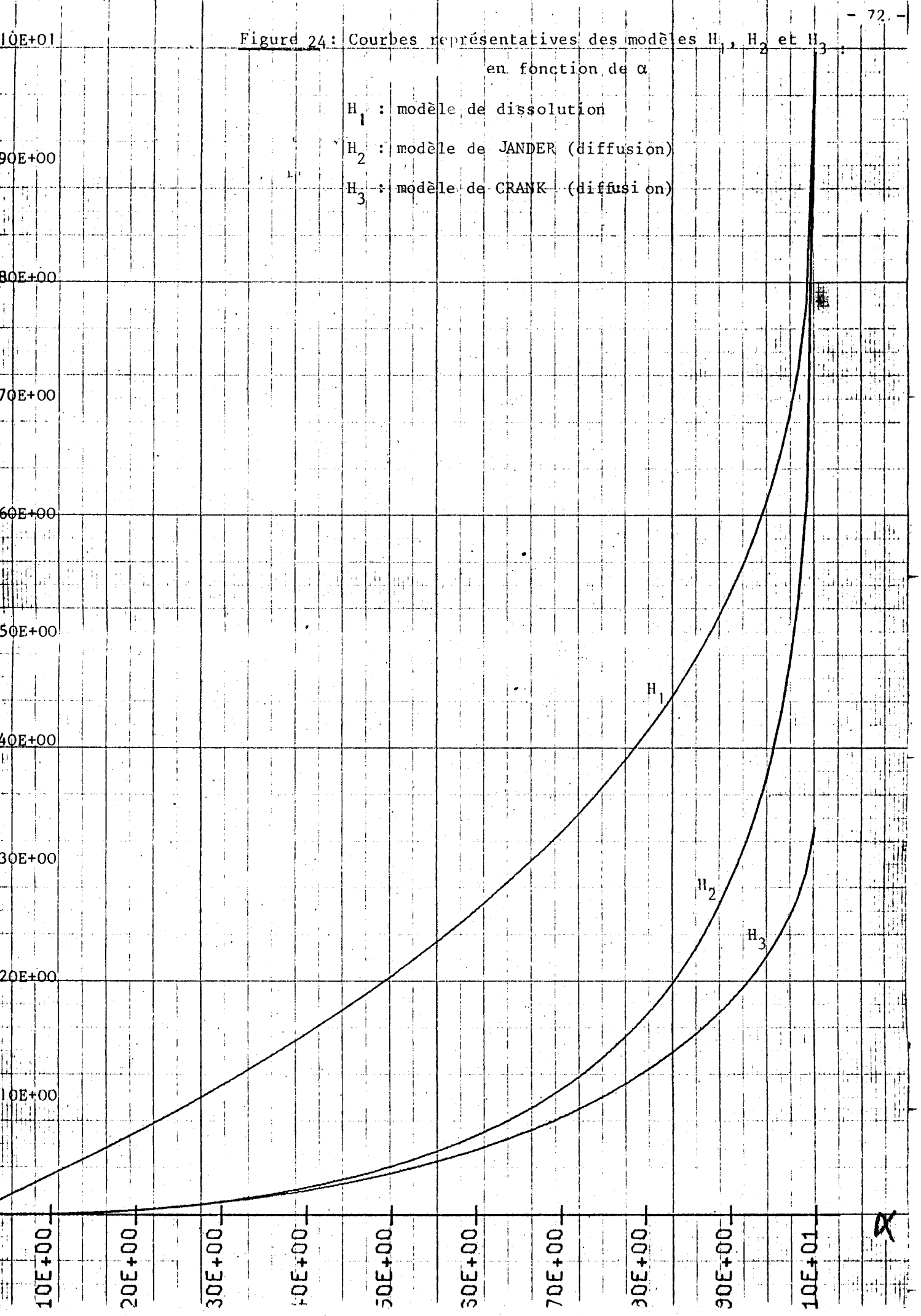
$$\boxed{1 - (1-\alpha)^{1/3} = \frac{k\,C^{\nu}}{r_o\rho}t}$$

Figure 24 : Courbes représentatives des modèles H_1, H_2 et H_3 en fonction de α

H_1 : modèle de dissolution

H_2 : modèle de JANDER (diffusion)

H_3 : modèle de CRANK (diffusion)



b) Modèles de diffusion (Fig. 24 et 24 bis)

Dans le cas où, au cours de la réaction, un produit non poreux se dépose à la surface du grain de minéral non attaqué, la résistance de la couche liquide de diffusion peut être négligée devant celle de la couche du produit solide déposé. Diverses hypothèses ont été proposées pour décrire ce type de réaction : elles ont été appliquées aux processus hydrométallurgiques par WADSWORTH (117) et HABASHI (118). Dans le cas présent, le produit non-poreux qui se dépose sur les grains de minerai peut être du soufre élémentaire et l'hypothèse faite est que l'on est en régime de diffusion stationnaire.

α) Modèle simple de JANDER : cas des surfaces planes

En début de réaction, l'attaque d'un grain sphérique et celle d'une surface plane peuvent être assimilées. Dans ce dernier cas, le flux de diffusion J des espèces oxydantes s'exprime, selon la loi de Fick, en fonction du coefficient de diffusion des espèces oxydantes D, de la surface du minéral en contact avec la solution A et du gradient de concentration $\frac{C - Ci}{y}$, où Ci est la concentration de l'oxydant à l'interface minéral- solide formé et y, l'épaisseur de la couche du solide déposé :

$$J = - DA \frac{C-Ci}{y}$$

Or ce flux est proportionnel à la variation du nombre de moles N du minéral non attaqué au temps t, où s est le coefficient stoechiométrique de la réaction:

$$J = s \frac{dN}{dt} = s A \frac{dy}{dt}$$

En égalant les deux pression de J et, après intégration, l'expression suivante est obtenue $\frac{y^2}{2} = \frac{D}{s} (C-Ci) t$

Or, pour un grain sphérique, y représente la différence $(r_o - r_1)$ et, comme dans le cas du modèle de dissolution, une fonction de α peut-être mise sous la forme d'une fonction linéaire du temps :

$$\boxed{\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = \frac{2D}{s\, r_o^2} (C-Ci)\, t}$$

Ce modèle peut correspondre à la phase initiale d'attaque du grain, mais a été en fait mis au point pour la lixiviation de surfaces planes.

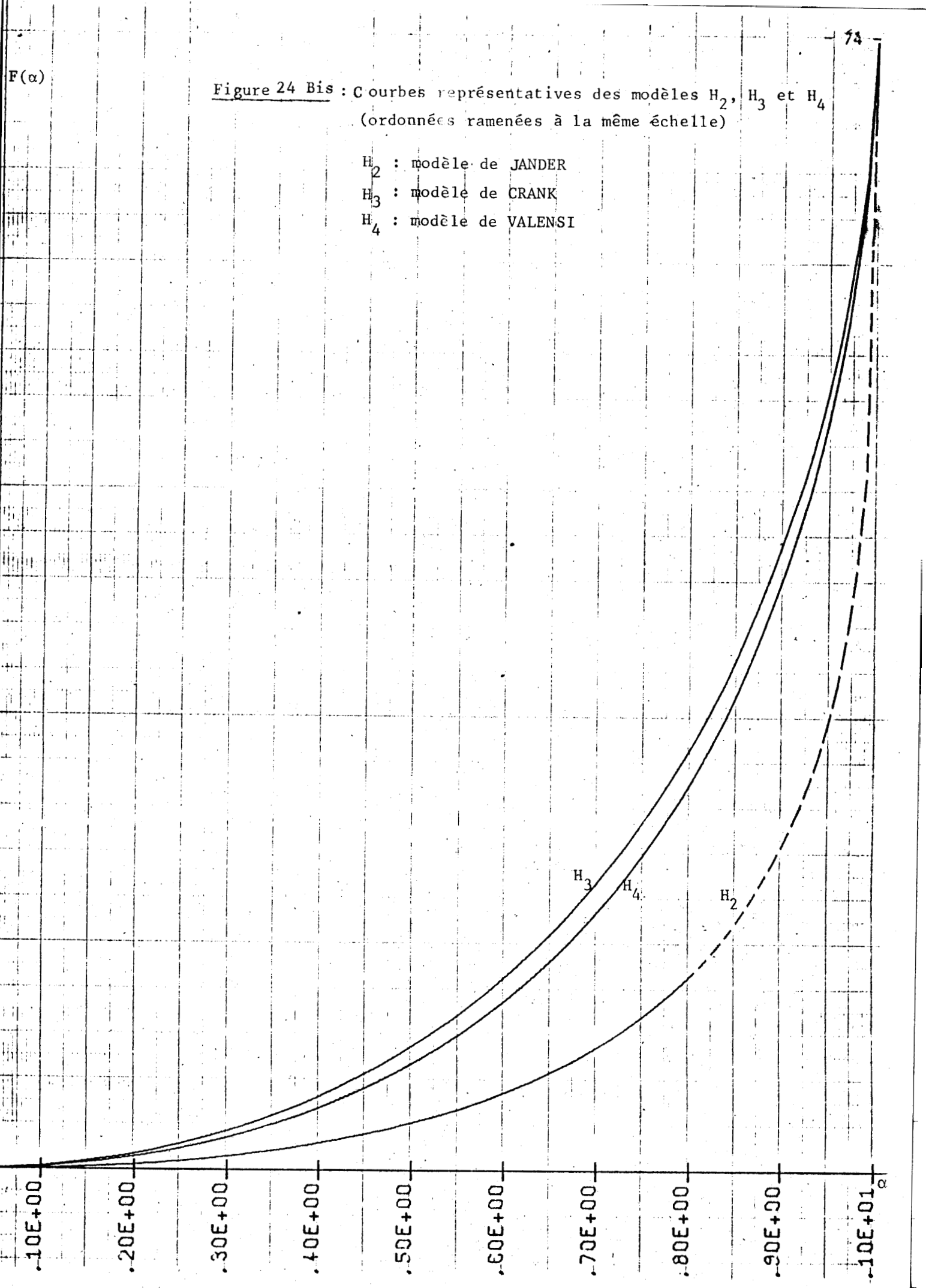


Figure 24 Bis : Courbes représentatives des modèles H_2, H_3 et H_4 (ordonnées ramenées à la même échelle)

H_2 : modèle de JANDER

H_3 : modèle de CRANK

H_4 : modèle de VALENSI

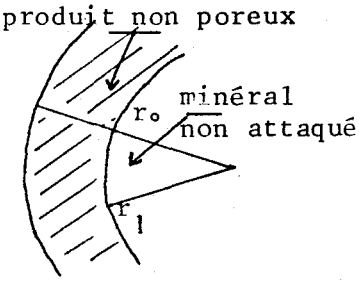
Ainsi, DUTRIZAC et col. (15) ont observé que ce modèle s'appliquait dans le cas de l'attaque de disques de chalcopyrite en milieu sulfate ferrique. Dans ces conditions, l'épaisseur y est en effet directement proportionnelle à la masse de minerai attaqué ($W_o - W$) et donc $-\frac{dW}{dt} = \frac{k}{W_o - W}$

soit en intégrant : $(W_o - W)^2 = 2k\,t + Cste$

La masse de minerai dissoute est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de réaction.

β) Modèle de CRANK

Les hypothèses faites dans ce cas sont que le volume du grain ainsi que la concentration de l'oxydant en solution restent constants au cours de l'attaque. La loi de Fick s'écrit pour une particule sphérique :



$$J = -AD\frac{dC}{dr} = -4\pi r^2 D\frac{dC}{dr}$$

$$\int_{Ci}^{C} dC = -\int_{r_o}^{r_1} \frac{J}{4\pi r^2}\,dr$$

d'où $C - C_i = \frac{J}{4\pi D}\,\frac{r_o - r_1}{-r_o r_1}$ ou $J = -4\pi D\left(\frac{r_o r_1}{r_o - r_1}\right)(C - C_i)$

Comme précédemment, α peut s'exprimer en fonction de r_o et r_1 :

$$1 - \alpha = \left(\frac{r_1}{r_o}\right)^3 \quad \text{soit } r_1 = r_o(1 - \alpha)^{1/3}$$

Or le flux de diffusion J est encore égal à :

$$s\frac{dN}{dt} = s\,\frac{4\pi\rho r_1^2 dr}{M dt}$$

et, en égalant les deux expressions de J, l'on obtient :

$$J = -4\pi D\left(\frac{r_o r_1}{r_o - r_1}\right)(C - C_i) = s4\pi\frac{\rho r_1^2}{M}\,\frac{dr_1}{dt}$$

soit : $$-\frac{MD}{s\rho}(C - C_i)dt = \frac{r_1(r_o - r_1)}{r_o}\,dr_1$$

en intégrant cette expression entre les temps 0 et t :

$$-\frac{MD(C - C_i)}{s\rho}\int_0^t dt = \int_{r_o}^{r_1}\left(r_1 - \frac{r_1^2}{r_o}\right) dr_1$$

$$-\frac{MD(C - C_i)}{s\rho}\, t = \left(\frac{r_1^2}{2} - \frac{r_o^2}{2}\right) - \left(\frac{r_1^3}{3r_o} - \frac{r_o^2}{3}\right)$$

$$= \frac{r_1^2}{2} - \frac{r_o^2}{6} - \frac{r_1^2}{3r_o}$$

En remplaçant r_1 par son expression en fonction de r_o et α, l'expression suivante est obtenue :

$$-\frac{MD(C - C_i)}{s\rho}\, t = \frac{r_o^2}{2}\left[(1 - \alpha)^{2/3} - \frac{1}{3} - \frac{2}{3}(1 - \alpha)\right]$$

soit $$\boxed{\frac{2MD(C - C_i)}{r_o^2\, s\rho} = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}}$$

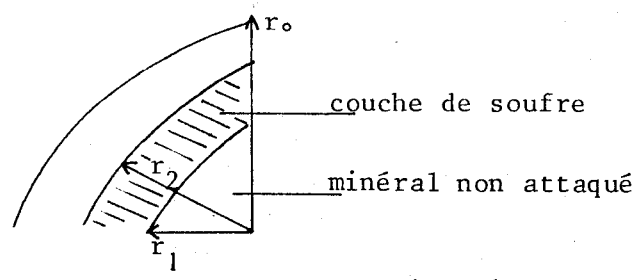
γ) Modèle de VALENSI

Ce modèle est plus élaboré que le précédent dans la mesure où il prend en compte la variation de volume du grain de minerai.

Par suite, il est nécessaire de définir Z, rapport du volume molaire de produit formé V' à celui du minéral V, compte-tenu de la stoechiométrie de la réaction s' (I $\longrightarrow$ s'F), où I est le minéral initial et F le produit final.

$$Z = s'\,\frac{V'}{V} = s'\,\frac{\frac{M'}{\rho'}}{\frac{M}{\rho}}$$

M : masse molaire du minéral
ρ : masse volumique du "
M': masse molaire du produit formé
ρ': masse volumique du " "



(Si l'on fait l'hypothèse que, pour la chalcopyrite, il se forme une couche de soufre rhomboédrique (ρ' = 2,07) , Z = 0,71)

En intégrant la loi de Fick entre r_1 (rayon du minéral non attaqué) et r_2 (rayon du minéral recouvert de soufre)

$$\int_{C_i}^{C} dC = - \frac{J}{4\pi D} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2}$$

$$\text{soit } J = - 4\pi D \left(\frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}\right) (C - C_i)$$

Comme dans les cas précédents, J peut être exprimé en fonction de $\frac{dN}{dt}$:

$$J = s \frac{dN}{dt}$$

et alors

$$- \frac{MD}{s} (C - C_i)\, dt = \left(r_1 - \frac{r_1^2}{r_2}\right) dt$$

Le nombre de moles du minéral attaqué est égal à celui du produit formé :

$$s' \frac{\left(\frac{4}{3}\pi r_o^3 - \frac{4}{3}\pi r_1^3\right)\rho}{M} = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi r_2^3 - \frac{4}{3}\pi r_1^3\right)\rho'}{M'}$$

$$s' \frac{\rho M'}{\rho' M} = \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_o^3 - r_1^3}$$

Or le premier terme représente Z.

$$\text{Donc } Z = \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_o^3 - r_1^3} \qquad \text{et } r_2 = \left(r_1^3 (1 - Z) + Z r_o^3\right)^{1/3}$$

En remplaçant r_2 par son expression dans J :

$$- \frac{MD}{s\rho} (C - C_i)\, dt = \left(r_1 - \frac{r_1^2}{\left[Z r_o^3 + r_1^3 (1 - Z)\right]^{1/3}}\right) dr_1$$

En intégrant entre les temps 0 et t :

$$-\frac{MD}{s\rho}(C - C_i)t = \int_{r_o}^{r_1} \left(r_1 - \frac{r_1^2}{\left[Zr_o^3 + r_1^3(1 - Z)\right]^{1/3}}\right) dr_1$$

$$= \frac{r_1^2 - r_o^2}{2} - \int_{r_o^3}^{Zr_o^3 + r_1^3(1-Z)} \frac{du}{3(1 - Z)u^{1/3}}$$

$$= \frac{r_1^2 - r_o^2}{2} - \frac{1}{2(1 - Z)}\left[Zr_o^3 + r_1^3(1 - Z)\right]^{2/3} + \frac{r_o^2}{2(1 - Z)}$$

$$-2(1 - Z)\frac{MD}{s\rho}(C - C_i)t = r_1^2(1 - Z) + Zr_o^2 - \left[Zr_o^3 + r_1^3(1 - Z)\right]^{2/3}$$

Or r_1 s'exprime en fonction de r_o : $r_1 = r_o(1 - \alpha)^{1/3}$

$$Zr_o^2 + 2(1 - Z)\frac{MD}{s\rho}(C - C_i)t = r_o^2\left[Z + (1 - Z)(1 - \alpha)\right]^{2/3} - (1 - Z)r_o^2(1 - \alpha)^{2/3}$$

En divisant par r_o^2 :

$$\boxed{Z + 2(1 - Z)\frac{MD}{s\rho r_o^2}(C - C_i)t = \left[1 + \alpha(Z - 1)\right]^{2/3} + (Z - 1)(1 - \alpha)^{2/3}}$$

Remarques : - Le modèle de CRANK est en fait un cas particulier du modèle plus général qu'est celui de VALENSI , celui où Z est égal à un.

- CONDE (52) a montré que, en milieu ferrique, que ce soit chlorure ou sulfate, ce modèle représente bien les résultats expérimentaux (avec Z = 0,71)

B. Modèles particuliers

Dans certains cas, il est apparu que la cinétique était en fait limitée à la fois par une réaction de surface ou de dissolution et par la diffusion à travers une couche solide.

- Dans une solution de pH 1,25 en présence d'oxygène, après une première étape de courte durée, dont la valeur de l'énergie d'activation fait penser à une réaction limitée par la diffusion en solution , BAUR et col (69) proposent une cinétique limitée à la fois par des phénomènes de surface et de diffusion en phase solide :

$$\frac{\Delta n}{k_d} + \frac{\Delta n}{k_1} = (t - t_o)$$

Δn	quantité de cuivre dissoute autemps t
t_o	temps marquant le début de la deuxième étape
k_d, k_1	constantes cinétiques de diffusion et de réaction de surface

Par contre, pour le bichromate, l'eau oxygénée et le sulfate ferrique, la cinétique n'est limitée que par la diffusion de l'oxydant.

- MADSEN et col (119) ont proposé, dans le cas de la lixiviation in situ un "modèle de zone de réaction" dont l'équation cinétique est une combinaison linéaire de celles de diffusion et de dissolution :

$$\left[1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}\right] + \frac{\beta'}{Gr_o}\left[1 - (1 - \alpha)^{2/3}\right] = \frac{\gamma' t}{Gr^2}$$

β', G, γ' sont des termes que les auteurs calculent à partir du coefficient de diffusion du réactif dans la particule de minéral, du coefficient stoechiométrique de la réaction, d'un facteur lié à la porosité du milieuet de diverses autres constantes.

C. Comparaison des divers modèles : limitation de la cinétique par une couche de soufre à température supérieure à 85°C.

D'après les expressions littérales de chacun des modèles, quelques remarques peuvent être faites :

- dans tous les cas, il est possible d'établir une relation linéaire entre une fonction Y de α et le temps : $Y(\alpha) = kt$ (k : pseudo-constante cinétique de la réaction)

- la pseudo- constante cinétique est dans le cas du modèle de dissolution inversement proportionnelle à la granulométrie initiale des grains r_o, alors que, pour ceux de diffusion, elle l'est au carré de r_o

- l'allure des courbes représentatives des divers modèles (figure 24 et 24 bis) indique que le modèle de dissolution semble assez facile à différencier de ceux de diffusion : ainsi, alors que pour ces derniers, la pente à l'origine est nulle (ce qui traduit une vitesse initiale infinie), elle est égale à 1/3 pour le modèle de dissolution ; pour les divers modèles, la vitesse en fin de réaction tend à devenir nulle.

Afin de connaitre le modèle qui convenait le mieux par rapport aux résultats expérimentaux observés, un programme a été mis au point (annexe 1). L'équation de la droite représentant le mieux les résultats observés dans le cadre de chacun des modèles est obtenu à l'aide d'une méthode des moindres carrés ; l'écart-type sur les y est également ainsi obtenu. Le test utilisé consiste à comparer pour chacun des modèles le rapport :

$$S_{test} = \frac{n \quad S_o}{\sum_{i=1}^{n} Y_i}$$

n : nombre de points
(S_o) : écart-type sur les Y
Y_i : valeur de la fonction $Y(\alpha)$ au point i

La comparaison entre les divers modèles a été effectuée sur la base d'une dizaine d'expériences pour les températures supérieures à 85°C et d'un nombre plus restreint de manipulations pour les températures inférieures. Pour chacune d'elles, la valeur de S_{test} ainsi que le temps correspondant à une ordonnée nulle (intersection de la droite représentative avec l'axe des abscisses) ont été calculés (tableau 4).

Il ressort des résultats observés que :

- Pour les températures supérieures à 85°C, les résultats sont très proches pour les divers modèles de diffusion, alors que celui de

Expérience	Nombres de points	Modèle H_1		Modèle H_2		Modèle H_3		Modèle H_4	
		S_{test}	temps ou y=0 (mn)	S_{test}	temps où y=0 (mn)	S_{test}	temps où y=o (mn)	S_{test}	temps où y=0 (mn)
Températures supérieures à 85°C									
n°1	5	0,223	-63,9	0,148	-9,1	0,159	-13,2	0,154	-11,4
n°2	7	0,176	-89,6	0,104	+0,8	0,133	+6,2	0,122	+ 3,1
n°3	9	0,107	-25,5	0,117	+11,8	0,080	+9,1	0,045	+10,3
n°4	10	0,151	-83,1	0,028	+ 2,6	0,076	-7,9	0,059	- 3,8
n°5	6	0,045	-39,6	0,071	+0,65	0,066	-0,1	0,069	+ 0,3
n°6	9	0,128	-46,3	0,092	+15,7	0,049	+10,8	0,065	+13,0
n°7	7	0,183	-35,2	0,036	+ 6,1	0,066	+3,0	0,052	+ 4,4
n°8	7	0,357	-43,6	0,262	-11,1	0,285	-13,5	0,276	-12,4
n°9	7	0,296	-60,1	0,297	-17,3	0,306	-20,0	0,302	-18,7
n°10	8	0,164	-49,4	0,148	-13,6	0,151	+11,1	0,149	+12,3
moyenne		0,183± 0,091	-47,6±25,4	0,130± 0,089	+1,37±11,07	0,137± 0,092	-1,45±11,39	0,134± 0,089	-0,29±11,07
températures inférieures à 85°C									
n°11	7	0,098	-205,0	0,169	-52,3	0,169	-53,4	0,169	-52,5
n°12	8	0,049	- 67,4	0,112	+14,5	0,108	+13,6	0,110	+14,1
n°13	5	0,020	-115,9	0,051	+ 5,2	0,046	- 0,2	0,048	+ 2,5
n°14	10	0,107	-56,3	0,113	+ 8,7	0,107	+ 5,5	0,118	+ 7,0
moyenne		0,0685± 0,041	-111,1±67,7	0,116± 0,49	-5,97±31,1	0,107± 0,050	-8,62±30,38	0,111± 0,050	-7,22±30,56

TABLEAU 4

Comparaison des divers modèles

dissolution donne une valeur moyenne de S_{test} plus élevée.

- pour les températures inférieures à 85°C, la valeur moyenne de S_{test} est, par contre, plus faible pour le modèle de dissolution que pour ceux de diffusion.

Toutefois, ce dernier résultat est tempéré par la valeur élevée des temps correspondant à une ordonnée nulle dans le cas du modèle de dissolution : une conclusion claire ne peut donc être tirée pour ce domaine de température. Par contre, pour les températures supérieures à 85°C, les valeurs moyennes de S_{test} sont donc plus faibles pour les modèles de diffusion , et de plus, les temps correspondant à une ordonnée nulle sont dans tous les cas nettement inférieurs à zéro pour le modèle de dissolution, alors que ceux de diffusion donnent des temps très proches de zéro ; cela prouve que la droite correspondant au modèle de dissolution est fort éloignéedes points expérimentaux de début de réaction : ceux-ci sont en effet "sous-estimés" dans la mesure où l'écart-type tient compte des écarts absolus et non relatifs par rapport à la droite représentative. La figure 25, qui représente les résultats de l'expérience 2, proche de la moyenne des résultats observés, le démontre clairement.

En conclusion, il est possible d'affirmer que les modèles de diffusion conviennent mieux pour les résultats observés que celui de dissolution pour les températures supérieures à 85°C ; par contre, concernant la différenciation entre modèles de diffusion, elle s'avère beaucoup plus délicate, dans la mesure où il aurait fallu observer des cinétiques allant jusqu'à des taux d'extraction supérieurs à 90% et avec une meilleure précision sur les mesures pour pouvoir conclure. D'autre part, au sujet de la concentration Ci à l'interface minéral-phase non poreuse formée qui apparaît dans les expressions des divers modèles de diffusion, il faut remarquer qu'elle semble très délicate à déterminer.

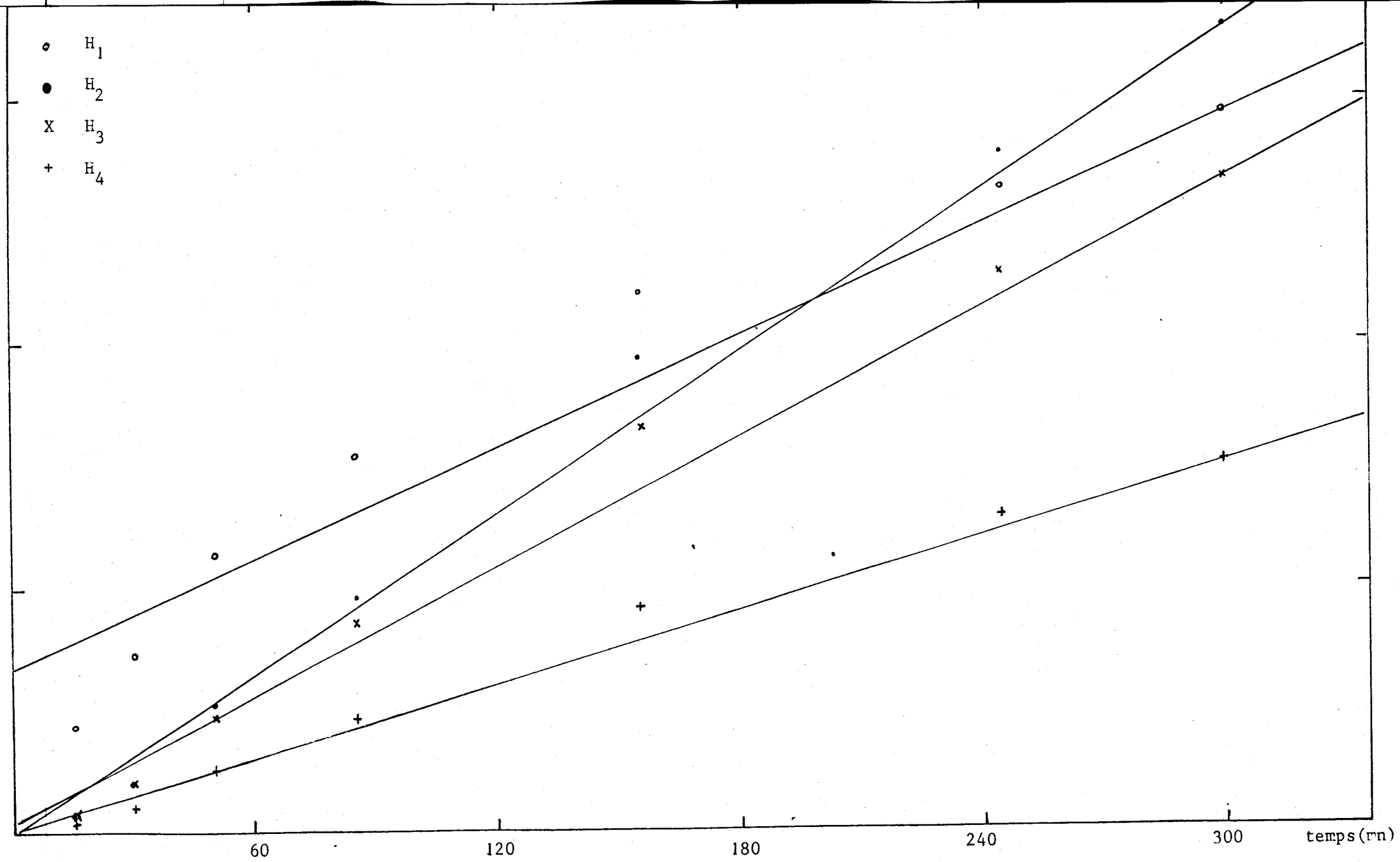


FIGURE 25 : Droites représentatives des divers modèles - Manipulation à 95°C, $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ = 2,5 Na Cl = 4 M/1

Notations utilisées dans le chapitre IV

A surface d'un grain de minéral ($= 4\pi r^2$ dans le cas de grain sphériques)

C concentration de l'oxydant en solution

C_i concentration de l'oxydant l'interface minéral-solide non poreux

C_j concentration de l'espèce j

C_M concentration du minéral

D constante de diffusion des espèces oxydantes à travers la couche de produit formé

J flux de diffusion des espèces oxydantes à travers la couche de produit formé

k constante cinétique de la réaction

M masse molaire du minéral

M' masse molaire du produit formé

n nombre de points expérimentaux

N nombre de moles du minéral non at- attaqué à l'instant t

r_o rayon initial du grain de minéral

r_1 rayon de la partie du grain non attaqué à l'instant t

r_2 rayon du grain recouvert du pro - duit formé au cours de la réaction

s coefficient stoechiométrique de la réaction (minéral + s oxy- dant $\longrightarrow$ produits)

s' coefficient stoechiométrique de la réaction (minéral + oxydant $\longrightarrow$ s' produit déposé)

s_o écart-type sur les Y_i

V volume molaire du minéral

V' volume molaire du produit formé

W_o masse initiale du minéral ($=\frac{4}{3}\pi\rho r_o^3$ pur des grains sphérique

W masse du minéral à l'instant t ($=\frac{4}{3}\pi\rho r_1^3$ pur des grains sphérique

y épaisseur de la couche de produit formé

Y_i valeur de la fonction $Y(\alpha)$ au point i

α taux de dissolution du minéral

ν ordre par rapport à l'oxydant

ν_j ordre par rapport à l'espèce j

ρ masse volumique du minéral

ρ' masse volumique du produit formé

$\left\{\begin{matrix} G \\ \beta' \\ \rho' \end{matrix}\right.$ paramètres du modèle de zone de réaction (lixiviation in situ)

V - MECANISME ELECTROCHIMIQUE DE LA REACTION

Précédemment, les valeurs du potentiel de repos de divers sulfures ont été rapportées (tableau 2): elles avaient été mesurées dans des solutions électrolytiques, où les minerais n'étaient pas attaqués. Par contre, JONES(56) a mesuré le potentiel mixte de la chalcopyrite en divers milieux ($Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $CuCl_2$), dans lesquels elle est lixiviée : ce potentiel est différent de celui de repos, dans la mesure où un courant de corrosion du minéral apparaît. Dans ce domaine de la modèlisation électrochimique des réactions de lixiviation, il faut souligner l'intérêt des résultats obtenus par NICOL et Col (120), qui sont parvenus à corréler la cinétique de dissolution du dioxyde d'uranium UO_2 avec les propriétés électrochimiques des divers oxydants utilisés ; mais, dans ce cas, il n'y a pas de problème diffusion à travers une couche de produit formé au cours de la réaction comme dans le présent travail. L'étude des courbes intensité-potentiel de la réaction d'oxydation de la chalcopyrite et de réduction de l'oxydant s'avère donc fondamentale (Fig. 26) pour la compréhension des mécanismes mis en jeu.

A. Courbes intensité-potentiel de réactions mises en jeu et courant de corrosion

Il n'a pas été possible de tracer la courbe intensité-potentiel de la chalcopyrite, dans la mesure où ce type d'expérience est très délicat à mettre en oeuvre et où le laboratoire n'a pas acquis le savoir-faire nécessaire dans ce domaine. Seule, la courbe i-E du couple Cu(II)/Cu(I) a été tracée à diverses valeurs du rapport $\frac{CuCl_2}{CuCl}$ et concentrations en chlorure sur électrode de platine : le montage utilisé est décrit à la figure 27 . Les résultats ne devraient pas être bien différents sur électrode de chalcopyrite de ceux sur électrode de platine.

La source de courant est un potentiostat Tacussel PRT 10-20, transformé en source de courant régulé par l'introduction dans le circuit d'une résistance de 10 Ω . Le montage est à trois électrodes ; l'électro de référence est une électrode coudée dont la nature de la solution de

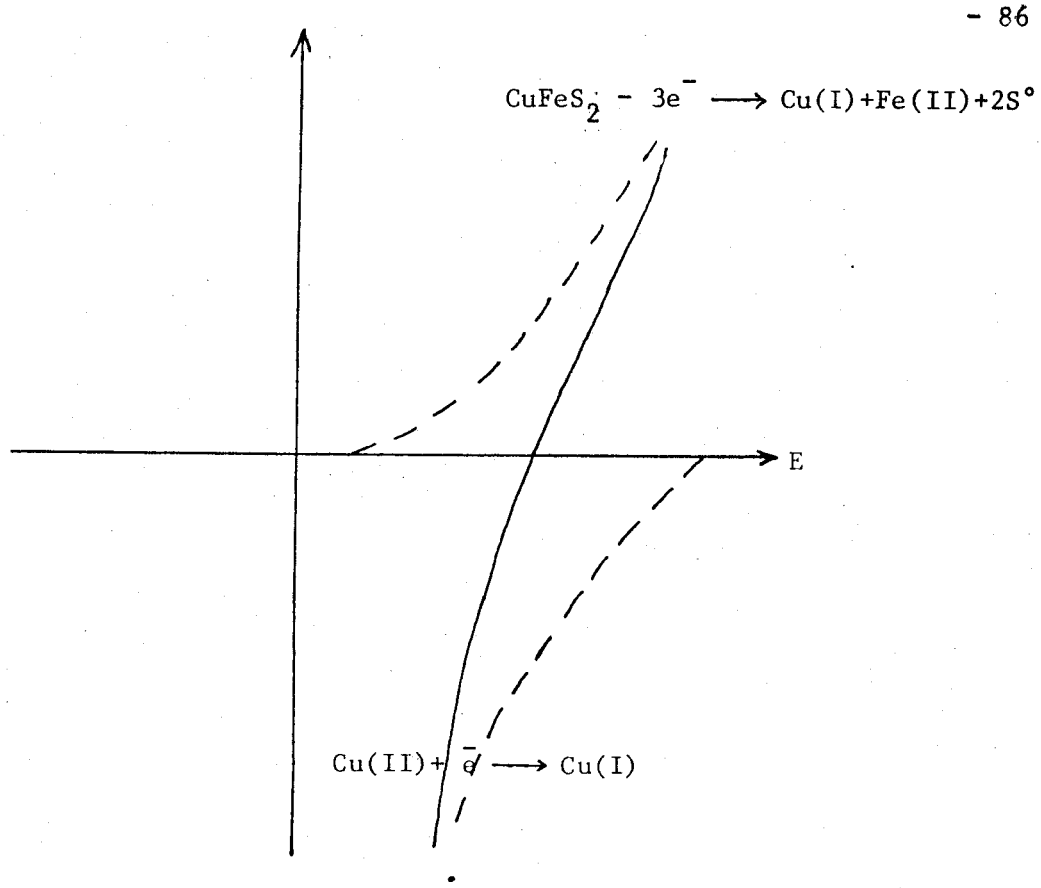


FIGURE 26 : Allure supposée des courbes intensité-potentiel de la chalcopyrite et de Cu(II)/Cu(I)

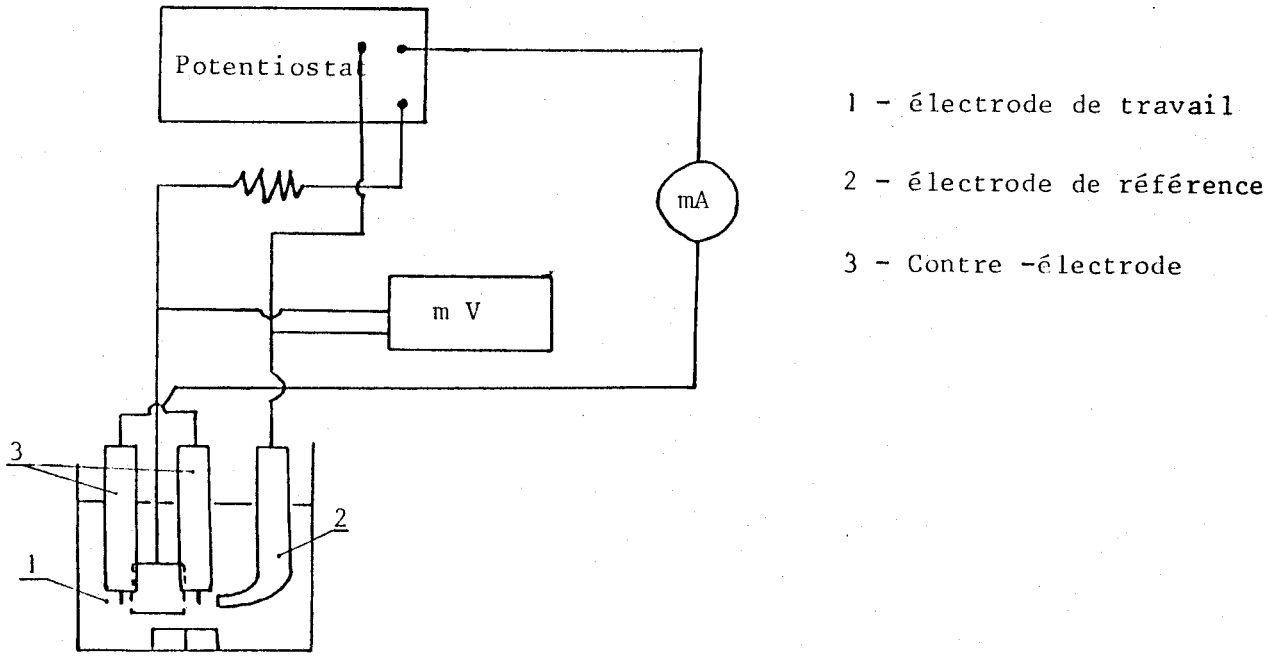


FIGURE 27 : Montage potentiostatique utilisé pour le tracé des courbes i-E du couple Cu(II)/Cu(I)

remplissage est la plus proche possible de celle du milieu étudié (4M NaCl) ; enfin la contre-électrode est constituée de deux électrodes à fil de platine situées de part et d'autre de celle de travail (de façon à ce que la réduction des ions cuivriques s'opère sur les deux face de l'électrode de travail).

Les résultats obtenus font apparaître que les courbes E = f(i) ont des pentes relativement proches pour des rapports $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ et des teneurs en chlorures variables dans le domaine $0 < i < 10$ mA/cm^2 (figures 28 et 28 bis)

D'autre part, les résultats expérimentaux de lixiviation obtenus au cours de ce travail indiquent que l'intensité du courant correspond à l'échange d'électrons durant la lixiviation, est au maximum de 3,6 mA/cm^2, comme le prouve le raisonnement suivant :

A 104°C, 5g de minerai de granulométrie 45-56 µ (moyenne 50,5µ) ont été dissous à 60 % en 30 mn - Connaissant la granulométrie moyenne (g.m.) et la masse volumique du minerai, il est facile de déduire la surface globale des grains.

$$S = \frac{5}{\rho \ \frac{4}{3} \pi . (g.m.)^3} \ 4 \pi (g.m.)^2 = \frac{3.5}{\rho . g.m.} \simeq 730 cm^2$$

Or en 30 mn, $\frac{5.0,6}{M}$ moles de chalcopyrite ont été dissous (M : masse molaire de la chalcopyrite)

Dans la réaction de lixiviation, trois électrons sont nécessaires et l'intensité correspondante est donc égale à :

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{3 \ . \ 5 \ . \ 0,6 \ . \ 96500}{183,5 \ . \ 1800} \simeq 2,63 \text{ A}$$

Par suite, l'intensité par unité de surface est égale à :

$$i = \frac{2,63 \ . \ 1000}{730} = 3,6 \text{ mA/cm}^2$$

Or cette intensité est l'intensité maximale que l'on puisse observer, étant donné que le calcul a été effectué dans les conditions de

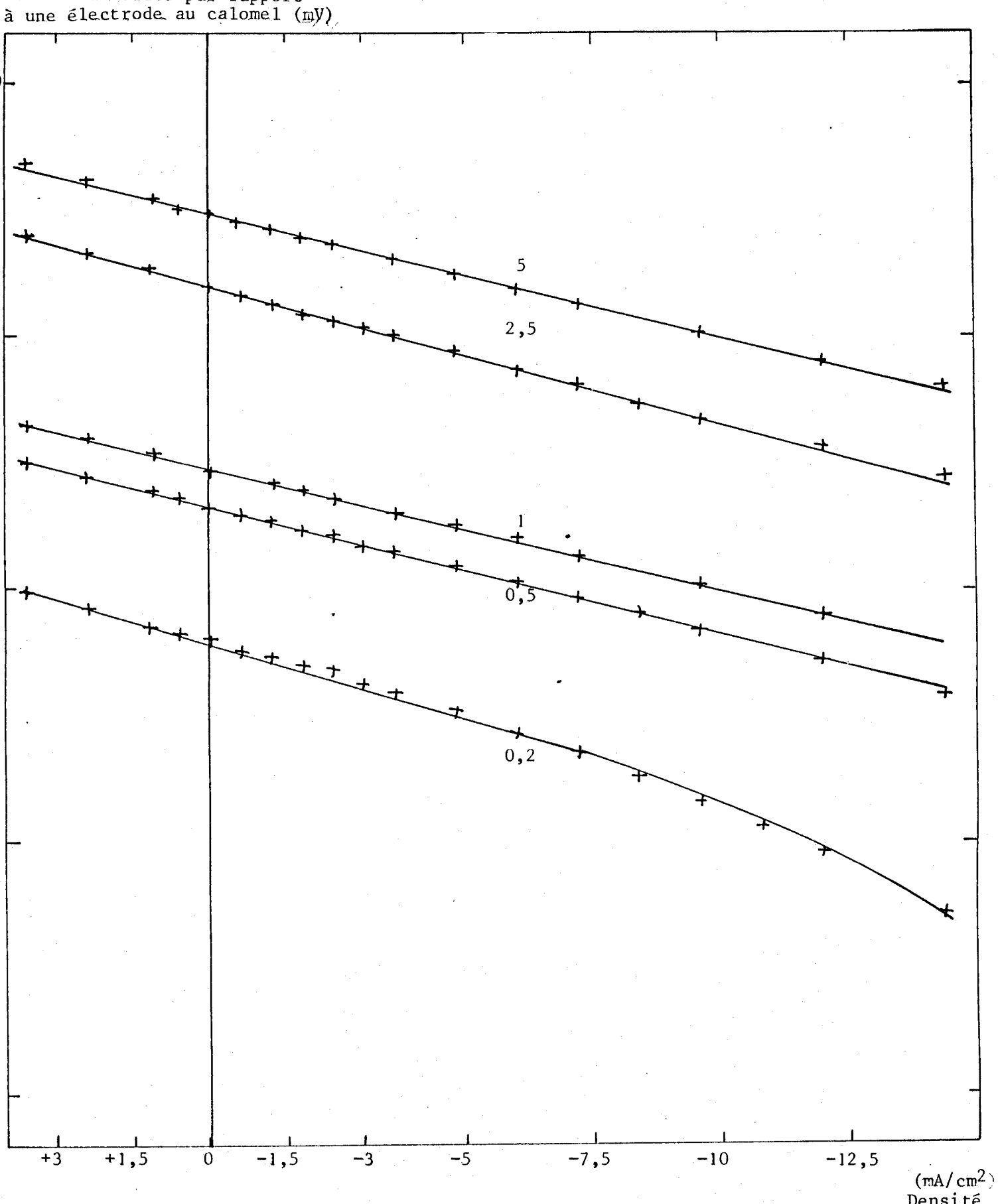


FIGURE 28 : Courbes intensité-potentiel du couple Cu(II)/Cu(I) à divers rapports Cu(II)/Cu(I) à C_{NaCl} = 4M/1. Pente des droites : 2,62 ± 0,27 $mVcm^2/mA$ dans le domaine 0 à $-10mA/cm^2$.

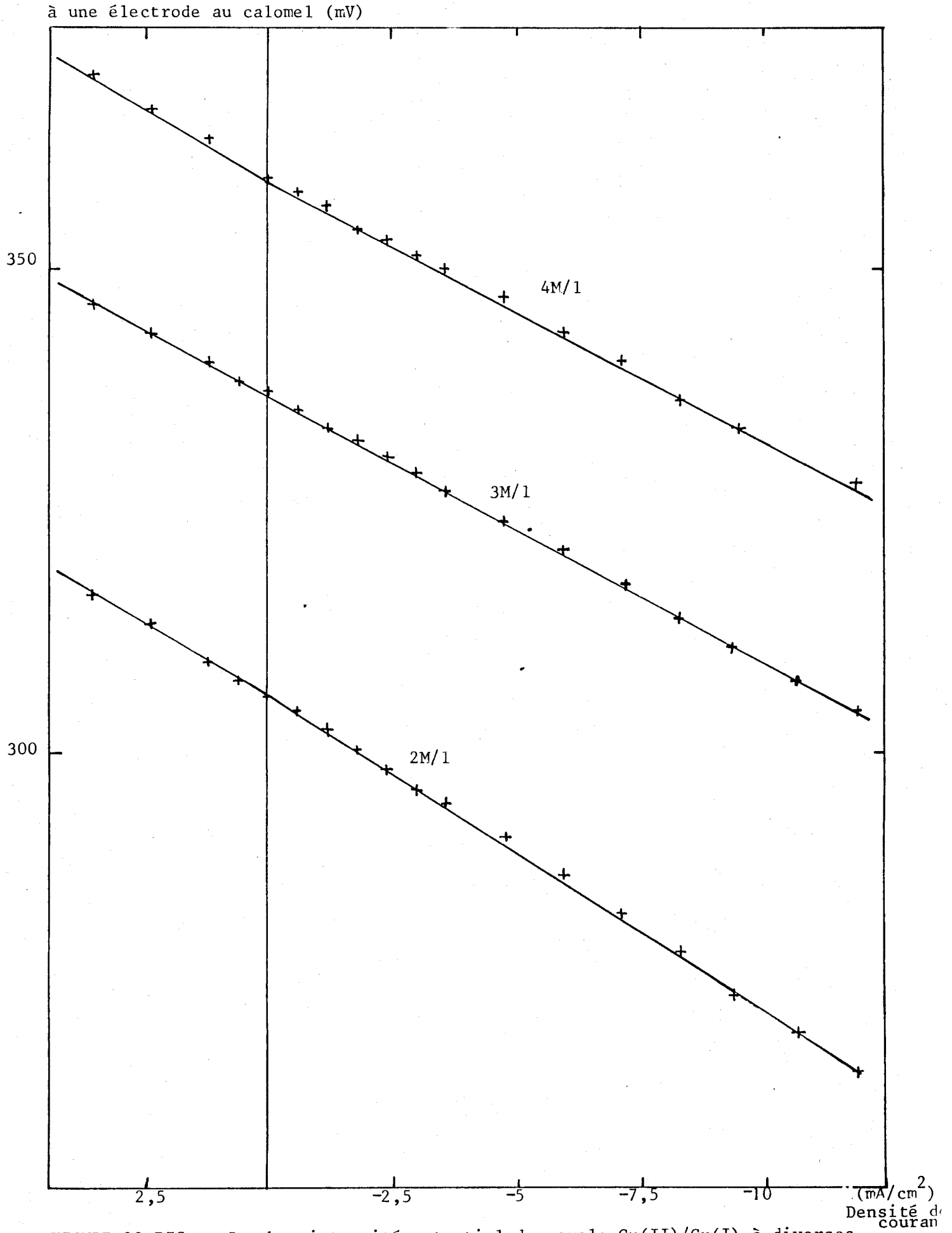
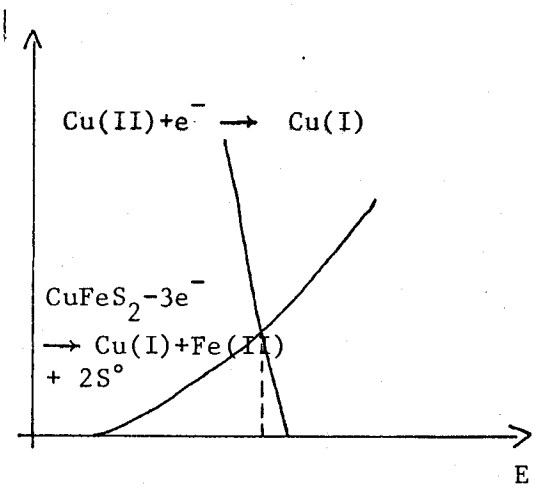


FIGURE 28 BIS : Courbes intensité-potentiel du couple Cu(II)/Cu(I) à diverses concentrations en NaCl pour Cu(II)/Cu(I) = 2,5.

Pente des droites : 2,90 ±0,28 mV cm^2/mA dans le domaine 0 à -10mA/cm^2

début de réaction (30mn) où la cinétique est la plus rapide.

Or en traçant les courbes donnant le potentiel en fonction de i pour la réduction de Cu(II) et l'oxydation de $CuFeS_2$, l'on ramarque que le point d'intersection correspond à un potentiel proche de celui du couple Cu(II)/ Cu(I) à intensité nulle dans le cas où la pente de la courbe de réduction de Cu(II) est faible (fig. ci-contre.



C'est effectivement le cas ici dans la mesure où la différence entre le potentiel à intensité nulle et pour 3, 6 mA/cm^2 n'excède pas 10mV (fig. 28 et 28 bis)

De plus les droites représentatives pour divers rapports $\frac{Cu(I)}{Cu(II)}$ et concentrations en Cl^- ont des pentes très proches, ce qui fait que le potentiel de la réaction peut être assimilé à une constante près à celui de la solution, accessible par une simple mesure potentiométrique.

B. Potentiel redox de la solution : aspects thermodynamique et cinétique :

KAMETANI (121) du National Research Institute for Metals de Tokyo a souligné dans ses travaux que la cinétique d'oxydation des sulfures métalliques était fonction du potentiel de la solution. La méthode utilisée est bien différente des méthodes électrochimiques classiques mesurant la d.d.p. s'établissant entre une électrode du minéral à étudier et une électrode au calomel plongées dans une solution d'électrolyte : le schéma expérimental en est décrit à la figure 29 et les conditions apparaissent proches de celles de la lixiviation en réacteur agité. La procédure consiste à faire un dosage potentiométrique du sulfure par une solution de $KMnO_4$: après chaque addition, la stabilisation du potentiel est attendue et, à intervalles réguliers de potentiel, des échantillons de solution sont prélevés pour déterminer le taux de

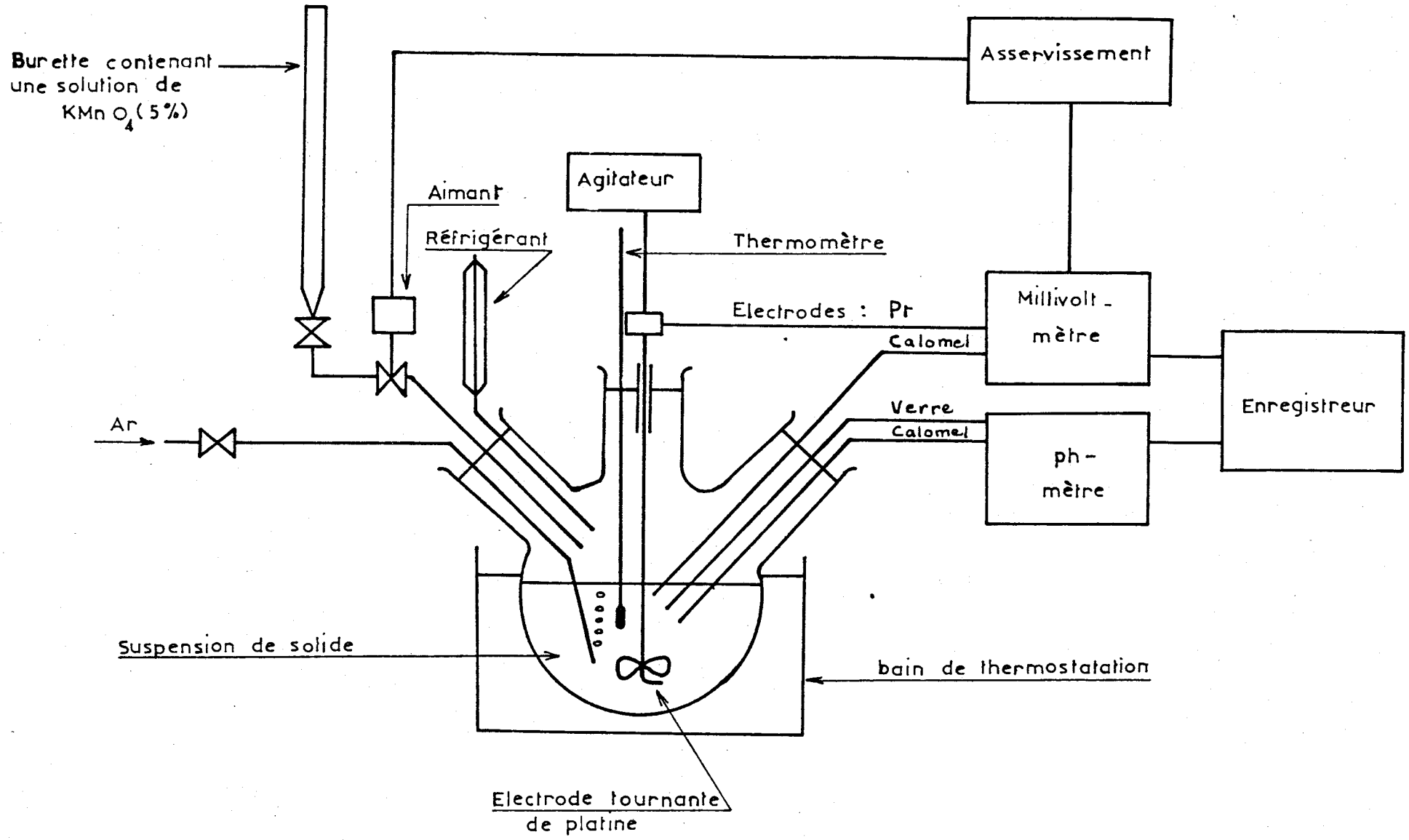


FIGURE 29 : Schéma du dispositif expérimental utilisé par KAMETANI (121)

mise en solution. La méthode présente deux inconvénients :

- le potentiel se stabilise non pas lorsque la cinétique devient nulle, mais dès que celle-ci devient lente.

- le permanganate de potassium peut, lors de son addition, oxyder le minerai avant la solution et causer ainsi la formation de sulfate.

D'après la figure 30, il apparaît que l'oxydation de la chalcopyrite devient visible (taux de mise en solution supérieur à 20 %) à un potentiel de 400 mV par rapport à l'électrode au calomel : les résultats pour la pyrite en sont proches. Par contre, lorsque pyrite et chalcopyrite se trouvent conjointement dans un même concentré, comme c'est le cas dans la figure 30 bis, la mise en solution du cuivre est sélective par rapport à celle du fer pour des valeurs du potentiel relativement faibles (à 380mV, 10 % de fer seulement est mis en solution, alors que près de 80 % du cuivre l'est). Lorsque le potentiel de la solution atteint des valeurs plus élevées, la sélectivité est très nettement diminuée : à 480 mV, 90 % du cuivre, mais aussi 83 % du fer, sont mis en solution. En milieu ferrique, aussi bien DUTRIZAC (48) que AMMOU-CHOUKROUM(50) ont trouvé que la chalcopyrite était mise en solution sélectivement par rapport à la pyrite , ce qui correspond sensiblement au résultat trouvé par KAMETANI pour des solutions dont le potentiel redox est de l'ordre de 380 mV par rapport à l'électrode de calomel à 97°C.

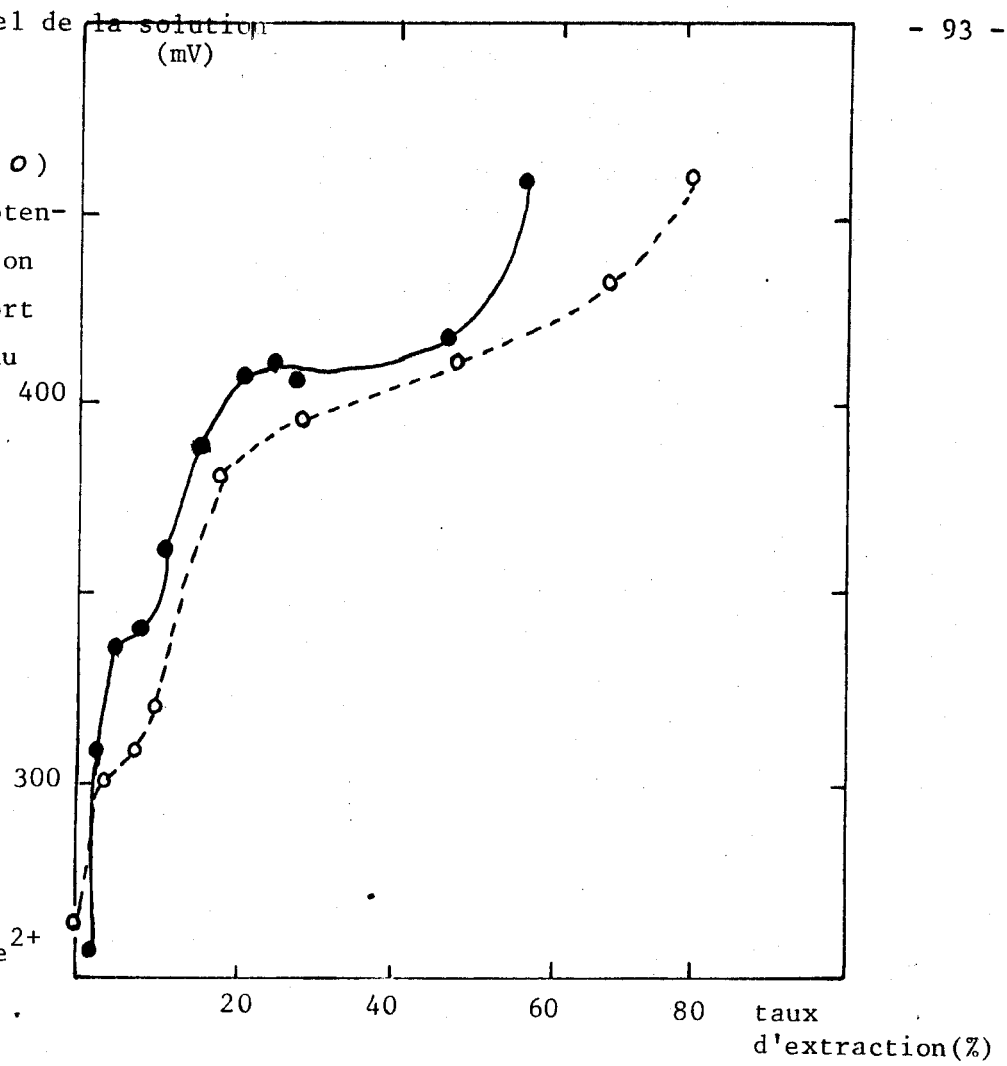
Dans le milieu étudié, le potentiel redox des solutions est une fonction complexe du rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ et de la concentration des ions chlorures.

a) Aspect thermodynamique

α) Données thermodynamiques concernant le couple Cu(II)/Cu(I) en milieu chlorure :

L'introduction initiale d'une quantité importante d'ions chlorures dans le cas de la lixiviation par le chlorure cuivrique est indispensable.

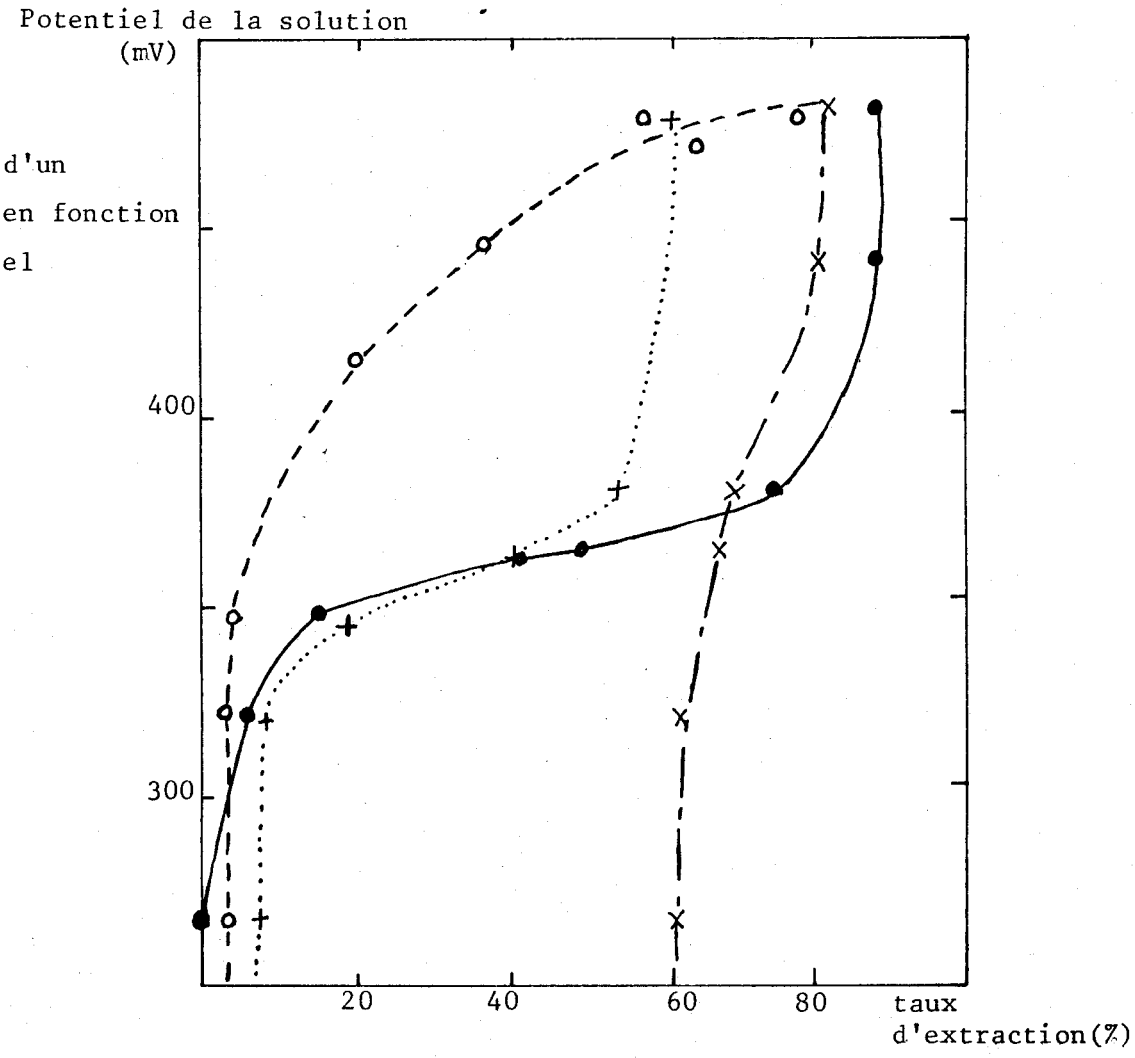
FIGURE 30 : Oxydation de la chalcopyrite (●) et de la pyrite (o) en fonction du potentiel de la solution (mesuré par rapport à une électrode au calomel)



CONDITIONS

- Température : 97°C
- H_2SO_4 : 1M/l
- Masse de sulfure : 10-20g
- Tampon de potentiel : Fe^{3+}/Fe^{2+}

FIGURE 30Bis : oxydation d'un concentré en fonction du potentiel



COMPOSITION (%)

Cu	●	17,65
Fe	o	27,75
Pb	x	5,62
Zn	+	6,35
S		37,02

En effet, le chlorure cuivreux est pratiquement insoluble dans l'eau (0,062g/l), alors qu'il peut être solubilisé dans des milieux complexants tels que l'ammoniaque ou les solutions concentrés de chlorure. Or, au cours de la réaction, le cuivre passe en solution à l'état d'oxydation un et, par suite, la présence en solution d'ions chlorures apparaît nécessaire.

GLODZINSKA et ZEMBURA (122) ont ainsi lissé la courbe de solubilité de CuCl(g/l) en fonction de la concentration en HCl dans le domaine 55-370g/l de HCl par le polynôme suivant :

$$C_{CuCl} = -22,2605 + 7,362.10^{-1}C_{HCl} + 7.10^{-4}C_{HCl} + 3,35.10^{-6}C^3_{HCl}$$

D'autre part, CHALTYKJAN (123) a observé que la solubilité variait légèrement suivant le cation associé à l'ion chlorure dans le sel ajouté selon l'ordre : $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+$

La solubilité de CuCl en milieu chlorure apparaît donc comme une fonction croissante de la concentration en chlorure dépendant également de la nature du sel ajouté.

En solution concentrée de chlorure, les ions cuivreux, mais aussi cuivriques sont complexés. Les proportions des complexes sont régies par les constantes relatives à chacun des équilibres de complexation (les termes entre parenthèse représentent des concentrations ; les γ sont des coefficients d'activité)

$$Cu^+ + Cl^- \rightleftharpoons CuCl \qquad K_1 = \frac{1}{|Cu^+|\gamma_{Cu^+}|Cl^-|\gamma_{Cl^-}}$$

$$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^- \qquad K_2 = \frac{|CuCl_2^-|\gamma_{CuCl_2^-}}{|Cu^+|\gamma_{Cu^+}|Cl^-|^2\gamma^2_{Cl^-}}$$

$$Cu^+ + 3Cl^- \rightleftharpoons CuCl_3^= \qquad K_3 = \frac{|CuCl_3^=|\gamma_{CuCl_3^=}}{|Cu^+|\gamma_{Cu^+}|Cl^-|^3\gamma^3_{Cl^-}}$$

Auteurs	CHALTYKJAN (123)	HURLEN (124)	AHRLAND et RAWSTHORNE (125)	VASILEV et KUNIN (126)		LOURIE (127)
méthode de mesure	solubilité	électrochimie	électrochimie	calorimétrie		valeurs rapportées
conditions*	μ extrapolé à 0	μ = 1 (KCl)	μ = 5 ($NaClO_4$)	μ extrapolé à 0	μ = 5 ($NaClO_4$)	μ extrapolé à 0
log K_1	-	-	7,38	6,80	6,81	5,92
log K_2	4,94	5,46	6,00	5,57	5,84	5,35
log K_3	5,84	5,58	5,99	5,79	5,96	5,63

Complexes de Cu(I)

Auteurs	HELGESON (128) d'après BJERRUM (129)	GRIMALDI et LIBERTI (130)	ASHURST (131)	LOURIE (127)	KHAN et SCHWING-WEILL (132)
méthode de mesure	spectrophotométrie	échange d'ions sur papier	spectrophotométrie	valeurs rapportées	spectrophotométrie
conditions*	μ extrapolé à 0	-	μ = 5($NaCl_2$)	μ extrapolé à 0	μ = 5
log K'_1	0,01	- 0,03	0,27	0,07	0,6
log K'_2	- 0,69	- 0,81	0	- 0,57	0,67
log K'_3	- 2,29	- 1,3	-	- 2,1	0,20
log K'_4	- 4,59	-	-	-	- 0,77

Complexes de Cu (II)

TABLEAU 5 : Constantes de formation des chlorocomplexes cuivreux et cuivriques à 25°C

* μ : force ionique du milieu

$$Cu^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons CuCl^+ \qquad K'_1 = \frac{|CuCl^+|\gamma_{CuCl^+}}{|Cu^{2+}|\gamma_{Cu^{2+}}|Cl^-|\gamma_{Cl^-}}$$

$$Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2 \qquad K'_2 = \frac{|CuCl_2|\gamma_{CuCl_2}}{|Cu^{2+}|\gamma_{Cu^{2+}}|Cl^-|^2\gamma^2_{Cl^-}}$$

$$Cu^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons CuCl_3^- \qquad K'_3 = \frac{|CuCl_3^-|\gamma_{CuCl_3^-}}{|Cu^{2+}|\gamma_{Cu^{2+}}|Cl^-|^3\gamma^3_{Cl^-}}$$

$$Cu^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons CuCl_4^= \qquad K'_4 = \frac{|CuCl_4^=|\gamma_{CuCl_4^=}}{|Cu^{2+}|\gamma_{Cu^{2+}}|Cl^-|^4\gamma^4_{Cl^-}}$$

Les auteurs proposent diverses valeurs rapportées dans le tableau 5 pour les constantes de formation des chlorocomplexes cuivreux et cuivriques, soit qu'elles aient été obtenues à force ionique donnée par addition préalable de sels totalement dissociés en phase aqueuse, soit qu'elles aient été extrapolées pour une force ionique nulle.

En ce qui concerne les constantes de complexation de Cu(I), les valeurs proposées par les différents auteurs sont assez proches. Toutefois, certains auteurs soutiennent l'existence d'autres chlorocomplexes. Ainsi AHRLAND et RAWSTHORNE (125) sont les seuls à supposer la formation d'un complexe cuivreux tétracoordonné $CuCl_4^{3-}$, qui n'apparaîtrait que pour des concentrations supérieures à 5M/l ; ils pensent également qu'il se forme des complexes polynucléaires de charge -2 dont le plus simple serait $Cu_2Cl_4^=$, alors que CHALTYKJAN (123) estime qu'il y a, à faible concentration en chlorure, association entre CuCl et $CuCl_2^-$ pour former un ion $Cu_2Cl_3^-$.

Pour le couple Cu^{2+}/Cu^+ à 20°C, la loi de Nernst s'écrit :

$$E = E_o(Cu^{2+}/Cu^+) + \frac{0,058}{n} \log \frac{|Cu^{2+}|\gamma Cu^{2+}}{|Cu^+|\ \gamma Cu^+} \qquad \text{avec } n=1$$

L'activité des divers chlorocomplexes peut être exprimée en fonction de celle des ions cuivreux et cuivriques ainsi que chlorures et des constantes de complexation. Toutefois, l'on se heurte à une difficulté importante dans la mesure où il n'y a pas de données sur le calcul du coefficient d'activité des ions cuivreux dans la littérature comme, par exemple, les travaux de BROMLEY (133). Il est possible de la contourner en utilisant les valeurs proposées par VASILEV et KUNIN (126) pour une force ionique donnée. L'intervalle de variation en est relativement faible et les valeurs moyennes suivantes peuvent être retenues :

$\log K_2$: $5,6 \pm 0,35$

$\log K_3$: $5,85 \pm 0,2$

A partir de ces données, il est possible de déduire les formes sous lesquelles se trouve le cuivre en solution suivant le niveau en chlorure.

Calcul du degré moyen de complexation des ions cuivreux en milieu NaCl

Les différentes équations de conservation de la masse s'écrivent :

$$U = |Cu^+|_T = |Cu^+| + |CuCl_2^-| + |CuCl_3^=|$$

$$M_{Cl} = |Cl^-| + 2|CuCl_2^-| + 3|CuCl_3^=|$$

$$= C_{NaCl} + U$$

U : Concentration totale de CuCl introduite

M_{Cl} : Concentration apparente en ions chlorures

C_{NaCl}: Concentration de NaCl introduite.

En raison de la faible valeur du produit de solubilité de CuCl, la concentration en ions cuivreux $|Cu^+|$ peut être négligée devant celle des chlorocomplexes. Des précédentes équations, il peut alors être déduit : $M_{Cl} = |Cl^-| + 3U - |CuCl_2^-|$

D'après ce qui a été dit plus haut, ce sont les concentrations, et non les activités des diverses espèces qui sont prises en compte. Ainsi, $|CuCl_2^-|$ peut s'exprimer en fonction de K_1, K_2 et de la concentration en ions chlorures.

$$|CuCl_2^-| = K_2|Cu^+|\ |Cl^-|^2 = \frac{K_2}{K_1}|Cl^-|$$

D'où $$|Cl^-| = \frac{M_{Cl^-} - 3U}{1 - \frac{K_2}{K_1}} = 1,04(M_{Cl^-} - 3U) = 1,04(C_{NaCl} - 2U)$$

Par suite, le rapport des concentrations de $CuCl_2^-$ et $CuCl_3^=$ peut être calculé :

$$\left.\begin{array}{l} |CuCl_2^-| = K_2|Cu^+|\ |Cl^-|^2 \\ |CuCl_3^=| = K_3|Cu^+|\ |Cl^-|^3 \end{array}\right\} \Longrightarrow \frac{|CuCl_3^=|}{|CuCl_2^-|} = \frac{K_3}{K_2}|Cl^-|$$

$$= 1,85(C_{NaCl} - 2U)$$

Le degré moyen de complexation des ions cuivreux peut alors être facilement déduit :

$$\bar{n} = \frac{3\ |CuCl_3^=| + 2|CuCl_2^-|}{|CuCl_3^=| + |CuCl_2^-|} = \frac{3(|CuCl_3^=| + |CuCl_2^-|) - |CuCl_2^-|}{CuCl_3^= + CuCl_2^-}$$

$$= 3 - \frac{1}{\frac{|CuCl_3^=|}{|CuCl_2^-|} + 1} = 3 - \frac{1}{1,85\ (C_{NaCl} - 2U) + 1}$$

la précédente expression donne pour $\bar{n}$ des valeurs comprises entre 2,7 et 2,9 dans le domaine des concentrations des diverses espèces étudiées.

En ce qui concerne les ions cuivriques, COGNET (134) a estimé que les espèces prépondérantes en milieu NaCl étaient Cu^{2+} et $CuCl^+$: le degré moyen de complexation devrait donc être compris entre 0 et 1. Toutefois, d'autres auteurs (131,132) estiment que le degré de coordination moyen des complexes chlorures formés dans ces conditions est supérieur à un.

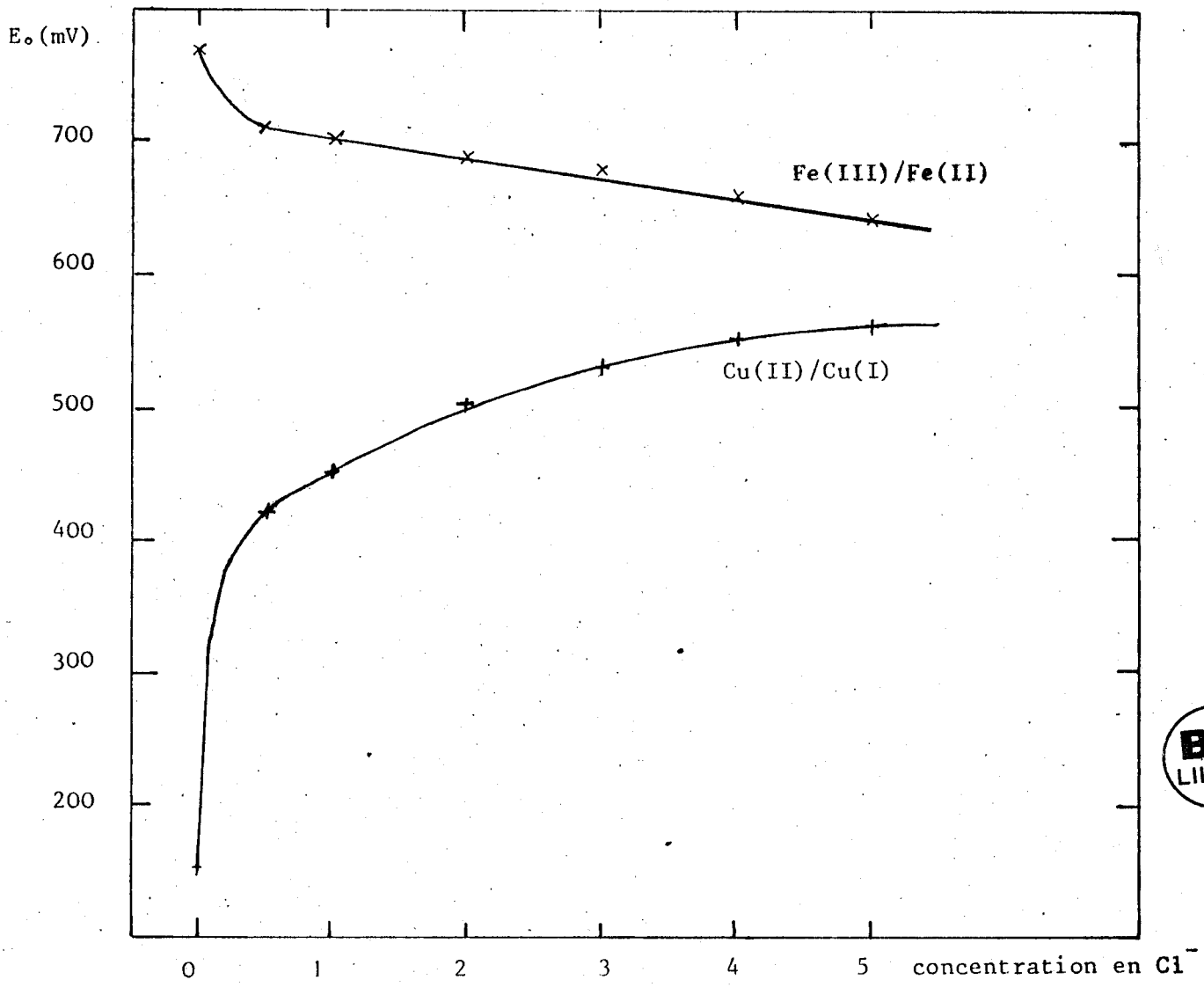


Figure 3 1 Résultats expérimentaux et extrapolés de SUCHA et URNER (135)

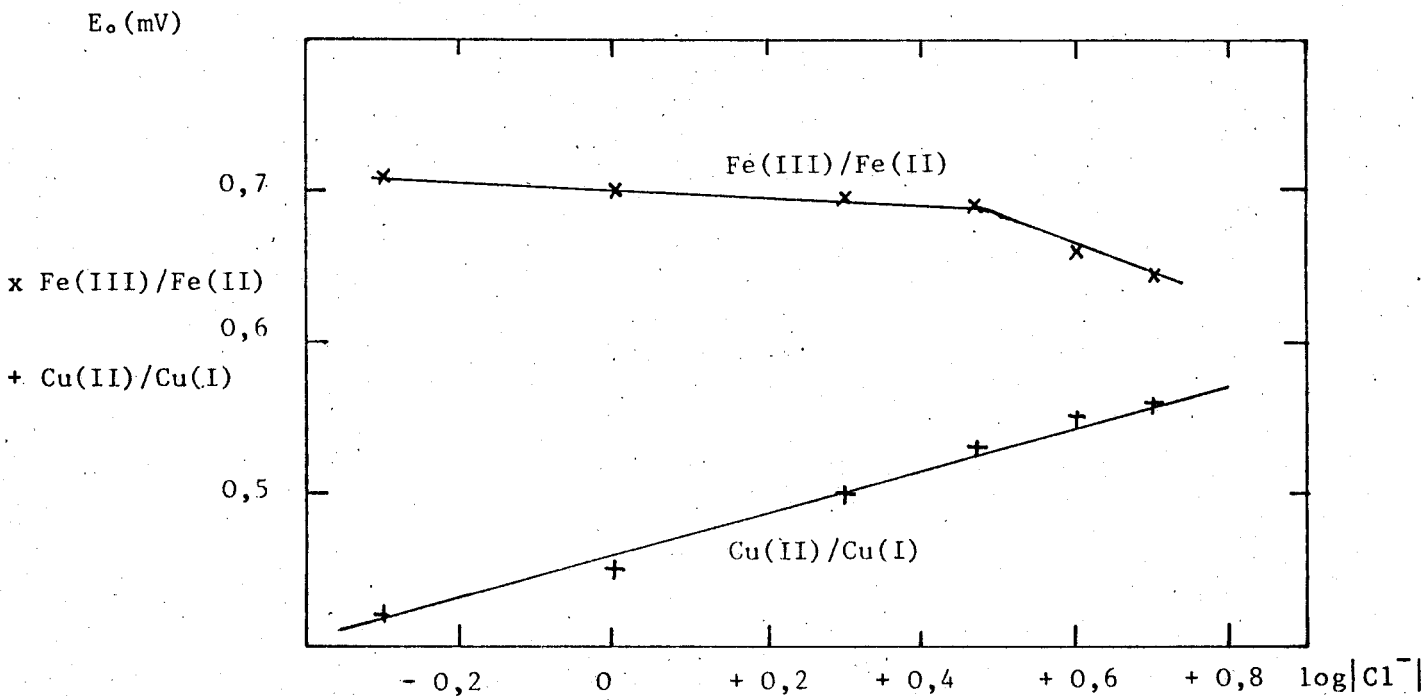


Figure 3 bis Le potentiel redox est une fonction linéaire de $\log|Cl^-|$ pour le couple Cu(II)/Cu(I) d'après SUCHA et URNER (135)

BU LILLE I

β) - Comparaison entre les résultats observés sur l'influence des ions chlorures sur le potentiel.

Selon tous les auteurs, le potentiel est une fonction croissante de la teneur en chlorure. En effet, si l'on fait l'hypothèse que les ions cuivreux étaient en solution essentiellement sous forme de $CuCl_i^{(i-1)-}$ et les ions cuivriques, sous forme de $CuCl_j^{(j-2)-}$, il est possible d'exprimer le potentiel redox en fonction de la concentration en ions chlorures libres, en assimilant activité et concentration, à 20°C :

$$E = E_o + 0{,}058 \log \frac{Cu^{2+}}{Cu^{+}} = E_o + 0{,}058 \log \frac{CuCl_j^{(j-2)-}}{CuCl_i^{(i-1)-}} + 0{,}058 \log \frac{Ki}{K'j} + 0{,}058(i-j)\log|Cl^-|$$

$$= E_o' + 0{,}058 \log \frac{CuCl_j^{(j-2)-}}{CuCl^{(i-1)-}} + 0{,}058(i-j)\log|Cl^-|$$

avec $E_o' = E_o + 0{,}058 \log \frac{Ki}{K'j}$

Il apparaît donc bien que le potentiel croît en fonction de $|Cl^-|$ si i est supérieur à j, c'est-à-dire si le degré de complexation de Cu^+ est supérieur à celui de Cu^{2+}, ce qui est effectivement le cas d'après les différents auteurs et le présent calcul (par α). Par contre, des divergences apparaissent sur l'aspect quantitatif de ce phénomène.

Ainsi JONES (56) estime que les espèces prépondérantes sont, soit $CuCl_3^=$ et $CuCl^+$, soit $CuCl_2^-$ et Cu^{2+} et que le potentiel redox du couple Cu^{2+}/Cu^+ est donc une fonction linéaire de $|Cl^-|$ de pente deux. SUCHA et URNER (119) ont étudié, dans le cadre de leur étude sur le titrage des solutions contenant Fe(III,II) et Cu(II,I) par Ti(III), la variation du potentiel normal des couples Cu^{2+}/Cu^+ et Fe^{3+}/Fe^{2+} en fonction de la teneur en chlorure du milieu : il apparaît, d'après les figures 31 et 31 bis que, pour Fe^{3+}/Fe^{2+}, le potentiel décroît très faiblement en fonction de la concentration en Cl^-, alors que, pour Cu^{2+}/Cu^+, il croît linéairement en fonction du logarithme de celle-ci avec une pente égale à ~2,3.

Les manipulations effectuées dans le présent travail l'ont été avec des concentrations en $CuCl_2$ et CuCl suffisamment faibles pour pouvoir être négligées devant celle de NaCl.

Les courbes $E = f(Cl^-)$ ont été tracées à 20°C pour divers rapports $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ (Fig. 32).

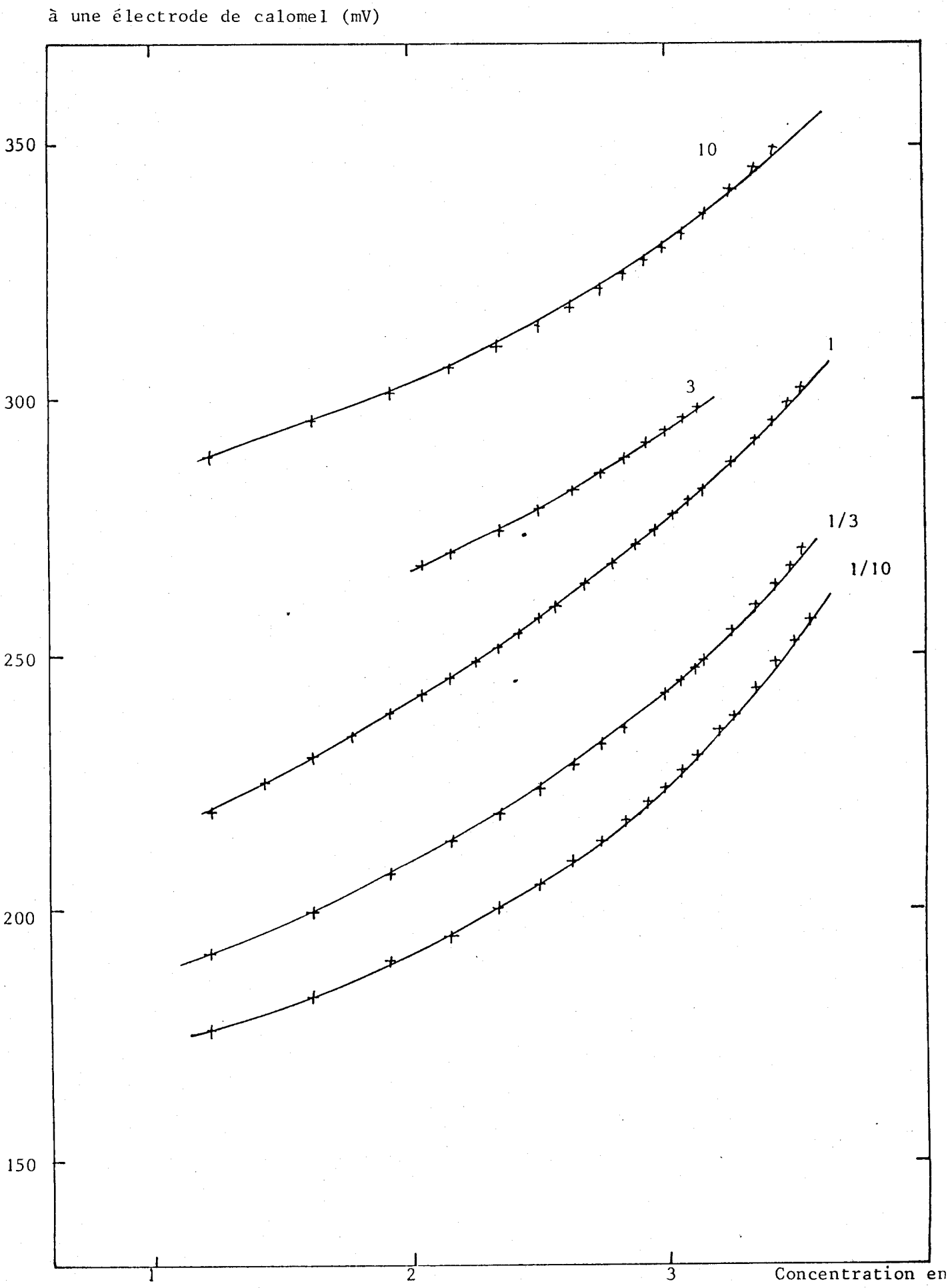


FIGURE 32 - Relation entre le potentiel redox de la solution et la concentration en chlorure à 20°C pour divers rapports $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$

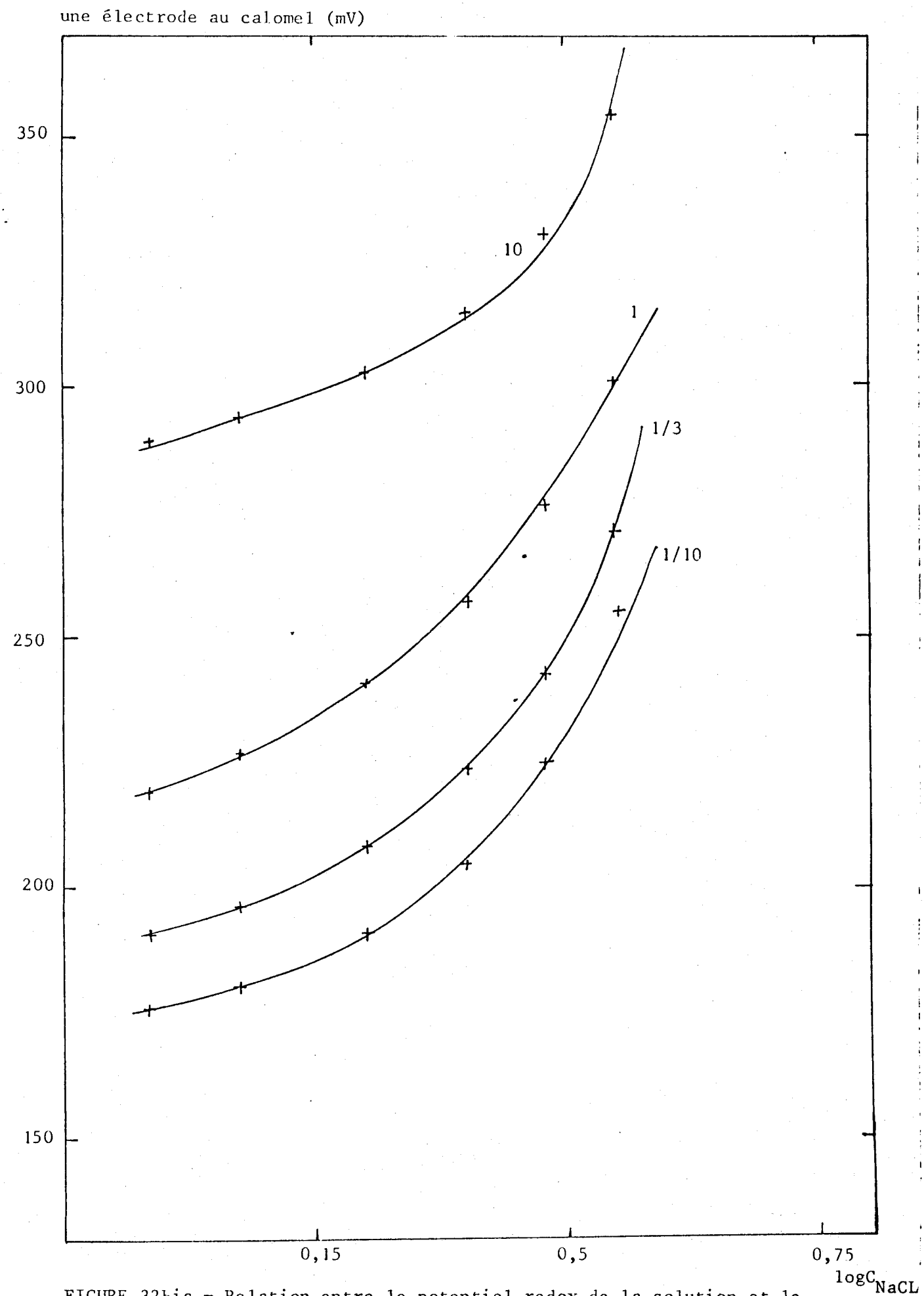


FIGURE 32bis - Relation entre le potentiel redox de la solution et le logarithme de la concentration en chlorure à 20°C pour divers rapports $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$

Les courbes représentatives de la variation du potentiel en fonction du logarithme de la concentration en chlorure n'apparaissent pas linéaires (fig. 32 bis), ce qui signifierait que la corrélation entre potentiel de la solution et log $|Cl^-|$ est plus complexe que celle que proposent JONES ou SUCHA et URNER. Ceci peut s'expliquer par le fait que le chlorocomplexe prépondérant change selon le niveau en chlorure de la solution ; de plus, la prise en compte des coefficients d'activité des diverses espèces apparaît nécessaire pour comprendre les résultats observés. Comme le prouve l'expression générale suivante qui suppose que tous les chlorocomplexes de cuivre sont présents :

$$E = E_o(Cu^{2+}/Cu^+) + 0{,}058 \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}} = E(Cu^{2+}/Cu^+) + 0{,}058 \log \frac{Cu(II)}{Cu(I)}$$

$$0{,}058 \log \frac{1+K_2'\frac{\gamma Cu^+}{CuCl_2^-}\cdot|Cl^-|^2\cdot\gamma_{Cl^-}^2+K_3'\frac{\gamma Cu^+}{CuCl_3^=}\cdot|Cl^-|^3\cdot\gamma_{Cl^-}^3}{1+K_1'\frac{\gamma Cu^{2+}}{\gamma Cu^-Cl^+}\cdot|Cl^-|\cdot\gamma_{Cl^-}+K_2'\frac{\gamma Cu^{2+}}{\gamma CuCl_2}|Cl^-|^2\cdot\gamma_{Cl^-}^2+K_3'\frac{\gamma Cu^{2+}}{\gamma CuCl_3^-}\cdot|Cl^-|^3\cdot\gamma_{Cl^-}^3+K_4'\frac{\gamma Cu^{2+}}{\gamma CuCl_4^=}\cdot|Cl^-|^4\cdot\gamma_{Cl^-}^4}$$

La connaissance de la nature des complexes présents en solution en fonction de la concentration en chlorure, mais également de la température, s'avère importante, comme le prouvent les calculs thermodynamiques de l'annexe 2. Le problème du calcul des coefficients d'activité de complexes semble à l'heure actuelle difficile à résoudre étant donné que les travaux récents de PITZER (136) ainsi que de KUSIK et MEISSNER (137) n'ont trait qu'à des électrolytes forts, où ne se posent pas de problèmes de complexation.

b) <u>Influence du potentiel redox de la solution sur la cinétique de lixiviation</u>

Les expériences effectuées ont prouvé que le potentiel avait une influence sur la cinétique de lixiviation. Elles ont été réalisées à 95°C à des valeurs du potentiel variant en fonction du rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ et de la concentration en NaCl, la vitesse d'agitation étant fixée à 600t/mn. La quantité de minerai introduite en début de réaction est de 5g et la quantité de $CuCl_2$, de 0,5 mole, hormis les cas où $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ est inférieur à un. Le potentiel a tendance à baisser au cours de la réaction en raison de la consommation des ions cuivriques pour l'oxydation de la chalcopyrite, mais peut également s'élever s'il se produit une oxydation parasite des ions cuivreux par l'air.

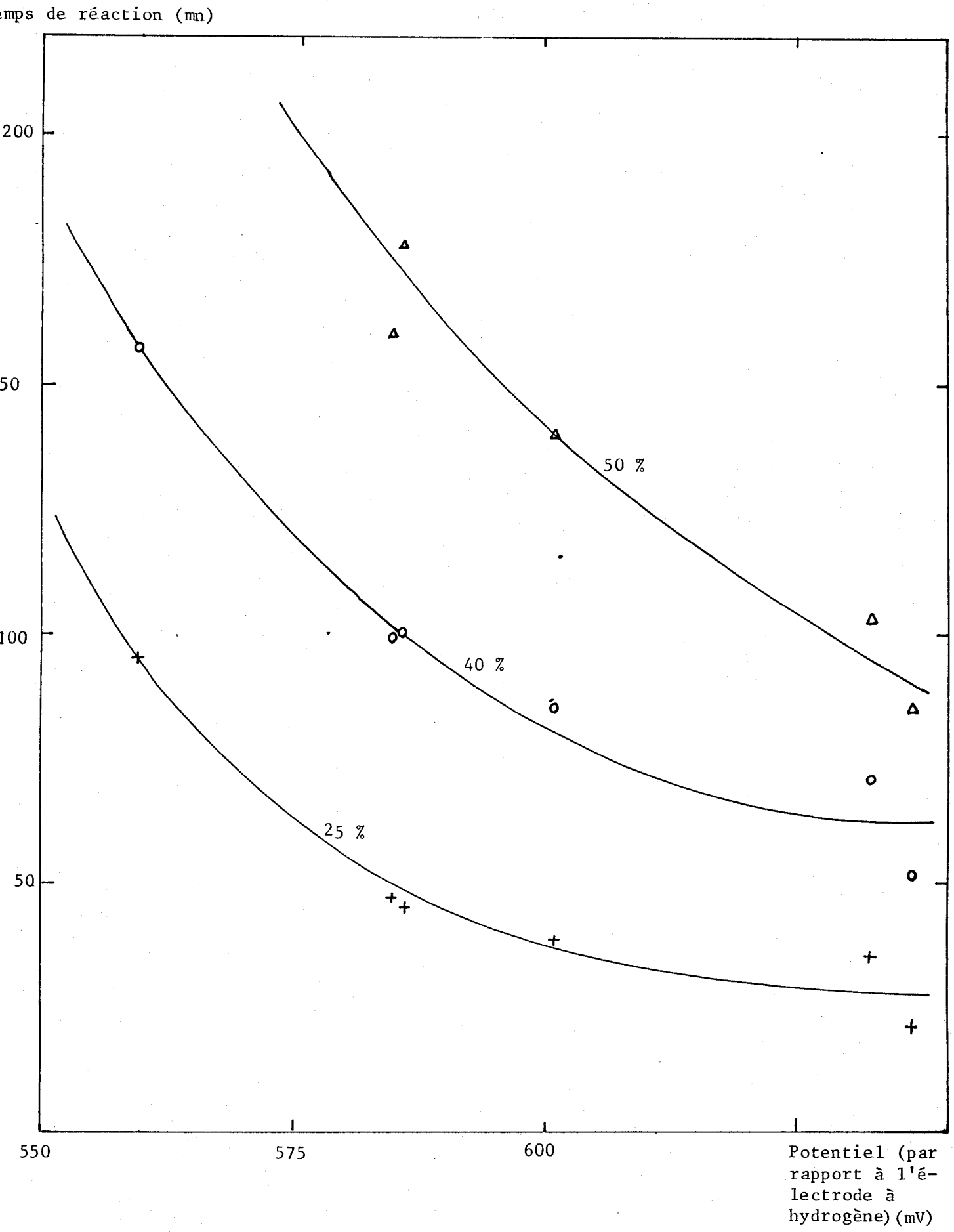


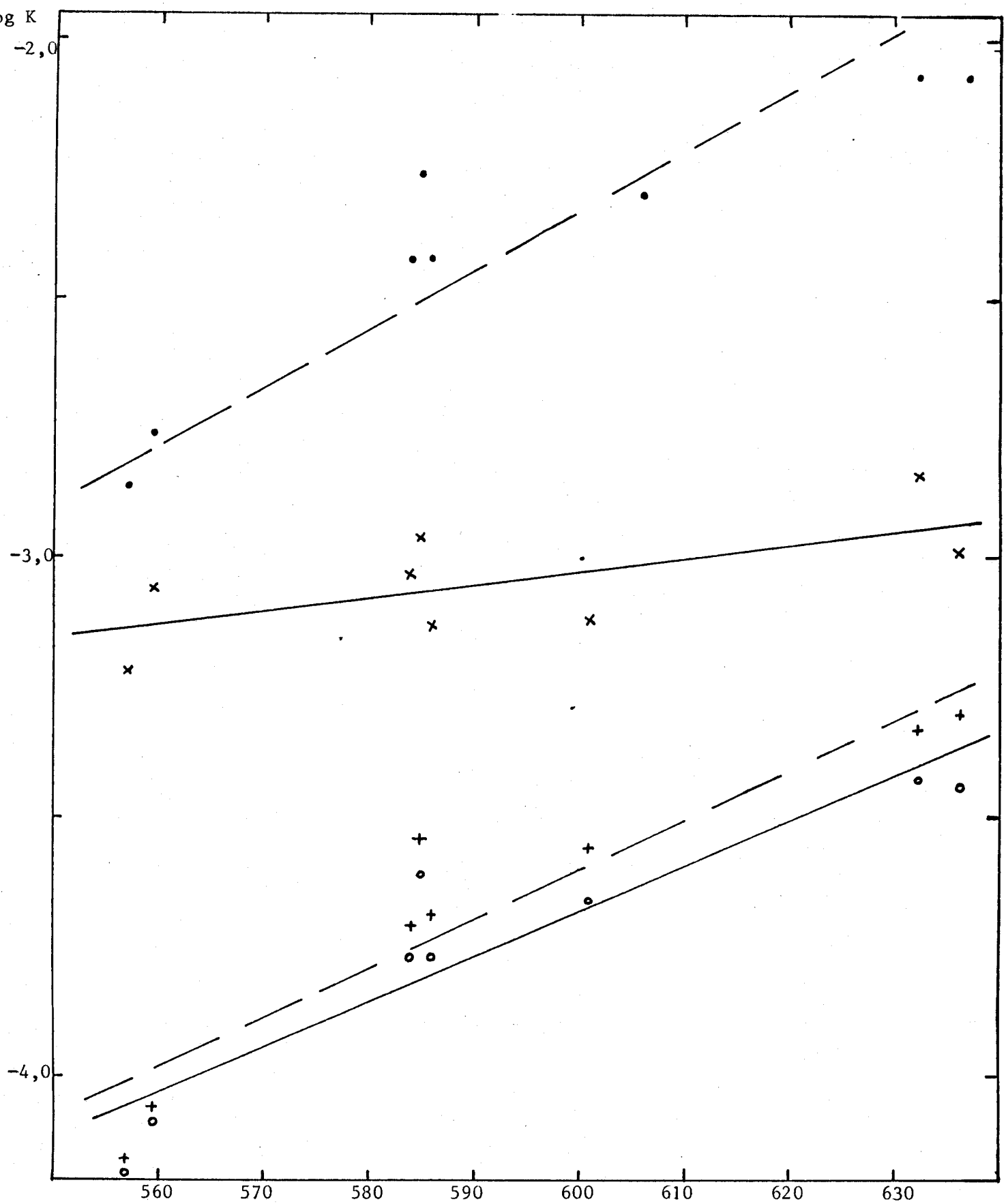
FIGURE 33 : Allure hyperbolique de décroissance du temps de réaction en fonction du potentiel (à pourcentage de dissolution fixé)

D'après la figure 33, le temps nécessaire pour atteindre un certain taux de dissolution est une fonction décroissante du potentiel, c'est-à-dire que ce temps est d'autant plus court que le potentiel est élevé :pour des taux de dissolution de 25,40 et 50 %, les courbes représentatives ont une allure hyperbolique. Selon les modèles précédemment décrits, la constante cinétique est dans le cas de la limitation par la diffusion à travers une couche de produit non poreux, une fonction linéaire de la concentration en oxydant, ou plutôt du gradient de celle-ci entre la solution et l'interface, et il apparaît que, dans le cas présent, le facteur essentiel n'est pas la concentration en oxydant, mais plutôt le potentiel redox de la solution, qui est une fonction logarithmique de la concentration en oxydant. Par suite, c'est le logarithme de la pseudo-constante cinétique qui a été exprimé sous forme d'une fonction linéaire du potentiel : $\log k = A.E - B$ (fig. 34) . Il s'est avéré que cette expression représentait relativement bien les résultats observés. Il est à remarquer que cette expression n'est valable que dans le domaine limité de potentiel étudié (550-650 mV/SHE) : une extrapolation serait erronée dans la mesure où la constante cinétique ne s'annuleraît que pour une valeur infiniment négative du potentiel !

L'influence du potentiel peut être encore dissociée en celle du rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ et celle des ions chlorures.

α) Influence du rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$

Un certain nombre d'expériences ont été effectuées à des rapports $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ variables, mais à une concentration fixée à 4M/l de NaCl. Dans le tableau ci-dessous sont indiqués l'intervalle de variation du potentiel, la valeur moyenne du potentiel, les valeurs extrêmes du rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ ainsi que la valeur moyenne logarithmique. Les valeurs du potentiel mesurées à 20°C sont ici rapportées à l'électrode de référence



Potentiel (par rapport à l'électrode à hydrogène en mV)

FIGURE 34 : Le logarithme de la constante cinétique k est la fonction linéaire du potentiel redox des solutions pour les modèles de diffusion (H_2; H_3, H_4)

× H_1 - + H_2 - • H_3 - o H_4

Ag/AgCl-KCl saturé ; pour connaître la valeur par rapport à celle à hydrogène, il suffit d'ajouter 200mV. Quant aux courbes cinétiques obtenues dans chacun des cas, elle sont tracées sur la figure 35. Les teneurs respectives en ions cuivreux sont dosées à l'aide d'une solution 0,1N de sulfate cérique par potentiomètrie à courant imposé.

Pour les mesures de potentiel, l'électrode de référence Ag/AgCl-KCl saturé est étalonnée à l'aide d'une solution à 1 % de phtalate de potassium et quinhydrone qui a un potentiel bien défini de 462 mV par rapport à l'électrode à hydrogène.

Conditions expérimentales

$\lvert Cu^{2+} \rvert$ initial	0,2 M/l	0,5 M/l	0,5 M/l	0,5 M/l	0,5 M/l
$\lvert Cu^{+} \rvert$ initial	0,4 M/l	0,5 M/l	0,2 M/l	0,1 M/l	0,05M/l
Intervalle de potentiel (mesure à 20°C)	560±4 mV	586±3 mV	603±5 mV	632 ±4 mV	633±10 mV
Potentiel moyen	559,5 mV	586mV	601 mV	632,5 mV	636,5 mV
(ox/red) initial	0,5	1,0	2,5	5	10
(ox/red)final	0,45	1,13	2,2	4,35	5
(ox/red)moyen	0,475	1,06	2,35	4,65	7,07

Si l'on assimile l'activité des espèces à leur concentration, le potentiel est, à une concentration fixée en chlorure, une fonction linéaire de $\log \left|\frac{Cu(II)}{Cu(I)}\right|$: $E = E_o + 58 \log \left|\frac{Cu(II)}{Cu(I)}\right|$ à 20°C (en mV)

Or la pseudo-constante cinétique est fonction du potentiel suivant la loi : $\log k = A.E - B$

Par suite, $\log k = A\left(E_o + 58 \log \frac{Cu(II)}{Cu(I)}\right) - B$, où E_o est le potentiel redox normal du couple Cu^{2+}/Cu^{+} en milieu NaCl-4M. Il faut préciser que, selon ce raisonnement, les variations relatives de potentiel en fonction du rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ à la température de la réaction (95°C) et à 20°C doivent être sensiblement identiques.

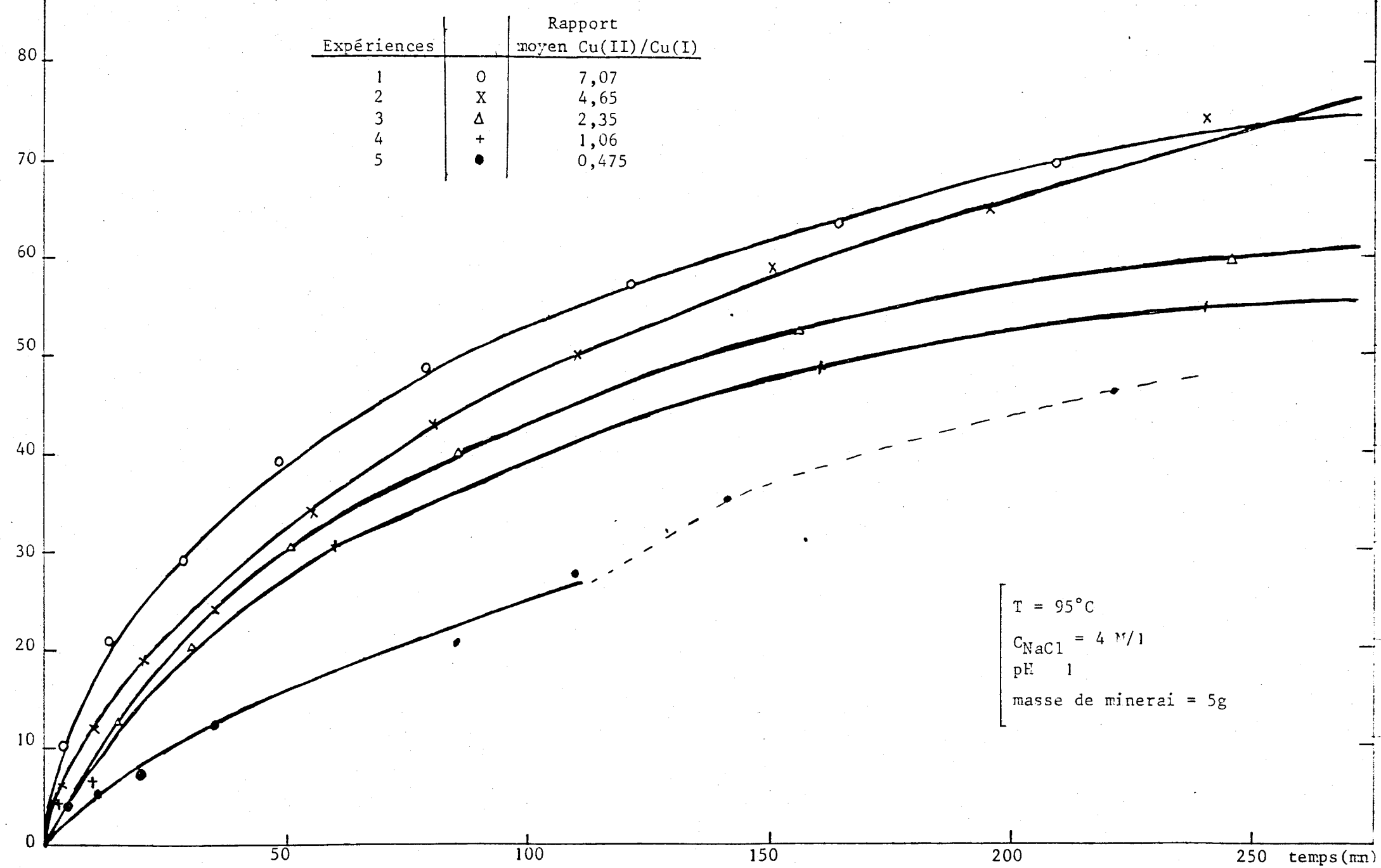


FIGURE 35 : Influence du rapport Cu(II)/Cu(I) sur la cinétique de lixiviation

Si k était une fonction linéaire du rapport $\left|\frac{Cu(II)}{Cu(I)}\right|$, le terme A devrait être égal à $\frac{1}{58}$. Or pour les divers modèles, la valeur trouvée est nettement différente : k est donc une fonction linéaire de $\left|\frac{Cu(II)}{Cu(I)}\right|^u$, avec u = 58 A .

Suivant les modèles, une relation linéaire entre log k et E représente plus ou moins bien les résultats observés ; quant à la valeur de u qui en découle, elle varie également

	modèle H_1	modèle H_2	modèle H_3	modèle H_4
log K	$0,27\ 10^{-2}E-4,10$	$0,99\ 10^{-2}E-7,55$	$0,87\ 10^{-2}E-7,15$	$0,92\ 10^{-2}E-6,00$
coefficient de corrélation:	0,684	0,940	0,930	0,933
u	—	0,57(4)	0,50(5)	0,53(4)

A partir du tableau ci-dessus, il apparaît, d'après les valeurs des coefficients de corrélation , que pour les modèles de diffusion (H_2, H_3, H_4), une fonction linéaire représente bien les variations de log k en fonction du potentiel dans le domaine étudié, ce qui n'est pas le cas pour le modèle de dissolution H_1 qui donne un coefficient de corrélation bien inférieur à un, et donc, des points dispersés de façon très aléatoire.

Pour les modèles de diffusion, la valeur de u trouvée est très proche de $\frac{1}{2}$. BECKSTEAD et MILLER (138) ont proposé, dans le cas de la lixiviation de la chalcopyrite par l'oxygène en milieu ammoniacal, un mécanisme électrochimique qui conduit à une expression de la vitesse en fonction de plusieurs paramètres à la puissance $\frac{1}{2}$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Cste.\ (OH^-)^{1/2}\ \frac{(K_1\ Po_2)}{1+K_2 Po_2}\ (K_1 + K_2\ [Cu^{2+}]_o + K_2'\alpha)^{1/2}\ (1-\alpha)^{2/3}$$

Cette valeur $\frac{1}{2}$ trouvée pour u pourrait donc être expliquée à l'aide d'une modèlisation purement électrochimique de la réaction.

β) Influence de la concentration en chlorure de la solution sur la cinétique de lixiviation

La plupart des auteurs soulignant l'intérêt de l'addition d'ions chlorures dans divers milieux : dans le cas de l'acide sulfurique dilué pour la lixiviation in situ (29, 139, 140) et dans celui du sulfate ferrique (55), où MONOZ-RIBADENEIRA . et GOMBERG (139) et CONDE (55) ont observé que la constante cinétique était proportionnelle à $|Cl^-|^{1/3}$. Cette addition modifie, selon DUTRIZAC et MAC DONALD (141), la nature du blocage cinétique : la courbe d'allure parabolique en l'absence de chlorure de sodium devient linéaire en présence d'une concentration de 0,1 M/l de NaCl. Par contre, dans le cas de l'électrooxydation (génération électrochimique de chlore à partir de solutions de chlorure), il est apparu que la concentration en chlorure n'avait qu'une faible influence sur la cinétique d'attaque (142)

Les résultats observés dans le présent travail font apparaître que la cinétique de lixiviation croît avec la concentration en chlorure, que la source des ions chlorures soit NaCl (fig. 36) ou $CaCl_2$ (fig36bis) De plus, la figure 36 montre que, pour des valeurs différentes du rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ et de la concentration en chlorure correspondant approximativement au même potentiel redox de la solution de lixiviation, des cinétiques très proches sont observées. Ceci prouverait que, pour le milieu Cu(II)-Cu(I), l'accroissement de cinétique dû à l'introduction d'ions chlorures correspond à l'élévation du potentiel ainsi occasionné. La comparaison entre NaCl et $CaCl_2$ comme sources d'ions chlorures s'est avérée délicate, dans la mesure où le comportement de ces solutions diffère en fonction de la température: la variation de potentiel des solutions chargées de $CaCl_2$ est plus faible que celle des solutions de NaCl quand on enlève la température.

Dans le cadre de l'étude de plusieurs procédés, une comparaison a été effectuée entre plusieurs sources d'ions chlorures possibles :

- KUNDA et Col (104) concluent, après avoir utilisé NH_4Cl, $AlCl_3$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ et NaCl, que la cinétique de lixiviation en milieu $CuCl_2$ sous pression d'oxygène est une fonction croissante de la concentration en chlorure quelle qu'en soit la source et qu'un accroissement du taux

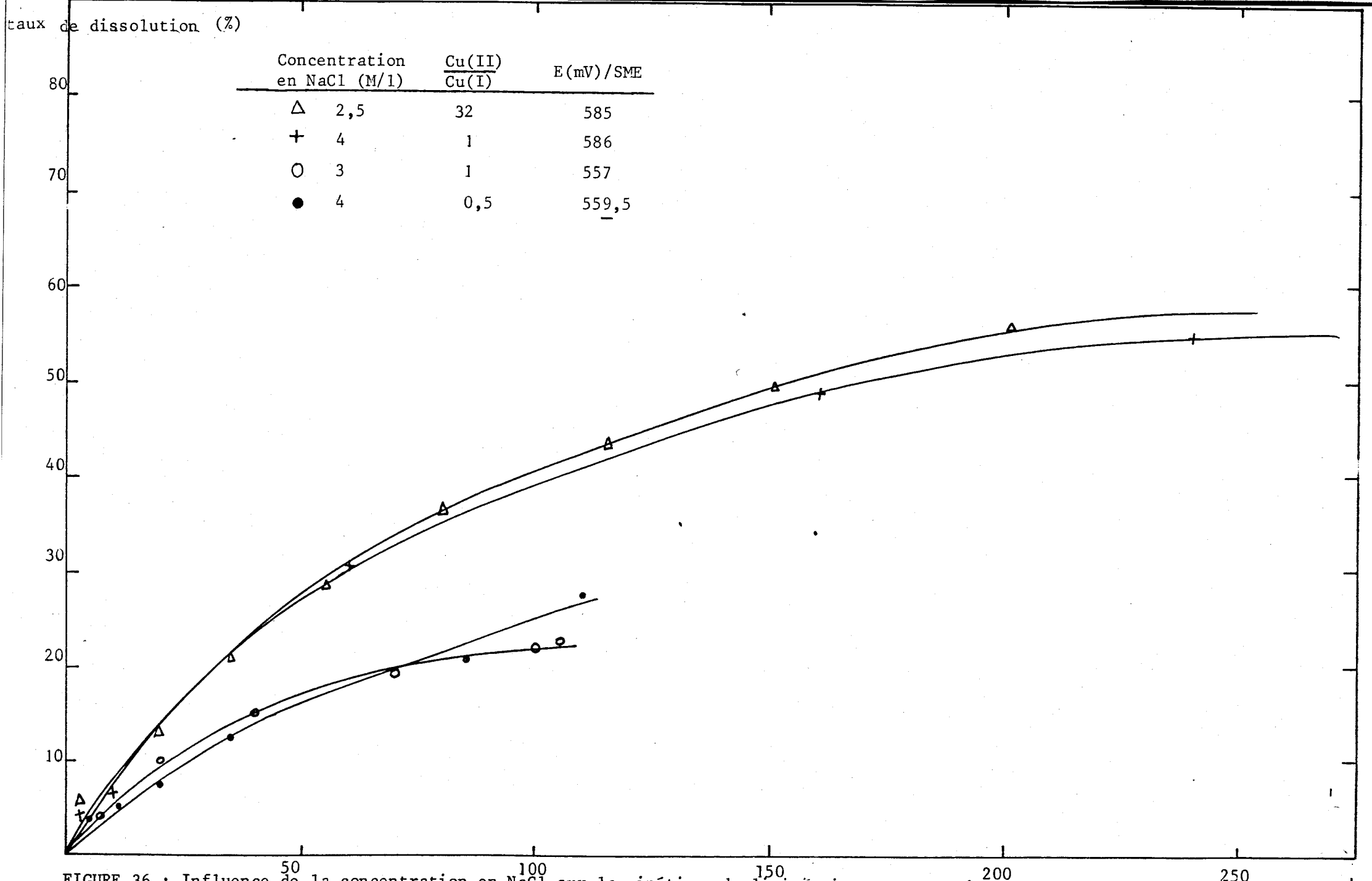


FIGURE 36 : Influence de la concentration en NaCl sur la cinétique de lixiviation correspondant à celle du potentiel redox de la solution

de dissolution du cuivre se fait aux dépens de la sélectivité d'oxydation du sulfure en soufre plutôt qu'en sulfate.

- Dans le cadre du procédé DU PONT DE NEMOURS (100), l'utilisation de NH_4Cl est proposée dans la mesure où elle permet d'atteindre des concentrations de l'ordre de 6 à 7 moles en ions chlorures.

- La source d'ions chlorures préconisée dans le procédé CLEAR de la société DUVAL a varié ; tout d'abord (110), le milieu proposé fut NaCl(4 M/l) - $FeCl_2$(2,2 M/l), puis, dans la version la plus récente du procédé (112), l'utilisation de KCl (~ 10 M/l) a été préférée dans la mesure où elle permet de sortir de la prémière étape de lixiviation des solutions dont le rapport $\frac{Cu^+}{Cu\ total}$ est plus élevé que précédemment, de l'ordre de 99 % , et qu'il ne sera par suite pratiquement pas nécessaire de réduire avant l'étape d'électrolyse.

c) Conclusion

Les résultats observés ont montré la relation étroite pouvant exister entre la thermodynamique et la cinétique par le biais du potentiel redox des solutions de lixiviation. Ce potentiel est donc apparu comme étant à la fois fonction du rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ et de la concentration en ions chlorures. La quantification de l'influence de celle-ci sur le potentiel redox des solutions de cuivre et, par suite, sur la cinétique de lixiviation n'a pas été possible. Un progrès sur ce sujet ainsi que sur l'explication de la différence des résultats observés suivant la source d'ions chlorures pourra certainement être obtenu à l'aide de la connaissance des coefficients d' activité des diverses espèces présentes dans ces milieux complexes.

L'optimum recherché dans le cadre d'un procédé n'est pas forcément le taux de dissolution maximal du minéral dans la mesure où la composition de la solution est également fondamentale pour d'autres étapes du procédé (extraction liquide-liquide, précipitation d'impuretés comme dans le procédé CLEAR (112), ...) De plus, dans bien des milieux, le taux d'extraction du cuivre et la formation de sulfate, qu'il est ensuite nécessaire d'éliminer, augmentent conjointement :

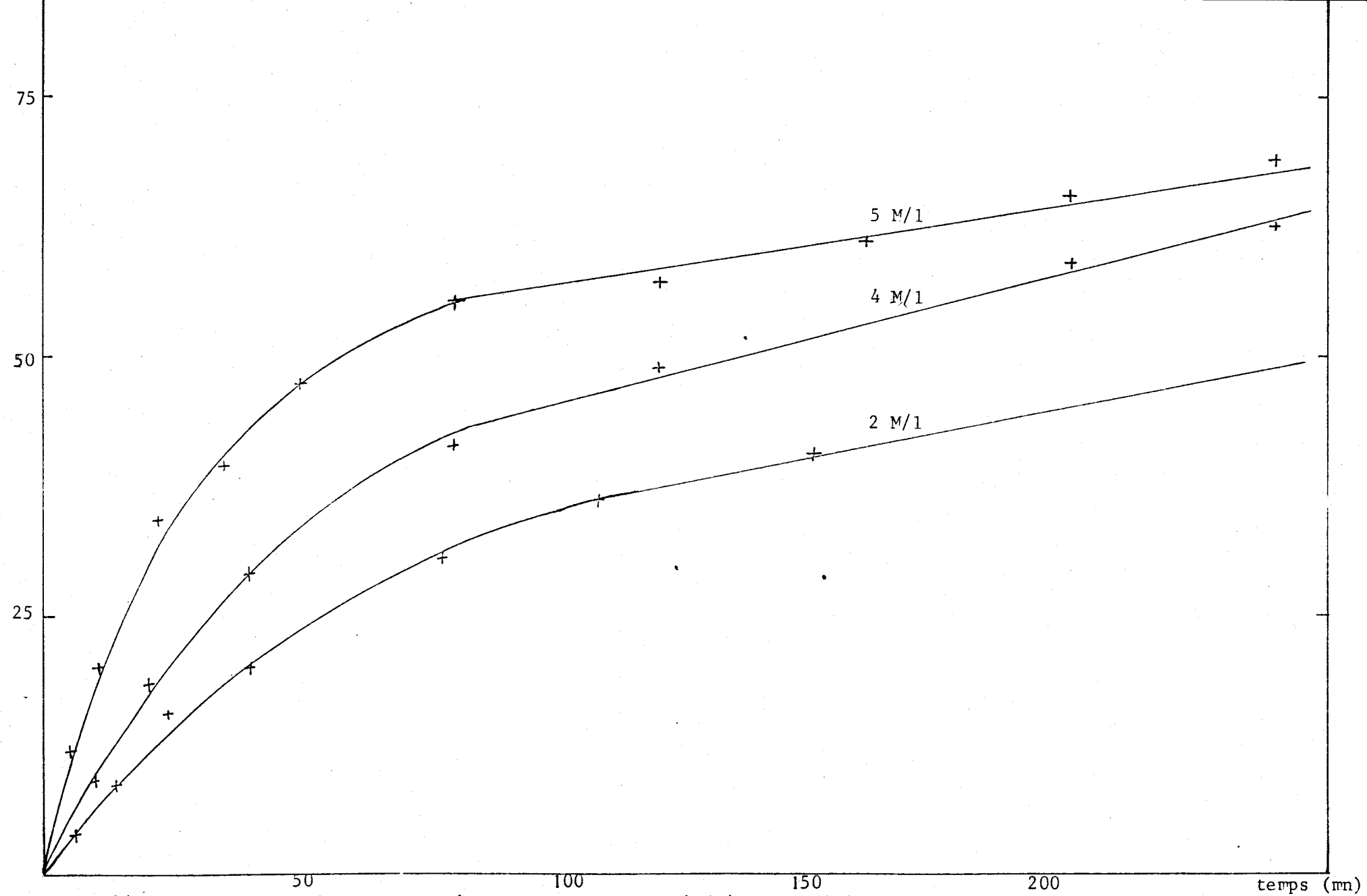


FIGURE 36bis -Influence de la concentration en $CaCl_2$ sur la cinétique de lixiviation

l'optimisation entre contraintes opposées sur la composition des solutions à utiliser, au niveau d'une même étape ou d'étapes différentes d'un procédé, s'avère donc indispensable.

VI - INFLUENCE DE CERTAINS PARAMETRES ET DISCUSSION DE LA MODELISATION PROPOSEE

A. Influence de certains paramètres

a) Température :

L'accroissement de la température joue généralement un rôle favorable sur la cinétique de lixiviation. Toutefois, suivant le type de limitation de la réaction , la constante, de vitesse varie différemment en fonction de la température : ainsi pour les réactions limitées par la diffusion en phase liquide, la constante de diffusion est proportionnelle à la température (équation de STOKES-EINSTEIN : $\alpha D = \frac{RT}{N} \frac{1}{2\pi r\eta}$), alors que, pour les réactions limitées chimiquement, c'est la loi d'ARRHENIUS qui s'applique: $k = B e^{-E/RT}$.

Les résultats obtenus dans les milieux étudiés varient d'un auteur à l'autre, aussi bien en ce qui concerne le mécanisme limitatif de la cinétique que la valeur de l'énergie d'activation ; toutefois, celle-ci a été calculée dans tous les cas à l'aide de la loi d'ARRHENIUS, à laquelle la réaction de la lixiviation de la chalcopyrite obéit donc généralement. Quant aux divergences observées, elles pourraient certes s'expliquer par la diversité des milieux étudiés, mais pour un même milieu, les auteurs proposent des mécanismes limitatifs et des valeurs de l'énergie d'activation de la réaction souvent contradictoires. Parmi les milieux étudiés, celui qui apparaît le plus proche du chlorure cuivrique est le chlorure ferrique dans la mesure où, le soufre du sulfure s'y retrouve également à l'état élémentaire. Les phénomènes limitatifs proposés y sont, d'une part la diffusion à travers le soufre formé et d'autre part, la réaction chimique des ions ferriques sur la chalcopyrite ; quant à la valeur de l'énergie d'activation, elle varie de 12,3 à 22 kcal/mole selon les auteurs.

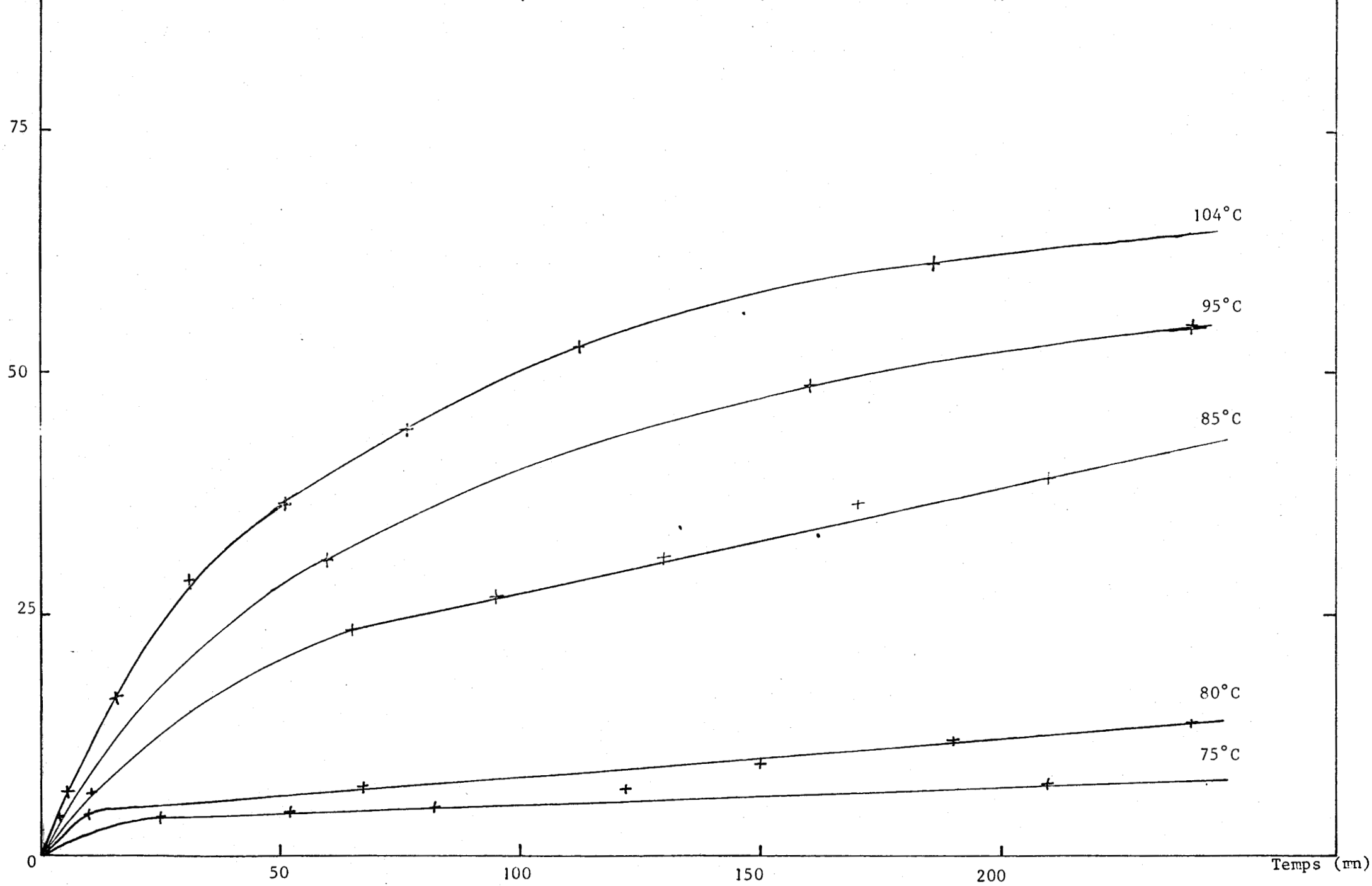


FIGURE 37 : Influence de la température sur la cinétique de la lixiviation (rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ = 1,4 M NaCl)

Dans le présent travail, l'essentiel de l'étude a porté sur l'influence de la température sur la cinétique de lixiviation à une valeur de potentiel bien fixée, en l'occurence pour un rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ égal à un et une concentration de 4 M/l en NaCl (fig. 37) . Les résultats obtenus ont prouvé qu'il y avait deux domaines de température, où la loi d'ARRHENIUS s'appliquait mais avec des énergies d'activation bien différentes (fig. 38).

Modèles	H_1	H_2	H_3	H_4
Energie d'activation dans le domaine 85-104°C (kcal/mole)	—	21,1	16,8	19,5
Energie d'activation dans le domaine 75-85°C (kcal/mole)	51,9	—	—	—

Pour ce qui est du domaine des températures supérieures à 85°C, les modèles de diffusion conviennent mieux d'après ce qui a été vu dans le chapitre IV : l'énergie d'activation moyenne trouvée selon les trois modèles de diffusion proposés est de 19,1 ± 2,2 kcal/mole. Toutefois, cette énergie d'activation est fonction du potentiel de la solution : elle diminue quand celui-ci augmente, ainsi, pour un rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ égal à un et une concentration de 4 M/l en NaCl, est de 11,6± 1,1 kcal/mole.

Par contre, à température inférieure à 85°C, aucun des modèles proposés n'est satisfaisant et l'énergie d'activation très élevée trouvée dans le cadre du modèle de dissolution fait penser que le mécanisme de la réaction est différent de celui à haute température. THOMAS et INGRAHAM (41), dans le cas de la lixiviation de la covellite, ainsi que DUTRIZAC et col (43) dans celui de la bornite, tous deux en milieu sulfate ferrique, ont également observé un changement de mécanisme lorsque la température s'élevait (tableau 1) : l'énergie d'activation du processus limitatif à température élevée est dans tous les cas plus faible que celle du processus limitatif à plus basse température. BRITTAN (143) propose un modèle pour l'énergie d'activation de réactions de lixiviation, selon lequel celle-ci diminue lorsque le taux d'avancement de la réaction progresse, mais les résultats observés dans le présent travail ne sont pas cohérents avec une telle idée.

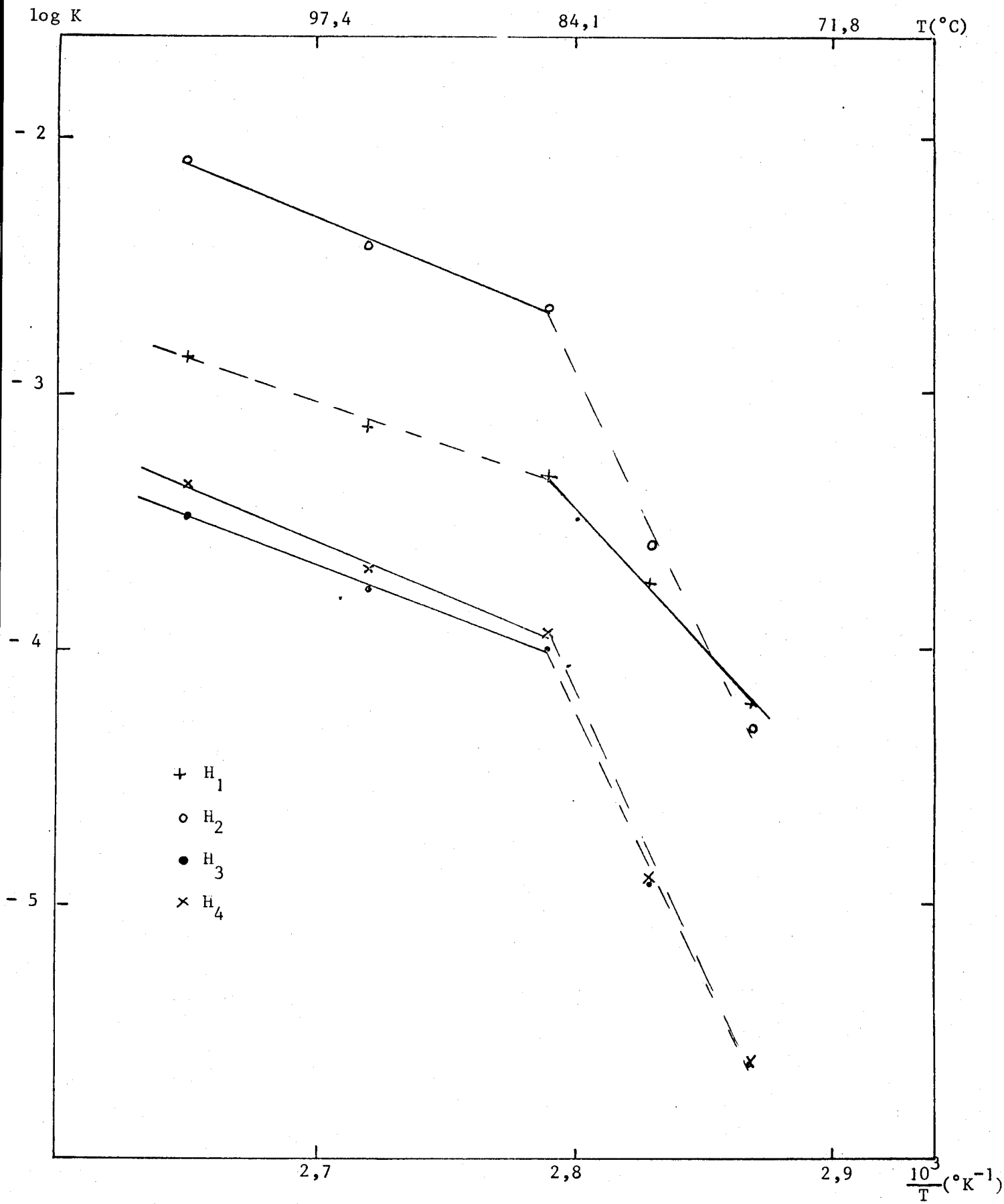


FIGURE 38 - Influence de la température sur l'énergie d'activation de la réaction de lixiviation en milieu $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ = 1 - 4 M NaCl

AMMOU-CHOKROUM (144), qui a travaillé entre 25 et 75°C en milieu $FeCl_3$ sur des pastilles cylindriques de chalcopyrite synthétique obtenues par compression, apporte une réponse à ce probleme. Il a trouvé que trois réactions principales se déroulaient lors de la lixiviation :

- une réaction d'absorption de Fe^{3+} sur la chalcopyrite de courte durée.
- une diffusion du cuivre à l'état solide dans la charpente sulfurée.
- la dissolution du ou des sulfures cuprifères résultant de cette diffusion.

Or la troisième étape qui donne, pour les pastilles cylindriques, une cinétique de lixiviation porportionnelle au temps, n'apparaît pas à température supérieure à 65°C: ceci signifierait que, la réaction est alors essentiellement limitée par la diffusion en phase solide, comme le prouvent les résultats du présent travail, alors que, à plus basse température, la mécanisme est bien plus complexe étant donné que plusieurs étapes limitatives apparaîtraient selon le degré d'avancement de la réaction. Cela expliquerait donc les valeurs anormalement élevées trouvées pour l'énergie d'activation, aux températures inférieures à 85°C.

L'influence de la température apparaît donc fondamentale : elle n'est pas simple mais il est possible de dire, à la vue des résultats observés, qu'il paraît exclu de travailler industriellement à température inférieure à 85°C car les cinétiques sont alors trop lentes. De plus, la diversité des résultats observés concernant la valeur de l'énergie d'activation s'explique certainement par la variété des mécanismes mis en jeu suivant la nature de l'oxydant utilisé, mais également par la valeur du potentiel redox des solutions utilisées et, par suite, de la réaction.

b) Granulométrie

Les modèles de diffusion laissent prévoir que les constantes cinétiques sont inversement proportionnelles au carré de la granulométrie.

Du point de vue pratique, il parait difficile d'assimiler les particules de minerai à des sphères, et, même sans cela, les tranches granulométriques sont relativement étendues, ce qui rend délicat le calcul d'un granulométrie moyenne : toutefois, l'approximation consistant à prendre comme granulométrie moyenne, la moyenne arithmétique des granulométries extrêmes r_1 et r_2 est généralement utilisée par les divers auteurs et est peu éloignée de la valeur exacte obtenue par intégration.

Les résultats observés (fig. 39 et 40) prouvent que dans le domaine 45 -90µ, les constantes de vitesse calculées suivant les trois modèles de diffusion sont assez bien représentées par une fonction linéaire de l'inverse de la granulométrie : un calcul de régression linéaire du logarithme de la constante de vitesse en fonction du logarithme de la granulométrie moyenne a en fait donné une relation linéaire liant la constante de vitesse à $(\frac{r_1 + r_2}{2})^{-1,78}$ dans le cadre du modèle de VALENSI. L'écart observé n'est pas étonnant dans la mesure où il est difficile d'assimiler les particules de minerai à des sphères.

D'autre part, sur la figure 40, on observe que, pour la tranche 25-45µ, la cinétique est certes accrue par rapport à celle observée avec les tranches granulométriques plus grossières mais que l'accroissement est nettement plus faible que celui attendu. Cela peut s'expliquer, d'une part, par le fait que la tranche 25-45µ est relativement plus large que les autres (le rapport des granulométries extrêmes est en effet nettement supérieur à celui observé dans les autres cas) et d'autre part, dans ce cas, une partie non négligeable du minerai introduit initialement avait tendance à flotter au-dessus de la solution en fin de réaction.

JONES (56) qui se plaçait dans l'hypothèse d'une cinétique proportionnelle à la surface du minerai exposée (la constante est

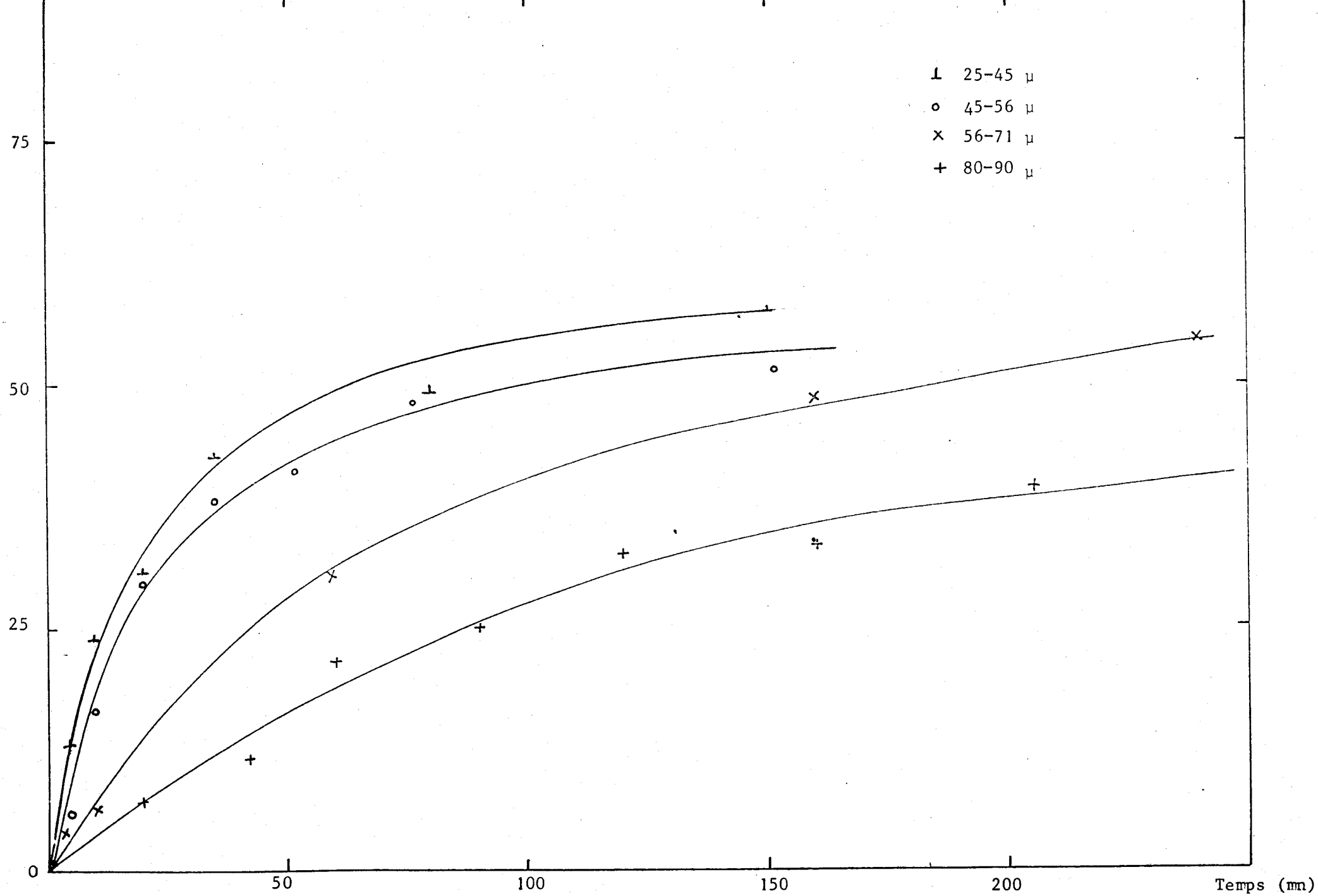
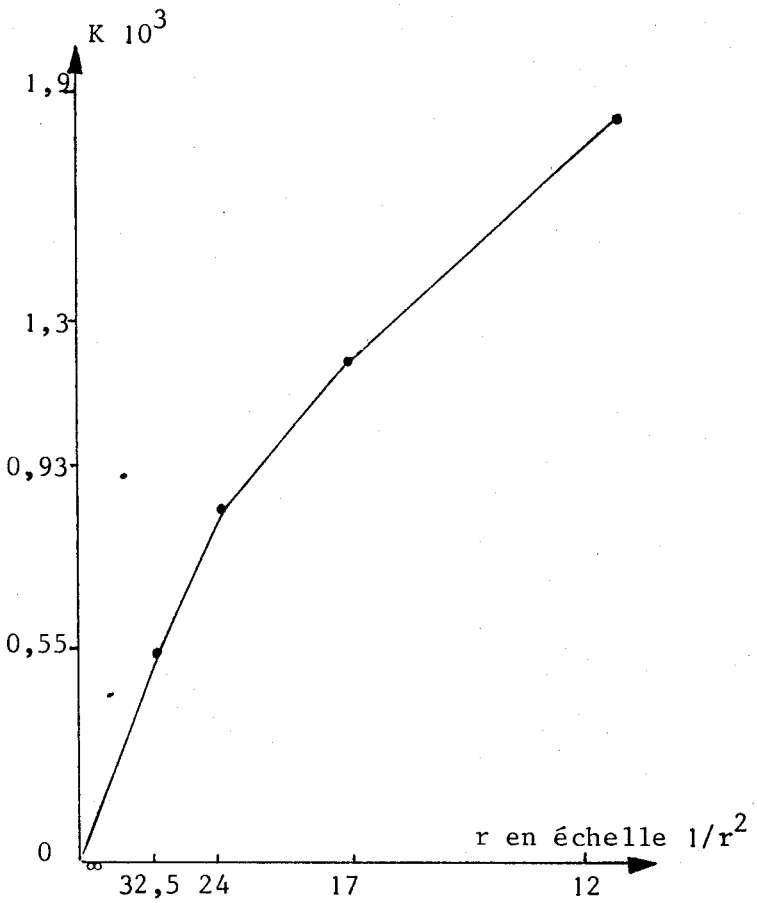


FIGURE 39 - Influence de la granulométrie sur la cinétique de lixiviation (rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)} = 1$, 4MNaCl)

alors inversement proportionnelle à la granulométrie moyenne) a observé que, pour les faibles granulométries, l'hypothèse proposée ne s'applique pas et pense que, pour expliquer l'augmentation de la cinétique inférieure à celle attendue pour les faibles granulométries, il faut faire intervenir un coefficient de rugosité.

Quant à CONDE (55) qui a opéré sur des tranches granulométriques comprises entre 37 et 10µ, il observe également que la pente de la courbe représentative diminue pour les faibles granulométries (courbe ci-contre). Il apparaît donc qu'il se pose un problème important de génie chimique pour les fines particules de minerai.



En conclusion, il est possible de dire que le broyage à une granulométrie fine favorise la cinétique de la lixiviation, mais dans une proportion moindre que le laissaient prévoir les divers modèles.

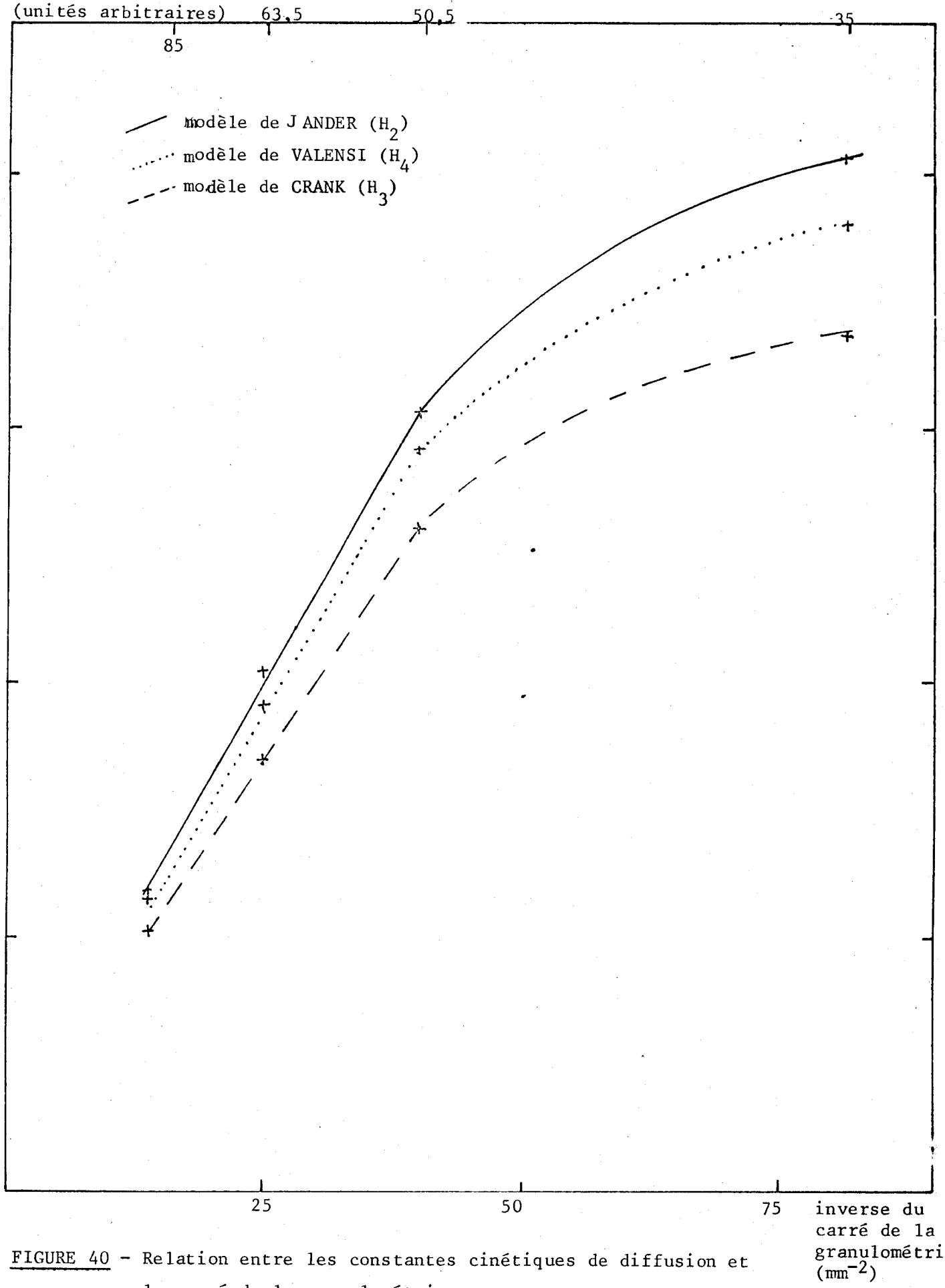


FIGURE 40 - Relation entre les constantes cinétiques de diffusion et le carré de la granulométrie moyenne.

B. Discussion de la modèlisation proposée : observation de la phase solide.

a) Observation de la phase solide

Les méthodes utilisées dans ce travail ont été essentiellement les suivantes : l'observation au microscope de micrographies de minerai, l'analyse des spectres de diffraction X, la microscopie à balayage éelctronique ainsi que la microsonde de CASTAING.

La première méthode a été essentiellement utilisée pour l'observation du minerai attaqué : la chalcopyrite, qui apparaît de couleur jaune-orangé, est facile à distinguer de la pyrite de teinte jaune tirant sur le blanc ; les autres sulfures de cuivre présents sont de couleur bleuâtre et la silice résiduelle, grisâtre (photos 20) Il est ainsi apparu que pyrite et chalcopyrite n'étaient généralement pas présentes conjointement dans de mêmes grains de minerai, ce qui permet d'exclure l'hypothèse de l'existence de mixtes minéralogiques qui se comportent, selon AMMOU-CHOKROUM (50), comme des piles galvaniques. Les diagrammes de diffraction X ont été obtenus à l'aide d'un montage Seemann-Bohlin par transmission et d'un générateur C.G.R. de type Cristallobloc 31 (conditions opératoires :V=40kV, I=12mA, anticathode de cobalt). L'analyse des diagrammes à l'aide de l'ouvrage du J.C.O.D.S. pour les minéraux (145) a permis d'observer l'évolution de la phase solide au cours des manipulations : l'intensité des raies correspondant à la chalcopyrite décroît, alors que celle des raies correspondant au soufre croît au fur et à mesure que la réaction progresse ; les raies caractéristiques de la pyrite sont toujours présentes et gagnent même en intensité en fin de réaction, attestant ainsi que la pyrite n'est pas attaquée, comme l'indique PETERS (146) en milieu chlorure ferrique. D'autre part, l'apparition de sulfures de cuivres tels que la covellite CuS est contestée. DE LA CUADRA et col (147) en ont observé la formation intermédiaire dans le cas de la lixiviation du cinabre (HgS) par des solutions de chlorure cuivrique suivant la réaction : $HgS + CuCl_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons CuS + HgCl_4^=$; JONES (56) a également mis en évidence une telle formation par oxydation anodique de la chalcopyrite à haute température sous pression. Toutefois, malgré

PHOTOS 41 :

Observation à la microsonde d'un grain de minerai partiellement recouvert de soufre

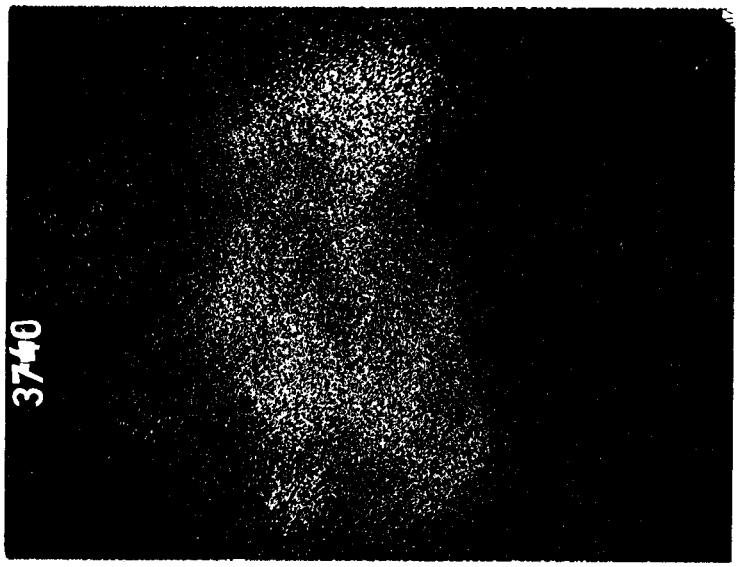
(% attaque ∿ 60%)

Conditions de lixiviation :

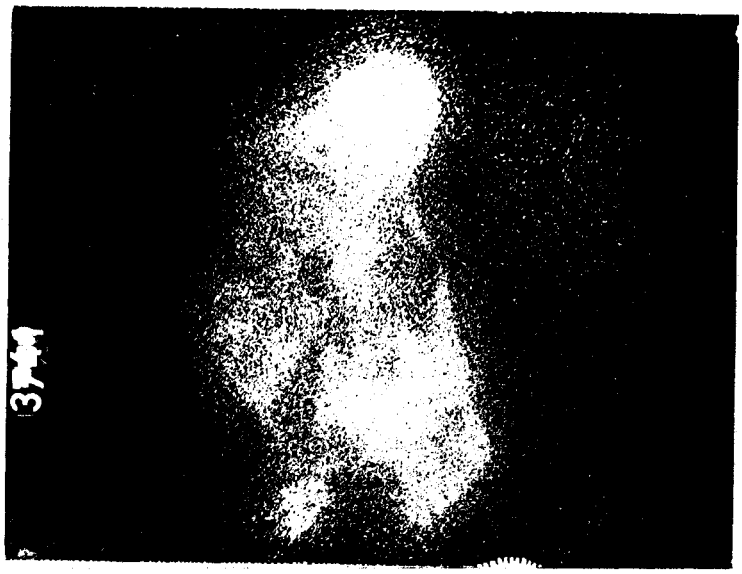
- température : 85°C
- $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ = 2,5 ; 4M NaCl
- granulométrie : 56-71μ
- durée : 260 mn
- Grossissement : 600

a - Photo électronique ⟶

b - Analyse du fer ⟶



c - Analyse du soufre ⟶



ces observations et celle de STANCZYX et RAMPACEK (23) dans le cas la lixiviation sulfurique de la chalcopyrite sous pression d'oxygène, PETERS (146) conclut que la réaction $CuFeS_2 + 2Ox \longrightarrow Fe^{2+} + 2Red + CuS + S°$ ne se produit pas dans les conditions classiques de lixiviation. Les spectres de diffraction obtenus dans le présent travail n'ont également pas permis de déceler une telle formation, ce qui n'est pas étonnant dans la mesure où la lixiviation de la covellite est plus aisée que celle de la chalcopyrite. La microscopie à balayage électronique et l'analyse par microsonde ont été mises en oeuvre au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris. Le microscope utilisé et du type Cambridge MK2 : la tension accélératrice des électrons est de 20 kV et les électrons analysés sont des électrons secondaires En ce qui concerne la microsonde, le modèle employé est un appareil Caméca-Canebax à spectromètre incliné équipé de cristaux détecteurs en Li F (pour l'analyse de Cu et Fe) est pentaerithrytol (pour l'analyse du soufre). Ces méthodes ont permis de confirmer certains mécanismes et d'un observer d'autres intéressants :

- le dépôt de soufre sur les grains de minerai apparaît clairement par analyse à la microsonde (photos 41 et 42) confirmant ainsi que c'est la réaction de lixiviation menant à la formation de soufre élémentaire qui est favorisée du point de vue cinétique :
$Cu\ FeS_2 + 3Cu(II) \longrightarrow 4Cu(I) + Fe\ (II) + 2S°$.

- le recouvrement progressif de la surface des grains de chalcopyrite par le soufre formé est particulièrement net lorsque l'on compare les analyses du soufre et des espèces métalliques suivant le degré d'avancement de la réaction (photos 41 et 42).

-la microscopie à balayage électronique à très fort grossissement a montré que le soufre formé avait en certains endroits une texture très poreuse (photo 43 b) et en d'autres une texture beaucoup plus compacte (photo 43 a)

- la taille des grains en fin de réaction apparaît très supérieure à leur taille initiale (photo 42a) : cela est dû à l'agglomération des grains recouverts de soufre, déjà observée par TSEFT et TARTARINOVA (148), qui pensent que le phénomène se déroule après la lixiviation , au niveau de la décantation ou de la foltration.

PHOTOS 42 :

Observation à la microsonde de minerai totalement recouvert de soufre (attaque totale)

Conditions de lixiviation :

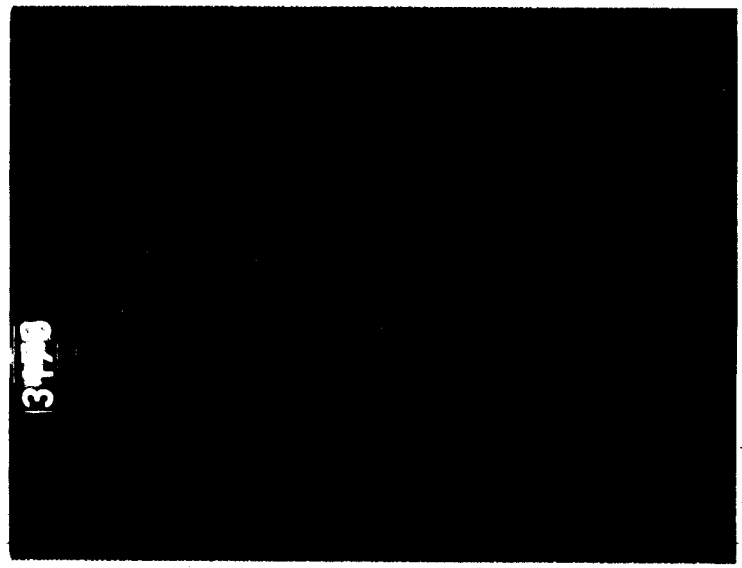
- température : 104°C
- $\frac{Cu(II)}{Cu(I)} = 1$; 4M NaCl
- granulométrie : 56-71µ
- durée : 23 h
- Grossissement : 150

Métallisation par dépôt de carbone

a - Photo électronique →

b - Analyse du soufre →

c - Analyse du cuivre et du fer →



Enfin, la mesure de surface spécifique à l'aide d'un appareil B.E.T. a démontré que la surface spécifique des grains de chalcopyrite reste très faible après leur lixiviation.

b) Manipulation complémentaires et discussion de la modélisation proposée :

Les deux aspects qu'il a paru intéressant d'essayer de préciser par des manipulaitons particulières sont, d'une part, la nature de la phase solide responsable de la limitation de la cinétique et, d'autre part, la confirmation du rôle du potentiel.

Dans la partie IV, il est apparu que les divers modèles de diffusion proposés étaient sensiblement équivalents : il n'est donc pas possible d'en tirer de conclusion déterminante quant à la nature de la phase solide à travers laquelle les espèces diffusent. Plusieurs auteurs ont très récemment proposé l'idée selon laquelle il se formait des phases non stoechiométriques, suivant en cela l'observation de BURKIN (68, par. IBa) dans le cas de la lixiviation chalcopyrite par le sulfate ferrique : AMMOU-CHOKROUM (144) explique ainsi la troisième phase de la cinétique observée en milieu ferrique à température inférieure à 60°C. Celui-ci est d'accord avec LUNGE (149) pour dire que le solide à travers lequel la diffusion se produit n'est pas du soufre, dans la mesure où celui-ci est poreux et que l'énergie d'activation observée est nettement supérieure aux énergies d'activation de réactions limitées par la diffusion en phase liquide. En effet, LUNGE, qui a opéré à potentiel régulé en milieu $Fe(NO_3)_2$-$Fe(NO_3)_3$ entre 20 et 40°C, a observé, après une phase initiale de cinétique très rapide pendant les premières minutes, une cinétique de type parabolique laissant supposer une limitation par la diffusion des espèces en phase solide : celle-ci se produirait à travers des phases non-stoechiométriques, comportant des trous d'électrons et des ions H^+ interstitiels, du type $Cu_{1-x}\ Fe_{1-2x}\ b^+_{3x}\ H^+_{2x}\ S_2$ (où les h^+ sont des trous d'électrons), qu'il n'a toutefois pu mettre en évidence. Mais le soufre formé ne nous est pas apparu uniformément poreux (photo 43). De façon à prouver que le solide qui recouvre les grains de minerai et cause ainsi la limitation de la cinétique est une phase bien différente

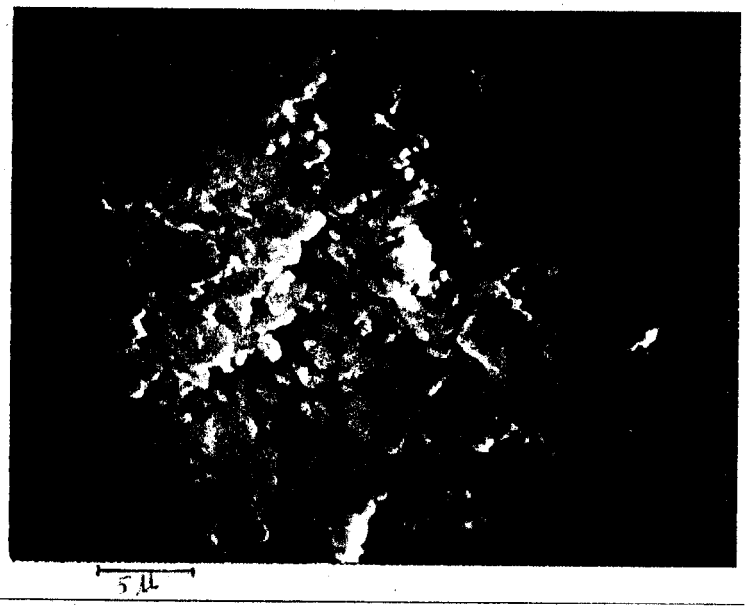


Photo a - Le soufre apparaît compact

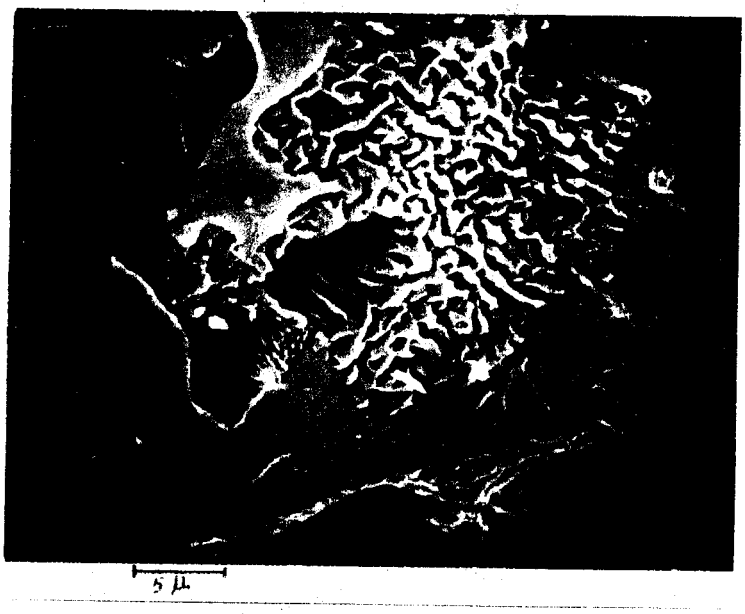


Photo b - le soufre apparaît poreux

PHOTOS 43 :

Observation du dépôt de soufre par microsonde à balayage électronique

Conditions de lixiviation : cf. Photos 42

Grossissement : 2500

de la chalcopyrite, une manipulation a été effectuée avec une agitation par ultra-sons, comme le proposent ZELIKMAN et ZVEREV (150). L'accroissement observé par rapport aux moyens classiques d'agitation l'avait déjà été par RUSIKHINA et OZOLIN (151) : il ne permet toutefois de tirer de conclusion au sujet de la nature de l'étape limitative.

Une autre méthode que nous avons mise en oeuvre a consisté à laver intermédiairement les grains de minerai partiellement attaqué par des solvants du soufre (perchloroéthylène, xylène, alcool) : la cinétique observée après ce lavage est supérieure , malgré les pertes de minerai, à ce qu'elle était auparavant, prouvant ainsi la limitation causée par le soufre (fig. 44). Toutefois, ERMILOV, après avoir souligné l'effet positif d'un dissolution intermédiaire du soufre (53), le nie quelques années plus tard (54). En fait, la nature des minerais traités est certainement fondamentale et peut expliquer l'apparition de phases intermédiaires observées par BURKIN (66) qui a opéré sur de la chalcopyrite synthétique.

. Il aurait été possible d'imaginer, à la suite du résultat obtenu après le lavage du minerai par un solvant organique, de mettre en oeuvre une extraction du soufre dans le réacteur -même de lixiviation. Toutefois, les pertes de solvant, déjà très importantes selon LUCAS et RITCEY (152), dans le cas de l'extraction liquide-liquide de l'uranium en pulpe, le seraient encore plus dans le cas présent où il est nécessaire que la phase organique soit en contact avec les particules de minerai.

Au niveau des modèles proposés, le facteur important concernant la solution était le gradient existant entre celle-ci et l'interface minerai-solide déposé. Or, au cours du présent travail, c'est le rôle du potentiel redox de la solution, et non de la concentration de l'oxydant en solution, qui est apparu fondamental : il n'est pas difficile de passer de l'un à l'autre, puisque le potentiel redox d'une solution est simplement lié au logarithme du rapport des concentrations en oxydant et réducteur . Une confirmation de l'idée de l'importance du potentiel de la solution a été apporté par les résultats obtenus au cours d'une manipulation menée dans des conditions assez analogues à celles de KAMETANI (121), où le potentiel était régulé par l'addition de $KMnO_4$ avec une concentration faible d'ions cuivriques et cuivreux dans le milieu (0,2 M/l de $CuCl_2$ et 0,2 M/l de CuCl

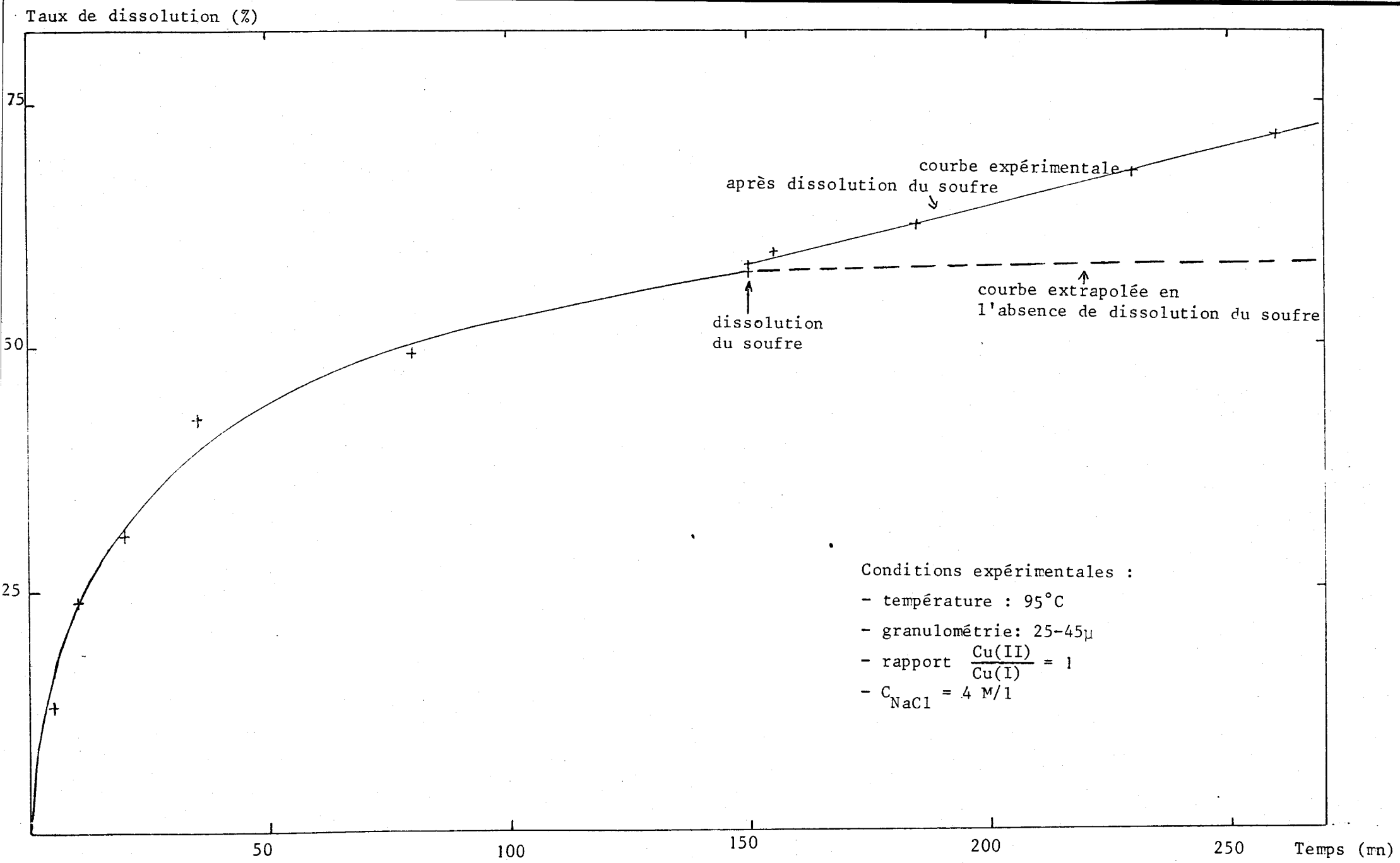


FIGURE 44 : La dissolution intermédiaire du soufre augmente la cinétique de lixiviation

pour 7g de minerai). Les résultats obtenus lors d'une telle manipulation, où le rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ était fixé à un par addition de $KMnO_4$, la température de 100°C et la granulométrie utilisée, 45-56 µ sont bien en accord avec ceux que laissaient prévoir les résultats obtenus précédemment, où le rapport $\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$ restait sensiblement constant en raison de la valeur élevée du rapport $\frac{Cu(II)}{minerai}$. Le tableau ci-dessous le prouve bien, puisque les différences observées sont relativement faibles :

Constante K dans le cadre des modèles	H_2	H_3	H_4
Résultats obtenus	$0,498\ 10^{-3}$	$0,369\ 10^{-3}$	$0,869\ 10^{-2}$
Résultat prévus	$0,512\ 10^{-3}$	$0,396\ 10^{-3}$	$0,908\ 10^{-2}$
Différence	2,8 %	7,1 %	3,2 %

De nombreux auteurs se sont rendus compte de l'importance du potentiel redox de la solution, mais ont exprimé cette idée de manière peu scientifique en parlant comme MUIR et col (153), du rôle de catalyseur des ions Cu^{2+} pour la lixiviation de sulfures de zinc et de plomb: la comparaison des deux systèmes $HCl/O_2/CuCl_2$ et $Cl_2/CuCl_2$ aurait pourtant dû les mener à une telle conclusion.

Dans le second système, si la réaction se prolonge, la sélectivité diminue, probablement à cause de l'élèvation du potentiel de la solution, c'est-à-dire que la pyrite est à son tour lixiviée et que le soufre est en partie oxydé à l'état de sulfate. En effet, PETERS (146) précise que, en milieu ferrique (Eo=770mV), la pyrite n'est pas attaquée et c'est donc à fortiori le cas en milieu cuivrique complexant (E≃600mV); d'autre part, concernant l'oxydation du sulfure, la transformation sélective en soufre élémentaire est due, en milieu cuivrique, toujours selon PETERS, à des phénomènes d'ordre cinétique. Mais toutes ces données sont bouleversées si le couple redox fixant le potentiel n'est plus Cu(II)/Cu(I), mais Cl_2/Cl^- dont le potentiel normal est de 1,39V. Toutefois, le potentiel redox de l'agent oxydant n'est pas le seul paramètre régissant la cinétique de lixiviation : dans la partie V du présent travail, il a été bien précisé que l'assimilation du potentiel de la réaction à celui de la solution à intensité nulle était une approximation, dont nous avons d'ailleurs justifié

le fondement dans le cas de nos manipulations. En effet, BAEV et ORLOV (154) insistent sur le fait que la vitesse de lixiviation correspond au courant d'échange entre le minéral et la solution, qui est fonction de l'allure relative des courbes intensité-potentiel des divers systèmes électrochimiques mis en jeu ; or ces courbes peuvent se déplacer si la concentration de certaines espèces varie ou si la nature de la phase solide évolue au cours de la réaction.

Conclusion

Dans la première partie de cette étude, l'intérêt de la voie chlorure au niveau industriel a été souligné : il est essentiellement motivé par la transformation sélective du sulfure en soufre élémentaire et la sélectivité de l'attaque de la chalcopyrite par rapport à la pyrite. Le milieu cuivrique présente, de plus, l'intérêt d'avoir une régénération relativement aisée.

Les réactions aussi bien au niveau de la phase solide qu'en solution, sont apparues fort complexes et ont été décrites en faisant quelques approximations simplificatrices. Bien des points paraissent intéressants à approfondir dans le cadre de la poursuite de travaux dans ce domaine :

- l'étude du comportement électrochimique de la chalcopyrite.
- la thermodynamique des solutions complexes utilisées.
- l'observation de la phase solide à l'aide de méthodes plus sophistiquées (spectrométries E.S.C.A. et des électrons Auger, ...)
- l'étude du génie chimiqué de la réaction pour aider à l'extrapolation industrielle, en particulier au niveau des fines granulométries.

A la suite du présent travail, des conclusions ont pu être tirées concernant la lixiviation de la chalcopyrite en milieu chlorure cuivrique :

- le processus limitatif de la cinétique apparaît être à température supérieure à 85°C la diffusion des espèces à travers une couche solide sous l'effet d'un gradient de potentiel ; l'observation du minerai lixivié à prouvé que c'est du soufre qui enrobe les grains de minerai. L'influence de la granulométrie est venue confirmer cette idée.
- le rôle du potentiel redox de la solution, qui doit être très proche de celui auquel se déroule la réaction. L'augmentation de la cinétique de la dissolution en fonction de la concentration en chlorure correspond à l'influence de celle-ci sur le potentiel redox du couple Cu(II)/Cu(I).

- le rôle de la température est déterminant : il paraît exclu de travailler industriellement à basse température, étant donné que la cinétique de lixiviation est alors trop lente. L'influence de la température est liée à celle du potentiel redox, car l'énergie d'activation de la réaction est une fonction décroissante du potentiel des solutions de lixiviation.

La continuation des travaux dans ce domaine pourrait faire le lien entre les influences observées des divers paramètres étudiés dans le cadre du calcul du "courant d'échange" des divers systèmes redox présents dans le milieu. Les cinétiques de lixiviation obtenues confirment l'intérêt industriel de ce milieu à température élevée, tout en mettant l'accent sur le ralentissement observé en fin de réaction : un taux d'extraction élevé en un temps de séjour du minerai de quelques heures sera obtenu, soit en opérant dans des conditions plus astreignantes de température et en passant sous pression, soit en utilisant des techniques délicates à mettre en oeuvre industriellement (modes d'agitation particuliers tels que les ultra-sons, attrition, dissolution intermédiaire du soufre formé, ...).

BIBLIOGRAPHIE

(1) YUND et KULLERUD
Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system
J. of Petrology, 7, p. 454-488 (1966)

(2) HABASHI
Quelques aspects modernes de la métallurgie chimique
L'Ingénieur, 59, p. 19-23 (sept 1973)

(3) GERLACH, PAWLEK et Col
L'influence de la structure du réseau de composés métalliques sur leur aptitude à la lixiviation
Erzmetall, 25, n°9, p. 448-453 (1972)

(4) FERREIRA et BURKIN
Acid leaching of chalcopyrite
Leaching and Reduction in Hydrometallurgy, p. 54-66, IMM (1975)

(5) KING, MAH et PANKRATZ
Thermodynamic properties of copper and its inorganic compounds
INCRA Monograph II (The Metallurgy of copper) (1973)

(6) PEMSLER et WAGNER
Thermodynamic investigations on chalcopyrite
Metal. Trans. B, 6B, n°2, p. 311-320 (Juin 1975)

(7) WOODCOCK
Some aspects of the oxidation of sulphide minerals in aqueous suspension
Proceedings of the Austr. I.M.M., n°198, p.47-84 (1961)

(8) BALBERYSZSKI
Hydrometallurgy in the mineral industries
Mineral Industries Bulletin, 13, n°1, p. 1-18 (1970)

(9) FORWARD et WARREN
Extraction of metals from sulphide ores by wet methods
Metallurgical Reviews, 5, p. 137-164 (1960)

(10) WADSWORTH
Advances in the leaching of sulphide minerals
Minerals Sci. Engng, 4, n°4, p. 36-47 (1972)

(11) ROMAN et BENNER
The dissolution of copper concentrates
Minerals Sci. Engng, 5, n°1, p. 3-24 (1973)

(12) YU, HANSEN et WADSWORTH
A kinetic study of the leaching of chalcopyrite at elevated temperatures
Metallurgical Transactions, 4, p. 2137-2144 (Sept. 1973)

(13) ICHIKUNI
Dissolution des minerais sulfurés en divers milieux (II)
Bull. Chem. Soc. Japan, 33, p. 1052-7 (1960)

(14) ERMILOV
Hydrochloric acid method for processing a copper-lead zinc sulphide concentrate.
Vest. Akad. Nauk. Kazakh S.S.R, 24, n°11, p. 43-9 (1968)

(15) DUTRIZAC, MAC DONALD et INGRAHAM
The kinetics of dissolution of chalcopyrite in aqueous acidic ferric sulfate solutions
Trans. A.I.M.E., 245, p. 955-9 (mars 1969)

(16) SHANTZ et MORRIS
Dichromate process demonstrated for leaching of copper sulfide concentrates
Engng Mining Journal, 176, n°5, p. 71-3 (1974)

(17) PETERS et LOEWEN
Pressure leaching of copper minerals in perchloric acid solutions
Metall. Trans. 4,p.5-14 (Janv. 1973)

(18) DOBROKHOTOV et MAIAROVA
Kinetics of the autoclave leaching of white matte
J. Appl. Chem of U.S.S.R., 36, n°10, p. 2080-5 (1963)

(19) PETERS et MAJIMA
Electrochemistry of sulphide dissolution in hydrometallurgical systems.
VIII International Mineral Processing Congress, Léningrad (1968)

(20) DOBROKHOTOV et MAIAROVA
Kinetics of autoclave leaching of chalcopyrite
J. Appl. Chem. U.S.S.R., 35,n°8 ,p. 1637-1642 (1962)

(21) WARREN
A study of the acid pressure leaching og chalcopyrite, chalcocite, and covellite
Austral. J. of Applied Science, 9, n°1, p. 36-51 (1958)

(22) VISZOLYI, VELTMAN, WARREN et MACKIW
Copper and elemental sulphur from chalcopyrite by pressure leaching,
J. of Metals, 19, p. 52-59 (Nov. 1967)

(23) STANCZYK et RAMPACEK
Oxidation leaching of copper sulphides in acidic pulps at elevated temperatures
U.S. Bur. of Mines R. I. 6193 (1963)

(24) PRATER et QUENEAU
The sulfation of copper-iron sulphides with concentrated sulfuric acid
J. of Metals, 22 , p. 23-27 (Déc. 1970)

(25) BRAUN, LEWIS et WADSWORTH
In place leaching of primary sulfide ores : laboratory leaching data and kinetics model
Metall. Trans., 5, p. 1717-25 (Août 1974)

(26) BJORLING et KOLTA
Wet oxidation as a method of utilisation of chalcopyrite, sphalerite, and molybdenite.
J. Chem. UAR, 12, n°3, p423-435 (1969)

(27) PRATER, QUENEAU et HUDSON
Nitric acid route to processing copper concentrates
Trans. S.M.E. A.I.M.E., 254, n°2, p. 117-122 (1973)

(28) HABASHI
Action of nitric acid on chalcopyrite
Trans. S.M.E. A.I.M.E., 253, n°3, p. 224-230 (1973)

(29) CARNAHAN et HEINEN
Simulated in situ leaching of copper from a porphyry ore
U.S. Bur. of Mines, TPR 69 (mai 1973)

(30) SHERMAN et STRICKLAND
Dissolution of lead sulphide ores in acid chlorine solutions
Trans. A.I.M.E., 299, p795-800 (Juin 1957)

(31) SHERMAN et STRICKLAND
Dissolution of pyrite ores in acid chlorine solutions
Trans A.I.M.E., 209, p1386-8 (oct 1957)

(32) FORTUNATOV et Col
Chlorination of sulphide ores by chlorine in liquid sulfur chloride
Soviet. Progr. in chemistry, 32, n°4, p 406-411 (1965)

(33) JACKSON et STRICKLAND
The dissolution of sulphide ores in acid chlorine solutions
Trans. A.I.M.E., 212, p. 373-9 (Juin 1958)

(34) GROVES et SMITH
Reactions of copper sulphide minerals with chlorine in aqueous systems
U.S. Bur. of Mines RI7801 (1974)

(35) HAVER et WONG
Recovering elemental sulfur from non-ferrous minerals
U.S. Bur. of Mines RI7474 (1971)
Recovery of copper, iron, sulfur from chalcopyrite concentrate using a ferric chloride leach
J. of Metals, 23, p. 25-29 (Fév. 1971)

(36) DUTRIZAC et MAC DONALD
Percolation leaching of bornite ore
Proc. Australas. IMM, 245, p. 25-31 (mars 1973)

(37) ZIMMERLEY, MALOUF et Col (Kennecott Copper Corp.)
pH adjusted controlled-iron-content, cyclic leaching processes for copper bearing rock materials
U.S. Pat. 3,330, 650 (Juil 1975)

(38) ORTLOFF et COOKE (Esso Prod. Res. Comp.)
Mineral recovery
U.S. Pat. 3, 574, 599 (avr. 1971)

(39) DUTRIZAC
Ferric ion as a leaching medium
Minerals Sci. Engng, 6, p. 59-10 (1974)

(40) THOMAS, INGRAHAM et MAC DONALD
Kinetics of dissolution of synthetic digenite and chalcocite in aqueous ferric sulphate solutions
Can. Met. Quart. 6, n°3, p. 281-292 (1967)

(41) THOMAS, INGRAHAM
Kinetics of dissolution of synthetic covellite in aqueous ferric sulfate solutions
Can. Met. quart., 6, n°2, p. 153-165 (1967)

(42) DUTRIZAC, MAC DONALD
The kinetics of dissolution of covellite in acidified ferric sulphate solutions
Can. Met. Quart., 13, n°3, p. 423-433 (1973)

(43) DUTRIZAC, MAC DONALD et INGRAHAM
The kinetics of dissolution of bornite in acidic ferric sulphate solutions
Metall. Trans., 1, p. 225-231 (Janv. 1970)

(44) DUTRIZAC, Mac DONALD, et INGRAHAM
The kinetics of dissolution of cubanite in aqueous acidic ferric sulphate solutions
Metall. Trans., 1, p. 3083-8 (Nov. 1970)

(45) DUTRIZAC et MAC DONALD
The kinetics of dissolution of enargite in acidified ferric sulphate solutions
Can. Met. Quart., 11, n°3, p. 469-476 (1972)

(46) BECKSTEAD, MUNOZ, SEPULVEDA, HERBST, MILLER, OLSON et WADSWORTH
Acid ferric sulfate leaching of attritor-ground chalcopyrite concentrate
Int. Symp. on Copper Extraction and Refining - Las Vegas (Fév. 1976)

(47) DUTRIZAC, MAC DONALD et INGRAHAM
Effect of pyrite, chalcopyrite and digenite on rate of bornite dissolution in acidic ferric sulphate solutions
Can. Met. Quart, 10, n°1, p.3-7 (1971)

(48) DUTRIZAC et MAC DONALD
The effect of some impurities on the rate of chalcopyrite dissolution
Can. Met. Quart., 12, n°4, p.409-420 (1973)

(49) ICHIKUNI
Action des ions du fer trivalent sur la chalcopyrite
Bull. of the Chem. Soc. of Japan, 35, p. 1765-8 (1962)

(50) AMMOU-CHOKROUM
Aspects électrochimiques de la dissolution des sulfures et minerais sulfurés
Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie 98, p. 121-9 (1975)

(51) NAGARAJ et VAJU
Electro-hydrometallurgical recovery of copper from chalcopyrite con concentrates
Master of Science Thesis, Indian Institute of Science, Bangalore (août 1974)

(52) KLETS et LIOPO
Behavior of chalcopyrite in salt leaching
Tr. Irkutsk. Politekh. Inst., 27, p. 123-130 (1966)

(53) ERMILOV
Lixiviation de concentrés polymétalliques avec dissolution simultanée du soufre
Tr. Inst. Met. I. Obogash., 3, p. 168-183 (1960)

(54 ERMILOV, TKACHENKO, et TSEFT
Cinétique de la dissolution de la chalcopyrite en milieu chlorure ferrique
Tr. Inst. Met. I. Obogash, 30, p. 3-14 (1969)

(55) CONDE
Contribution à la valorisation des amas pyriteux. Etude de la cinétique de dissolution de la chalcopyrite par les sels ferriques
Thèse de Docteur-Ingénieur, Univ. de Nancy (Juillet 1974)

(56) JONES
The leaching of chalcopyrite
Ph. D. Thesis- Univ. of Br. Columbia (Mai 1974)

(57) BLAZY
La lixiviation des sulfures - Application à la minéralurgie
Industrie Minérale; Minéralurgie, p. 193-202 (Nov. 1973)

(58) SCHANTZ et FISCHER
Leaching chalcocite with cyanide
Engng and Mining Journal, Vol. 117, n° 10, p. 72-4 (1976)

(59) KUHN, ARBITER, KLING
Anaconda's Arbiter process for copper
C.I.M. Bull,67 , n° 742, p. 62-73 (1974)

(60) TSEFT, ABLANOV et Col.
Sur le traitement des concentrés du cuivre après élimination du plomb et du zinc
Tr Inst. Met. I. Obogash, 8, p.107-112 (1963)

(61) CATHRO
Recovery of copper from chalcopyrite concentrates by means of sulphur activation, cupric chloride leach and electrolysis
Proc. Australas. IMM , 252, p. 2-11 (1974)

(62) PARKER
Hydrometallurgy of copper in solvent mixtures
Search, 4, n°10, p. 426-432 (1973)

(63) CATHRO
Segregation and acetonitrile leaching tests on Ukaparinga copper ore
Proc. Autralas. IMM, 248, p. 17-21 (Déc. 1973)

(64) PARKER, MUIR, GILES et Col
The leaching of copper from sulphur activated chalcopyrite with cupric sulphate in nitrile-water mixtures
Hydrometallurgy, 1, p. 169-181 (1975)

(65) MAJIMA
How oxidation effects selective flotation of complex sulphide ores.
Can. Met. Quart.; 8, n°3; p. 269-273 (1969)

(66) PETERS
The physical chemistry of hydrometallurgy
International Symposium on Hydrometallurgy, p. 205-228 - Chicago (1973)

(67) FERREIRA
High-temperatures F-pH diagrams for the systems S-H_2O, Cu-S-H_2O and Fe-S-H_2O - Leaching and reduction in hydrometallurgy,
IMM p. 67-85; (1975)

(68) BURKIN
The winning of non-ferrous metals -
Proc. R. Soc. Lond. A., 338, p. 419-437 (1976)

(69) BAUR, GIBBS et WADSWORTH
Initial stage of sulfuric acid leaching kinetics of chalcopyrite using radiochemical techniques
U;S. Bur. of Mines, RI7823 (1974)

(70) CHEN et HARVEY
Cation self-diffusion in chalcopyrite and pyrite
Met. Trans. B., 63, p. 331-9 (Juin 1975)

(71) HISKEY et WADSWORTH
Galvanic conversion of chalcopyrite
Met. Trans. B., 6B, p. 183-190 (mars 1973)

(72) COMINCO LTD
Procédé hydrométallurgique de traitement de sulfures complexes de cuivre et de fer
Brevet Fr. 2.128-615 (Oct 1972)

(73) SHIRTS, WINTER, BLOOM et POTTER
Aqueous reduction of chalcopyrite concentrates with metals
U.S. Bureau of Mines, RI7953 (1975)

(74) NICOL
Mechanism of aqueous reduction of chalcopyrite by copper, iron and lead
Trans. IMM Sect. C; 84, n° 829, p.C.206 -9 (1975)

(75) A.N.V.A.R.
Procédé pour la valorisation des produits sulfurés contenant des métaux
Brevet Fr 2.225.528 (Nov 1974)

(76) BLAZY, VESTIER, CUNIN et HOUOT
Copper leaching from pyritic ores
Int. Symp. on Copper extraction and refining, p. 738-751, Las Vegas (Fév. 1976)

(77) BIEGLER et CONSTABLE
Upgrading and activation of chalcopyrite concentrate
Trans. IMM Sect C, 85, p. 23-29 (mars 1976)

(78) SUBRAMANIAN et JENNINGS
Review of the hydrometallurgy of chalcopyrite concentrates
Can. Met. Quart, 11, n°2, p. 387-400 (1972)

(79) DASHER
Hydrometallurgy for copper concentrates
CIM Bull., 66, p. 48-56 (mai 1973)

(80) UGARTE
Hidrometalurgia de concentrades da cobre
Minerales, 28, n° 122, p. 21-6 (1973)

(81) PAYNTER
A review of copper hydrometallurgy
J. South Afr. IMM, 74, n°4, p. 158-170 (1973)

(82) ROSENZWEIG
Copper makers look to sulfide hydrometallurgy
Chem. Engng, 83, n°1, p. 79-81 (1976)

(83) WADSWORTH
Annual review of extraction and process metallurgy
Metallurgical Processes - Hydrometallurgy
J. of Metals, 28, p. 4-8 (mars 1976)

(84) BJORLING
Leaching of mineral sulphides by relative oxydation at normal pressure
Inst. Symp. on Hydrometallurgy, p. 701-717, Chicago (1973)

(85) BJORLING, FALDT, LINDGREN et TOROMANOV
A nitric acid route in combination with solvent extraction for hydrometallurgical treatment of chalcopyrite
Inst. Symp. on Copper Extraction and Refining. p. 725-737, Las Vegas (1976)

(86) E.I. DUPONT DE NEMOURS
Procédé Hydrometallurgique de récupération du cuivre à partir de minerais enrichis sulfurés
Brevet Fr. 2.190.928 (Fév. 1974)

(87) KENNECOTT COPPER CORP
Nitric acid process for recovering metal values from sulfide ore materials containing iron sulfides
U.S. Pat. 3, 793, 429 (1974)

(88) INT. NICKEL COMP of CANADA
Lessivage oxydant de minerais sulfurés
Brevet Fr. 2.173-175 (Oct. 1973)

(89) ANACONDA CO.
Récupération de métaux
Brevet Fr 2.175.074 (Oct 1973)

(90) ARBITER, MILLIGAN et MAC CLINCY
Metal production from copper ammine solution with sulfur oxide
Symp. on Hydrometallurgy, I. Ch. E, p. 11-19, Manchester (Avril 1975)

(91) FONSECA
Ammonia-oxidative leach of chalcopyrite
C.I.M. Bull, 67, n° 747, p. 105-110 (Juillet 1974)

(92) GERLACH, GOCK et GHOSH
Activation and leaching of chalcopyrite concentrates with dilute sulfuric acid
Inst. Symp. on Hydrometallurgy, p. 403-416, Chicago (1973)

(93) BIANGARDI et PIETSCH
The treatment of sulphidic copper ores by the Lurgi-Mitterberg Process
Symp. on Hydrometallurgy, I. Ch. E., p. 5.1-5.7, Manchester (Avr. 1975)

(94) HAVER, BAKER et WONG
Improvements in the ferric chloride leaching of chalcopyrite concentrates
U.S. Bur. of Mines, RI 8007 (1975)

(95) HAVER et WONG
Ferric chloride-basic leaching of galena concentrate
U.S. Bur. of Mines, RI 8105 (1976)

(96) COMINCO LTD
Copper Hydrometallurgy
Can. Pat. 938.793 (Déc 1973)

(97) HOEPFNER
Electrolytic production of metals
U.S. Pat. 507,130 (Août 1893)

(98) HOEPFNER et ORTH
Leaching and extraction of metals from their ores
U.S. Pat. 704, 639 (Juil. 1902)

(99) CHAMBER'S PROCESS LTD
Procédé de préparation de cuivre métallique
Brevet Fr. 2.127.007 (Oct 1972)

(100) DU PONT DE NEMOURS
Récupération de métaux à partir de concentrés de minerais.
Brevet Fr. 2.193.092 (Fév. 1974)

(101) SOC. MIN. METAL. PENNAROYA
Procédé perfectionné pour l'obtention de cuivre à partir de minéraux cuprifères
Brevet Fr. 2.271.304 (Déc. 1975)

(102) DEMARTHE, GANDON et GEORGEAUX
A new hydrometallurgical process for copper
Int Symp. on Copper Extraction and Refining, p. 825-848, Las Vegas(1976)

(103) SOC. MIN. METAL. PENNAROYA
Procédé pour l'obtention du cuivre à partir de concentrés sulfurés.
Brevet Fr. 2.271.303 (Déc. 1975)

(104) KUNDA, HITESMAN et VELTMAN
Treatment of sulphidic copper concentrate in chloride systems
Int. Symp. on Copper extraction and refining, p. 793-813, Las Vegas (1976)

(105) CYPRUS MET. PROC. CORP.
Procédé électrolytique de dissociation des métaux à partir de leurs sulfures
Brevet Fr. 2.180.661 (Nov. 1973)

(106) ALLEN et KRUESI
Cymet electrometallurgical process fortuating base metal sulfide concentrates
Joint Meeting MMIJ - AIME, Tokyo, Print T.IVb 4 (mai 1972)

(107) KRUESI, ALLEN et LAKE
Cymet process-hydrometallurgical conversion of base-metal sulphide to pure metals
C.I.M. Bull. , 66, p. 81-7 (Juin 1973)

(108) KRUESI
Cymet copper reduction process
Mining Congress Journal, 60, p. 22-3 (Sept 1974)

(109) CYPRUS MET. PROC. CORP.
Procédé d'oxydation des sulfures métalliques en milieu aqueux
Brevet Fr. 2.276.258 (Janv. 1973)

(110) DUVAL CORP.
Procédé hydrometallurgique de production de cuivre
Brevet Fr. 2.157.835 (Juin) 1973)

(111) DRESHER
Chemical Processing
Mining Engng, 27, n°2, p. 58-60 (1975)

(112) DUVAL CORP.
Procédé hydrometallurgique de production du cuivre
Brevet Fr 2.257.697 (Août 1975)

(113) JANSEN et MILLIGAN
Development in sulfur disposal techniques in hydrometallurgy
J. of Metals, 27, n°1, p. 13-27 (1975)

(114) LANGER, KAUN et NAMETZ
Cupric chloride hydrometallurgical process for copper recovery from scarp
J. of Metals, 28, n°7, p. 9-14 (1976)

(115) TURPIN
Etude de l'électrooxydation comme acide à la lixiviation de minerais pauvres.
Contrat D.G.R.S.T. 73-7-1495 (1975)

(116) BENOIT et DERANSART
les mesures physico-chimiques dans l'industrie
Technique et Documentation - Entreprise Moderne d'Edition (1976)

(117) WADSWORTH
Hydrometallurgy, course proposed by the T.M.S. Continuing Education (1973)

(118) HABASHI
Principles of extractive metallurgy,
Gordon and Breach (1970)

(119) MADSEN, WADSWORTH et GROVES
Application of a mixed kinetics model to the leaching of low grade copper sulfide ores,
Trans. - SME-AIME , 258, n° 1, p. 69-75 (1975)

(120) NICOL, NEEDES, et FINKELSTEIN
Electrochemical model for the leaching of uranium dioxide
Leaching and reduction in hydrometallurgy
I.M.M. , p. 1-19 (1975)

(121) KAMETANI
Some aspects of anodic oxidation of sulphide suspension for direct electrowinning of metals
Joint Meeting on Cell Design in Electrowinning and in Electrorefining
Southampton (Juil 1974)

(122) GLODZINSKA et ZEMBURA
Solubility of cuprous chloride in hydrochloric acid at 25°C
Rocziniki Chemii, 48, p. 341-3 (1974)

(123) CHALTYKJAN
Properties of cuprous complexes
Zhurnal Obshchej Khimi, 18, p. 1626-1638 (1948)

(124) HURLEN
Electrochemical behaviour of copper in acid chloride solutions
Acta Chemica Scandinavica 15, p. 1231-8 (1961)

(125) AHRLAND et RAWSTHORNE
The stability of metal halide complexes in aqueous solution
VII - The chloride complexes of copper (I).
Acta Chemica Scandinavica 24, p. 157- 172 (1970)

(126) VASIL'EV et KUNIN
Thermodynamic characteristics of the reactions for the formation of copper (I) chloro-complexes in aqueous solutions.
Russian Journal of Inorganic Chemistry, 20, n°7, p. 1050-3; (1975)

(127) LOURIE
Aide-mémoire de chimie analytique
Editions Mir (Traduction française), (1975)

(128) HELGESON
Thermodynamic of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures
American Journal of Science - 267, p. 729-804 (été 1969)

(129) BJERRUM
Studies on acido-complex formation - I - Optical investigations of $CuCl_2$ in mixture with other chlorides.
Kgl = Danske Vidensk. Selsk. Mat-Fys Medd. ,22, N° 18, (1946)

(130) GRIMALDI et LIBERTI
Quantitative determination of the equilibria of copper, cobalt, nickel and cadmium ions in chloride solutions by mean of ion-exchange papers
Journal of Chromatography, 15,p510-3 (1964)

(131) ASHURST
The thermodynamics of formation of chlorocomplexes of nickel and copper(II) in perchlorate medium
National Institute for Mettallurgy, Report n° 1712 (mai 1975)

(132) KHAN et SCHWING-WEILL
Stability and electronic spectra of copper (II) chloro-complexes in aqueous solutions
Inorganic Chemistry, 15, n° 9, p. 2202-5 (1976)

(133) BROMLEY
Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions.
A. I. Ch. E. Journal, 19, n°2, p. 313-320 (1973)

(134) COGNET M-Cl.
Thermodynamique de l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) par un échangeur cationique à partir de solutions aqueuses concentrées en chlorure et sulfate de sodium.
Thèse de docteur-ingénieur, Strasbourg (1977)

(135) SUCHA et URNER
Détermination titanométrique de Cu (IetII) et Fe (II et III)
Collection Czechoslov. Chem. Commun. , 29, p. 1612-7 (1964)

(136) PITZER et KIM
Thermodynamics of electrolytes - Activity and osmotic coefficients for mineral electrolytes
J. of the Amer. Chem. Soc., 96, n°18, p 5701-7 (1974)

(137) KUSIK et MEISSNER
Calculating activity coefficients in hydrometallurgy : a review.
Int. J. of Mineral Processing, 2, p. 105-115 (1975)

(138) BECKSTEAD et MILLER
Ammonia oxidation leaching of chalcopyrite-Reaction kinetics
Metall Trans. B,8B, N°1, p. 19-29 (mars 1977)

(139) MUNOZ-RIBADENEIRA et GOMBERG
Leaching of chalcopyrite ($CuFeS_2$) with sodium chloride sulfuric acid solutions .
Nuclear Technology, 11, p. 367-371 (Juil. 2971)

(140) THAKUR, SAROS et ASHA GUPTA
Effect of sodium nitrate and sodium chloride on acid leaching of chalcopyrite
Journal of Mines, Metals and Fuels, p. 118-123 (Avril 1976)

(141) DUTRIZAC et MAC DONALD
The effect of sodium chloride on the dissolution of chalcopyrite under simulated dump leaching conditions
Metallurgical transactions, 2, p.2310-2 (Août 1971)

(142) BONAN, CARLY et SIBUT-PINOTTE
Electrooxydation des chalcopyrites
Industrie Minérale (en cours de parution)

(143) BRITTAN
Variable activation energy model for leaching kinetics
Int. Journal of Mineral Processing, 2, p. 321-331 (1975)

(144) AMMOU-CHOKROUM et col
Oxydation ménagée de la chalcopyrite en solution acide : analyse cinétique des réactions.
(Communication privée)

(145) Joint Committee on Powder Diffraction Standards
Selected powder diffraction data for minerals
J.C.P.D.S., 1ère édition (1974)

(146) PETERS
Direct leaching of sulfides : chemistry and applications
Metall. Trans. B, 7B, p. 505-517 (Déc. 1976)

(147) DE LA CUADRA et Col
Cinnabar leaching in a chloride medium using oxigen as oxidiser
Ier Congreso International del Mercurio, T.I , p. 369-375,
Barcelone (1974)

(148) TSEFT et TARTARINOVA
Methods of selective extraction of iron, copper and sulfur from copper concentrates of central Kazakhstan
Vest. Akad. Nauk. Kazakh., S.S.P., 14, n° 8, p. 32-42 (1958)

(149) LUNGE
A study of chalcopyrite dissolution in acidic ferric nitrate by potentiometric titration
Hydrometallurgy, 2, p. 51-64 (1976)

(150) ZELIKMAN et ZVEREV
Intensification and development of leaching processes in hydrometallurgy
Izv. Vyssh. Uchebn. Zavedn. Cvetn. Metall., 18, n°1, p. 19-25 (1975)

(151) RUSIKHINA et OZOLIN
Effect of an ultrasonic field on the leaching of copper ores
Mater. Uses. Karf. Fiz.-Khim. Metod. Razrab.
Mestowzhd. Polez. Iskop., p. 86-107 (1969)
d'après Chem. Abstr., 79, 33919r (1973)

(152) LUCAS et RITCEY
Use of additives to reduce solvent losses in a uranium solvant-in-pulp process
C.I.M. Bulletin, 68,n°6, p. 95-102 (1975)

(153) MUIR, GALE, PARKER, et GILES
Leaching of the Mac Arthur River lead-zinc sulphide concentrate in aqueous chloride and chlorine systems
Proc. Australas. I.M.M., n° 259, p. 23-35 (Sept 1976)

(154) BAEV et ORLOV
Electrochemical mechanism of the dissolution of sulphides
Soviet. Non-ferrous Metals Research, 3, n°5, p. 182-4 (1975)

(155) MEYERS, KAMERSMA et KRAFT
SO_2 pressure leaching of copper ore
Environmental Science and technology, 9, n°1, p. 70-1 (1975)

(156) ROSSINI, WAGMAN, EVANS, LEVINE et JAFFE
Selected values of chemical thermodynamic properties
Circular of the National Bureau of Standards n° 500, U.S.Dept of Commerce (1952)

ANNEXE 1

PROGRAMME DE TRAITEMENT DES DONNEES

Le programme dont l'organigramme et le listing suivent permet tout d'abord de lire les données qui se présentent sous forme d'un ensemble de points (X, y) où X représente le temps de réaction et y le pourcentage d'extraction. A partir des modèles, les ordonnées Y sont calculées à partir des pourcentages d'extraction. A la suite d'un simple calcul de régression linéaire sont alors calculés* :

- la pente de la droite (qui représente la pseudo-constante cinétique) :

$$A = \frac{N.SXY - SX.SY}{N.SX^2 - SX.SX}$$

- l'ordonnée à l'origine :

$$\frac{SY.SX^2 - SX.SXY}{N.SX^2 - SX.SX}$$

- la variance sur les Y :

$$\frac{\frac{SY^2 - SY.SY}{N} - A.\frac{SXY - SX.SY}{N}}{N - 2}$$

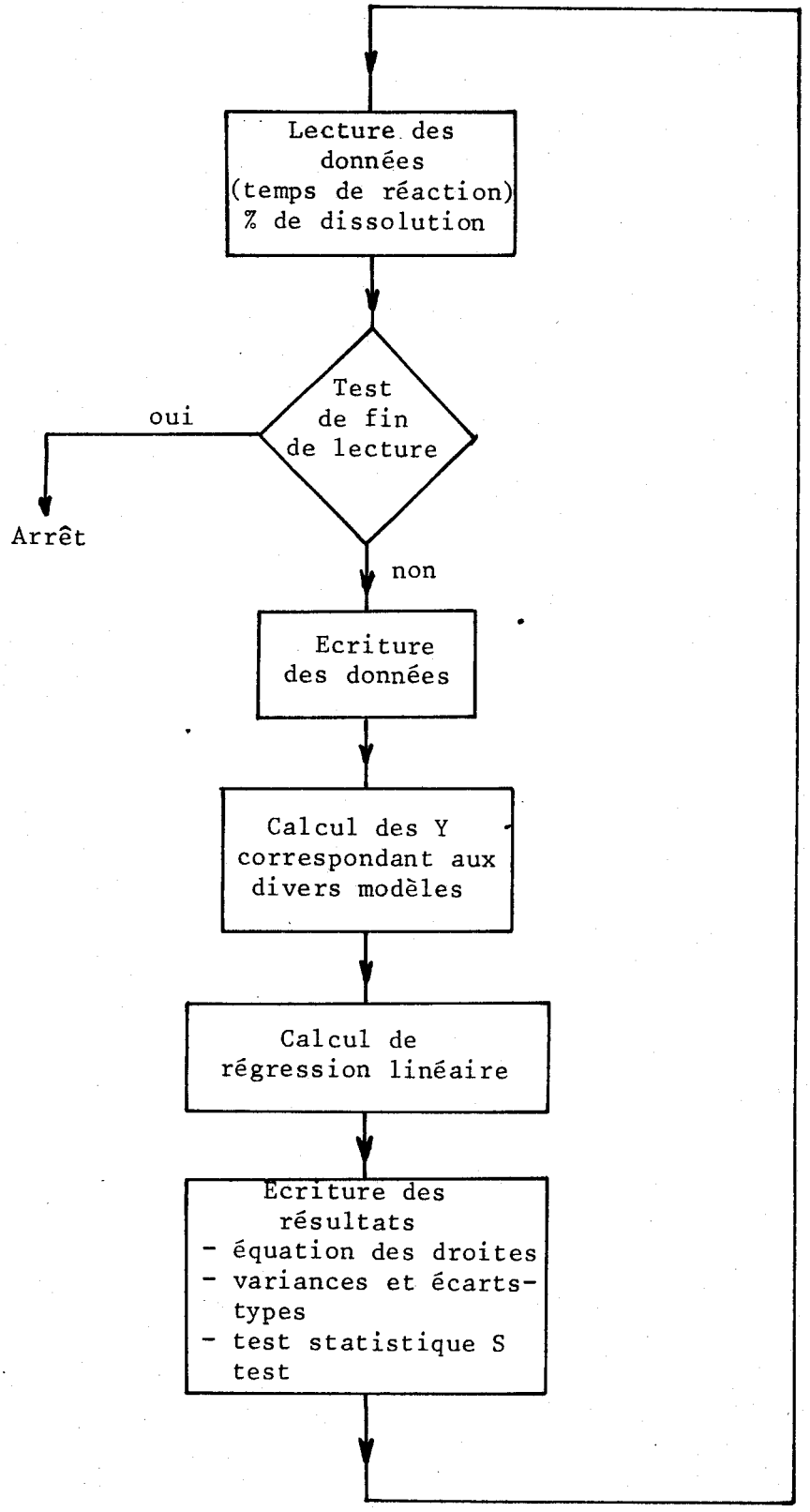
- la variance sur la pente :

$$\frac{\frac{SY^2 - SY.SY}{N} - A.\frac{SXY - SX.SY}{N}}{N.SX^2 - SX.SX} \cdot \frac{N}{N-2}$$

- la variance sur l'ordonnée à l'origine :

$$\frac{\frac{SY^2 - SY.SY}{N} - A.\frac{SXY - SX.SY}{N}}{N - 2} \cdot \frac{SX^2}{N.SX^2 - SX.SX}$$

* SX représente la somme des X (temps de réaction)
SY " " Y (ordonnée calculée dans le cadre d'un modèle)
SX^2 " " des X au carré
SY^2 " " des Y au carré
SXY " " des X.Y
N " " de points



ORGANIGRAMME DU PROGRAMME
DE TRAITEMENT DES DONNEES

```
1.
2.
3.        ************************   PROGRAMME PRINCIPAL   ************************
4.
5.
6.          DIMENSION T(100),X(100),Y(100),TITRE(10),AND(4),S2(3),S(3)
7.          COMMON/PGTSOR/IEC,IAD
8.          DATA [illegible]/4H [illegible] T,4H [illegible] ,4H [illegible] ,4H [illegible] /
9.      200 FORMAT(/25X,'FORMATION [illegible]',I1/25X,11(1H*))
10.         IPOC=1
11.         T=R
12.         [illegible]=1
13.       1 CALL LECTUR(T,X,TITRE,[illegible])
14.         IF (T.EQ.0.2) STOP
15.         CALL ECRTRE(T,X,TITRE,[illegible])
16.         [illegible]=0
17.       2 CALL CALCUL(R,F,N,KEY)
18.         GOTO(1,200) KEY
19.         CALL ECRTRE(T,F,AND,N)
20.         CALL COURT2(T,F,[illegible],S2,S,STEST,[illegible])
21.         CALL [illegible]RT2([illegible],S2,S,STEST)
22.         GOTO(2,2,2,1) KEY
23.         END
```

```
      SUBROUTINE LECTUR(X,Y,TITRE,N,MAXK)
      DIMENSION X(1),Y(1),TITRE(1)
      COMMON/ENTSOR/LEC,IMP
  101 FORMAT(8E10.4)
  102 FORMAT(19A4,I4)
  200 FORMAT(//20X,19A4/)
      READ(LEC,102,END=1) (TITRE(I),I=1,19),N
      READ(LEC,101) (X(I),Y(I),I=1, )
      WRITE(IMP,200) (TITRE(I),I=1,19)
      RETURN
    1 MAXK=2
      RETURN
      END
```

- les écarts-types qui sont les racines carrées de la variance

- l'écart statistique S test = $\frac{\text{N."écart-type sur les Y"}}{\text{SY}}$

```
      SUBROUTINE ECHTFE(X,Y,ANOM,N)
      DIMENSION X(1),Y(1),ANOM(1),NU(3)
      COMMON/ENTSOR/LEC,IMP
  200 FORMAT(//4(3X,2A4,10X,2A4,IX)/)
  202 FORMAT(/30X,I3,' POINTS'/)
  201 FORMAT(4(F11.3,E19.5))
      N1=N/4
      N2=N-4*N1
      NU(1)=N1
      NU(2)=N1
      NU(3)=N1
      IF(N2.EQ.3) NU(3)=N1+1
      IF(N2.EQ.2) NU(2)=N1+1
      IF(N2.EQ.1) NU(1)=N1+1
      WRITE(IMP,200) (ANOM(I),I=1,4),(ANOM(I),I=1,4),(ANOM(I),I=1,4),
     1(ANOM(I),I=1,4)
      DO 1 I=1,N1
      J=I+NU(1)
      K=J+NU(2)
      L=K+NU(3)
    1 WRITE(IMP,201) X(I),Y(I),X(J),Y(J),X(K),Y(K),X(L),Y(L)
      N2=N2+1
      GO TO (2,3,4,5),N2
    3 WRITE(IMP,201) X(NU(1)),Y(NU(1))
      GO TO 2
    4 NU(2)=NU(1)+NU(1)
      WRITE(IMP,201) X(NU(1)),Y(NU(1)),X(NU(2)),Y(NU(2))
      GO TO 2
    5 NU(2)=NU(1)+NU(1)
      NU(3)=NU(1)+NU(2)
      WRITE(IMP,201) X(NU(1)),Y(NU(1)),X(NU(2)),Y(NU(2)),X(NU(3)),Y(NU(3
     1))
    2 WRITE(IMP,202)
      GO TO
      END
```

```
      SUBROUTINE CALFUN(Y,F,N,KEY)
      DIMENSION Y(1),F(1)
      KEY=KEY+1
      GO TO (1,3,5,7),KEY
    1 DO 2 I=1,N
    2 F(I)=1.-(1.-Y(I))**(1./3.)
      RETURN
    3 DO 4 I=1,N
    4 F(I)=F(I)*F(I)
      RETURN
    5 DO 6 I=1,N
    6 F(I)=1.-Y(I)*2./3.-(1.-Y(I))**(2./3.)
      RETURN
    7 DO 8 I=1,N
      F(I)=(1.-0.29*Y(I))**(2./3.)-0.2**(1.-Y(I))**(2./3.)
    8 F(I)=100.*F(I)-71.
      RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE CORT2(X,Y,N,S2,S,ST,ST2,T,N)
      DIMENSION X(1),Y(1),S2(3),S(3)
      S =0.
      S2=0.
      =0.
      S2=0.
      Y=0.
        1  =1.
      =S+ ( )
      S2=S2+X(I)*X(I)
      Y=SY+Y(I)
      SY2=SY2+Y(I)*Y(I)
    1 SXY=SXY+X(I)*Y(I)
      ST=L T( )*SX2-SX*SX
      ST2=(F T( )*SXY-SX*SY)/
      =(SY*SX2-S(*SXY)/
      S2(1)=(SY2-SY*SY/F T( )- *(SXY-SX*SY/F T( )))/FL T( - )
      S2(2)=S2(1)*F T( )/
      S2(3)=S2(1)*SS2/
        2  =1.2
    2 ST( )=SQRT(S2( ))
      ST=ST2-( )*F T( )/SY
      T)2
      -
```

```
      [illegible] EC[illegible]T2([illegible]2,[illegible]ST,[illegible]T)
      [illegible] S2(I),S(I)
      [illegible]/[illegible]T5)[illegible]/[illegible]
[illegible] [illegible]T([illegible],'E[illegible]TI[illegible] [illegible] [illegible] [illegible]T[illegible]  Y='[illegible],E11.5,' [illegible] -',E11.5//)
[illegible] [illegible]T([illegible],'[illegible]TI[illegible] [illegible] [illegible] [illegible]T[illegible]  Y=',E11.5,' [illegible] +',E11.5//)
[illegible] [illegible]T(/24[illegible],'[illegible] [illegible] SU[illegible] [illegible]S Y=',E12.5/25[illegible],'VARIANCE SUR LA PENTE
     =',E12.5/11[illegible],'[illegible] CE S[illegible] L''ORIGINE A L''ORIGINE=',E12.5/26[illegible],'[illegible]
     [illegible] SUR [illegible]S Y=',E12.5/23[illegible],'[illegible]ART-TYPE SUR LA PENTE=',E12.5/[illegible]
     [illegible]T-TYPE SUR L''ORIGINE=',E12.5//)
[illegible] [illegible]T([illegible],'ST-ST=',F12.5)
      [illegible] 1
      [illegible]
      [illegible]
      [illegible] (S2(I),I=1,3),(S(I),I=1,3)
      [illegible] ST=ST
      [illegible]
      [illegible]
      [illegible]
      [illegible]
```

ANNEXE 2

CALCULS THERMODYNAMIQUES CONCERNANT

LA LIXIVIATION DE LA CHALCOPYRITE EN MILIEU CHLORURE

Dans cette étude ont été observées les influences de la nature des chlorocomplexes et de la température sur la thermodynamique de la réaction de lixiviation. Il a été supposé que, dans la réaction de base, qui s'écrit : $CuFeS_2 + 3Cu(II) \longrightarrow 4Cu(I) + Fe(II) + Fe(II) + 2S°$, les ions cuivriques étaient, soit sous forme de Cu^{2+}, soit complexés à l'état de $CuCl^+$ ou de $CuCl_2$; quant aux ions cuivreux, ils sont supposés être sous forme de $CuCl_2^-$ ou de $CuCl_3^=$.

Les données sur les ions et espèces de bases sont tirées des recueils de ROSSINI et col (156), de HEGELSON (129) et de KING et col (5), ce dernier pour les espèces solides à base de cuivre. A partir des données rapportées ($\Delta H_f°$, S°, capacités calorifiques moyennes entre T et 298°K $Cp\Big]_{298°K}^{T°K}$ les enthalpies et enthalpies libres de formation ont été calculées à 333°K et à 373°K.

$$\begin{cases} \Delta H^{T°K} = \Delta H_f° + Cp\Big]_{298°K}^{T°K} (T - 298) \\ \Delta G^{T°K} = \Delta G_f° + Cp\Big]_{298°K}^{T°K} . \left[(T - 298) - T.\mathrm{Log}\frac{T}{298}\right] - S°(T - 298) \end{cases}$$

Le tableau A ci-dessous donne les résultats obtenus

Espèce	$\Delta H_f°$ (kcal/mole)	S° cal/mole°K	$\Delta G_f°$ kcal/mole	$Cp^{333°K}$ (cal/mole°K)	$\Delta H^{333°K}$ (kcal/mole)	$\Delta G^{333°K}$ (kcal/mole)	$Cp^{373°K}$ (cal/mole°K)	$\Delta H^{373°K}$ (kcal/mole)	$\Delta G^{373°K}$ (kcal/mole
$CuFeS_2$	- 45,5	29,87	- 45,55	23,71	- 45,5	- 45,56	24,66	- 45,46	- 45,57
Cu^{2+}	15,39	- 23,6	15,53	49	17,10	16,26	65	20,26	16,73
Cu^+	12,4	9,4	12,0	33	13,55	11,61	44	15,7	10,91
Cl^-	- 40,02	13,17	- 31,35	- 51	- 41,73	- 31,71	- 58	- 44,3	- 31,83
Fe^{2+}	- 21,0	- 27,1	- 20,3	50	- 19,25	- 19,45	66	- 16,05	- 18,84
S°	0,0	7,62	0,0	5,55	0,2	- 0,28	5,7	0,43	- 0,62

TABLEAU A : Données thermodynamiques concernant les ions de base et les espèces non ioniques présentes dans le milieu.

A partir des données sur les divers chlorocomplexes de cuivre rapportées par HEGELSON (129), la variation moyenne de la chaleur spécifique de la réaction entre la température désirée et 298°K, $\Delta Cp\Big]_{298°K}^{T}$ a été calculée à partir de la formule suivante déduite de la loi de VAN'T HOFF :

$$\Delta Cp\Big]_{298°K}^{T} = \frac{\left[\log K_{298°K} - \log K_T\right] - \frac{\Delta H°}{2,303R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)}{\frac{T - 298}{2,303\ RT} - \frac{\log \frac{T}{298}}{R}}$$

avec $R = 1,98$ cal/mole°K

Dans le tableau B sont rapportées les données thermodynamiques concernant les réactions de complexation des ions cuivreux et cuivriques

Reaction	$\Delta H°$ kcal mole^{-1}deg^{-1}	$\Delta S°$ cal mole^{-1}deg^{-1}	log $K^{25°C}$	log $K^{60°C}$	$\Delta Cp\Big]_{25°C}^{60°C}$ cal mole^{-1}deg^{-1}	log $K^{100°C}$	$\Delta Cp\Big]_{25°C}^{110°C}$
$Cu^{+}+2Cl^{-} \rightleftharpoons CuCl_2^{-}$	- 0,42	21,2	4,94	4,94	+ 0,025	5,06	- 23,32
$Cu^{+}+3Cl^{-} \rightleftharpoons CuCl_3^{=}$	+ 0,26	24,4	5,14	5,18	- 3,35	5,39	- 48,56
$Cu^{2+}+Cl^{-} \rightleftharpoons CuCl^{+}$	+ 8,65	29,1	0,01	0,53	- 43,64	1,54	-297,5
$Cu^{2+}+2Cl^{-} \rightleftharpoons CuCl_2$	+10,56	32,2	- 0,69	- 0,06	- 52,87	1,15	-357,75

TABLEAU B : Données thermodynamiques concernant les réactions de complexation.

A partir des données des tableau A et B, il a été possible de calculer l'entropie ainsi que l'enthalpie et l'enthalpie libre de formation des divers chlorocomplexes de cuivre. En effet, pour la réaction $M^{i+} + nX^{-} \rightleftharpoons MX_n^{(i-n)+}$ les diverses fonctions thermodynamiques de l'ion $MX_n^{(i-n)+}$ [complexe] peuvent être déduites à partir de celles des ions M^{i+} et X^{-}, des variations d'enthalpie $\Delta H°$ et d'entropie $\Delta S°$ et de la chaleur spécifique moyenne $\Delta Cp\Big]_{298°K}^{T}$ de la réaction entre température désirée et 298°K.

$$S_{complexe}^{298°K} = S_{Mi+} + nS_{X^-} + \Delta S°$$

$$\Delta H_{complexe}^{T} = \Delta H_{Mi+}^{T} + n\Delta H_{X^-}^{T} + \Delta H° + \Delta Cp\Big]_{298°K}^{T} (T-298)$$

$$\Delta G_{complexe}^{T} = \Delta G_{Mi+}^{T} + n\Delta G_{X^-}^{T} + (\Delta H° - T\ \Delta S°) + \Delta Cp\Big]_{298°K}^{T} \left[(T-298) - T \cdot \log\frac{T}{298}\right]$$

Le tableau C ci-dessous résume les résultats obtenus :

Ion complexe	$S^{298°K}$ (cal/mole°K)	$\Delta H^{298°K}$ (kcal/mole)	$\Delta G^{298°K}$ (kcal/mole)	$\Delta H^{333°K}$ kcal/mole)	$\Delta G^{333°K}$ (kcal/mole)	$\Delta H^{373°K}$ (kcal/mole)	$\Delta G^{373°K}$ (kcal/mole)
$CuCl_2^-$	56,94	- 67,92	- 57,43	- 70,32	- 59,29	- 75,07	- 60,87
$CuCl_3^=$	73,31	-107,19	- 89,06	-111,50	- 91;38	-120,58	- 39,00
$CuCl^+$	18,67	- 15,91	- 15,84	- 17,5	- 16,40	- 28,96	- 14,71
$CuCl_2$	34,94	- 53,95	- 64,21	- 59,77	- 47,22	- 87,79	- 45,26

TABLEAU C : Fonctions thermodynamiques des chlorocomplexes de cuivre à diverses températures.

A partir des résultats des tableau A et C, il a été possible de cacculer les variations d'enthalpies et d'enthalpie libre de la réaction de lixiviation suivant l'état de complexation des ions cuivreux et cuivriques et à diverses températures.

Réaction	Température	ΔG(kcal/mole)	ΔH(kcal/mole)
$CuFeS_2 + 3Cu^{2+} \longrightarrow 4Cu^+ + Fe^{2+} + 2S°$	25°C	+ 26,66	+ 27,93
	60°C	+ 23,37	+ 29,55
	100°C	+ 19,54	+ 32,29
$CuFeS_2 + 3Cu^{2+} + 8Cl^- \longrightarrow 4CuCl_2^- + Fe^{2+} + 2S°$	25°C	- 0,26	+ 26,25
	60°C	- 6,43	+ 27,91
	100°C	- 12,93	+ 23,61
$CuFeS_2 + 3CuCl^+ + 9Cl^- \longrightarrow 4CuCl_3^= + Fe^{2+} + 2S°$	25°C	- 1,32	+ 3,02
	60°C	- 5,10	+ 5,57
	100°C	- 15,30	+ 30,53
$CuFeS_2 + 3CuCl_2 + 6Cl^- \longrightarrow 4CuCl_3^= + Fe^{2+} + 2S°$	25°C	- 4,26	- 2,71
	60°C	- 7,53	+ 6,14
	100°C	- 19,14	+ 77,12

TABLEAU D : Variations d'enthalpie et d'enthalpie libre de la réaction de lixiviation suivant la nature des chlorocomplexes et la température.

Des résultats observés dans le tableau D, il est possible de tirer plusieurs conclusions :

- la réaction de lixiviation devient thermodynamiquement possible ($\Delta G < 0$), lorsque des ions chlorures sont introduits dans le milieu.

- la réaction est d'autant plus favorisée que la température est élevée.

- la réaction est d'autant plus favorisée que les chlorocomplexes présents ont un degré de coordination élevé avec Cl^-, et donc que la concentration en chlorure du milieu est forte.

- la réaction de lixiviation apparaît devoir être endothermique.

Or, les conclusions observées concernant l'influence des ions chlorures et de la température sont analogues à celles tirées des manipulations effectuées : cela laisserait supposer que la thermodynamique expliquerait totalement les phénomènes en jeu. Mais des calculs analogues concernant la formation de sulfate et la lixiviation de la pyrite font apparaître que ces réactions devraient également thermodynamiquement être possibles ; or, elles n'ont pas lieu, ce qui prouve bien que la thermodynamique est importante, mais que la cinétique est également fondamentale pour le type de réactions étudiées.