

## LIXIVIATION AMMONIACALE D'UN MINÉRAI CUPRO-COBALTIFÈRE SULFURÉ<sup>1</sup>

par

F. DIMANCHE<sup>2</sup>, J. FRENAY<sup>3</sup> & J.C. HERMAN<sup>3</sup>

(2 figures, 1 tableau et 4 planches)

**RESUME.**- Des minerais zairois à carrollite-bornite ont été soumis à une lixiviation ammoniacale. L'opération a été suivie à l'aide d'analyses chimiques et minéralogiques sériées. Au cours de leur passage en solution, les minéraux sulfurés connaissent une évolution minéralogique qui les conduit jusqu'à la covelline en passant par l'intermédiaire de plusieurs phases non stoechiométriques. On peut montrer que si le pH de la solution lixiviante n'est pas tamponné, la dissolution de la bornite et de la chalcocite provoque une élévation du pH et partant, la précipitation d'un mélange de phases cuprifères et ferrifères insolubles. Le développement de ces précipités mixtes à ténorite-goethite finit par inhiber la poursuite de la lixiviation.

**ABSTRACT.**- Zairian ores containing Carrollite and Bornite have been leached in ammonia solutions. The operation has been watched out by means of chemical and mineralogical analysis arranged in series. When they go into solution, the sulfide minerals exhibit a mineralogical evolution up to the Covellite stage through a number of non stoichiometric phases. It can be shown that, if the leaching solution is not buffered, the dissolution of Bornite and Chalcocite results in an increase of the pH and in the precipitation of a mixture of insoluble Copper and Iron-containing phases. The growth of these mixed Tenorite-Goethite precipitates can finally inhibit the leaching process.

### INTRODUCTION

Le minerai traité est un concentré de flottaison d'origine zairoise. Les phases suivantes y ont été identifiées : bornite, chalcopyrite, carrollite, chalcocite, digénite, covelline, cuivre natif, malachite, quartz, dolomite, graphite et matières charbonneuses. De nombreux grains montrent une association de sulfures à laquelle participent plus ou moins abondamment les minéraux de gangue (DIMANCHE, F., 1974).

La lixiviation ammoniacale du minerai s'est effectuée dans les conditions suivantes : température 75°C, agitation 1.400 tours/minute, pression totale 920 mmHg, pression partielle d'oxygène 300 mmHg, dilution de la pulpe 50 gr.minerai par litre.

Le processus de lixiviation a été suivi à l'aide d'analyses chimiques sériées portant sur les phases liquides et solides ainsi que d'analyses minéralogiques portant sur les résidus solides (HERMAN J.C., 1977).

On écrira tout d'abord les équations ioniques de lixiviation pour ce qui concerne les phases sulfurées les plus représentées (tab. 1). Il apparaît qu'on peut attendre un passage en solution du cuivre et du cobalt sous la forme de complexes ammoniacaux alors que le

fer se trouve immobilisé dans des oxydes ou hydroxydes ferriques insolubles.

La réalité a montré qu'en absence d'intervention sur les conditions de milieu, le passage en solution du cuivre diminue rapidement pour s'arrêter après environ soixante minutes de réaction. Les observations microscopiques ont montré qu'en fait, le minerai lixivié connaissait une évolution minéralogique sulfurée à laquelle faisait suite une évolution minéralogique oxydée. On s'efforcera de décrire ci-dessous les deux types d'évolution.

### Evolution sulfurée de la bornite et de la chalcopyrite :

On assiste dès les premières minutes de la lixiviation à une élimination du fer. Les deux minéraux passent rapidement du système Cu-Fe-S au système Cu-S cependant que le fer, dans les conditions oxydantes imposées au milieu, précipite sous la forme d'oxyde (hématite) ou d'hydroxyde (hydro-hématite, goethite, hydro-goethite).

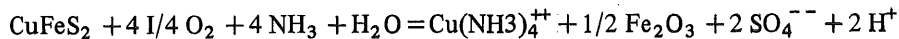
1 Manuscrit déposé le 2 mars 1979, communication présentée le 4 juillet 1978.

2 Laboratoires de Géologie, 45, avenue des Tilleuls, 4000 Liège.

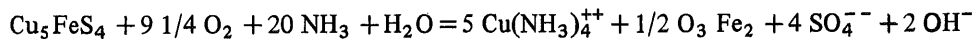
3 Institut de Métallurgie, rue A. Stévert, 2, 4000 Liège.

Tableau 1.- Equations de lixiviation

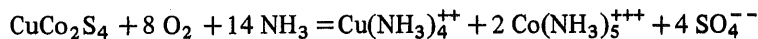
## - CHALCOPYRITE :



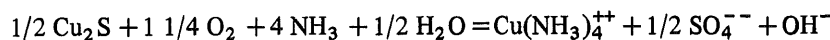
## - BORNITE



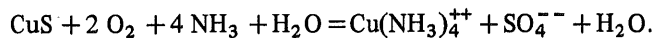
## - CARROLLITE



## - CHALCOSINE



## - COVELLINE



Bien que rapide, le passage minéralogique au système Cu-S s'effectue par étapes. La digénite se développe d'abord en aiguilles III dans le réseau de la bornite (Pl. 1 : 1) et en couronne autour des plages de chalcoppyrite. La première structure de remplacement est immédiatement remaniée par l'apparition d'une covelline variété "blue remaining"; cette deuxième transformation provoque une nette variation de volume et correspond à un épisode de fragmentation (Pl. 1 : 2). La covelline variété "blue remaining" est elle-même remplacée par la covelline stoechiométrique. Les structures de corrosion se manifestent cette fois clairement (Pl. 2 : 3); il est raisonnable de penser que c'est à ce stade ultime d'évolution que le cuivre passe quantitativement en solution.

## Evolution sulfurée de la carrollite

La carrollite connaît une évolution sulfurée comparable à celle des sulfures cuivre-fer bien que plus difficile. C'est d'abord une digénite cobaltifère (1,25 à 4,25 Co) qui apparaît dans le réseau 001 de la carrollite (Pl. 2 : 4). Cette digénite fait place à une covelline variété "blue remaining" elle-aussi cobaltifère (0,75 à 1,78 Co) (Pl. 3 : 5). La covelline "blue remaining" se transforme elle-même en covelline stoechiométrique et exhibe à son tour des structures de corrosion (Pl. 3 : 6).

## Evolution oxydée

Quels sont les produits de la lixiviation ammoniacale après soixante minutes de réaction ? Les minéraux non sulfurés de cuivre tels la malachite, la cuprite, le cuivre natif ainsi que la chalcosine sont entièrement dissous. La fraction insoluble comporte des noyaux résiduels de bornite, chalcoppyrite ou carrollite partiellement transformés en un mélange de covelline et d'oxydes de fer. Le processus laissé à lui-même n'évolue pas jusqu'à la dissolution complète de la covelline qu'accompagnerait un résidu solide uniquement composé d'oxydes hydratés de fer. On s'aperçoit en effet que le résidu solide s'est progressivement et spontanément entouré d'une pellicule brun-noirâtre faisant écran entre la solution lixivante et les phases solides résiduelles. Les investigations à la microsonde ont montré que les enduits brun-noirâtres consistaient en un mélange de ténorite hydratée  $\text{Cu}0.1/2 \text{H}_2\text{O}$  et d'hydro-goëthite  $\text{Fe}0.4 \text{H}_2\text{O}$  (Pl. 4 : 7 et 8).

## Considérations cinétiques :

Les notations minéralogiques qui précèdent concernaient les grains homogènes composés d'un seul minéral cuprifère. On peut ajouter que les indices de corrosion se manifestent préférentiellement aux contacts entre grains qu'ils soient de même nature ou non. Il

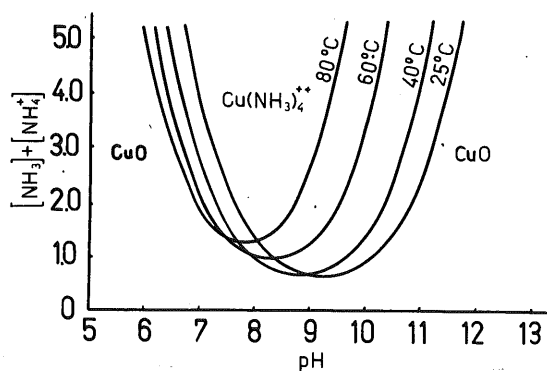


Figure 1.- Déplacement du champ de stabilité de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  avec la température. La concentration du complexe cupro-ammoniac est de 1M/l.

D'après TOZAWA et al. in YANNOPOULOS et al. (1976).

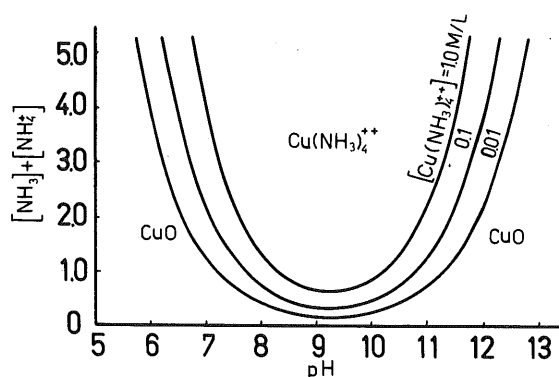


Figure 2.- Champ de stabilité du complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  à 25°C

D'après TOZAWA et al. in YANNOPOULOS et al. (1976).

s'agit là d'échanges électrochimiques entre une plage-anode en voie de dissolution et une plage-cathode où s'effectue seulement la décomposition de l'eau.

Divers auteurs se sont efforcés de classer les sulfures par ordre de facilité électrochimique croissante, on citera ci-après la série de TOZAWA (In : YANNOPOULOS, J.C. et al., 1976)  $\text{CuS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{CuFeS}_2 - \text{ZnS} - \text{NiS} - \text{Ag}_2\text{S}$ . On pourrait ainsi expliquer le comportement cinétiquement différent d'un grain de chalcoppyrite et d'un grain mixte chalcoppyrite/covelline. Ce dernier assemblage où la chalcoppyrite joue le rôle d'anode se transformera plus rapidement en covelline que le grain isolé de chalcoppyrite.

#### L'évolution du pH au cours de la lixiviation :

Les équations de lixiviation du tableau 1 montrent que le passage en solution de minéraux comme la carrolite ou la covelline s'effectue sans modifier le pH du milieu de réaction. Il n'en est pas de même pour la chalcoppyrite qui acidifie le milieu alors que chalcosine et bornite le modifient dans le sens d'une basification. Or, les diagrammes de stabilité des phases cuprifères en milieu ammoniac (fig. 1 et 2) montrent bien que du côté des hauts pH, le complexe cupro-ammoniac évolue en un précipité de type ténorite. Ces considérations suffisent à expliquer l'évolution incomplète des processus de lixiviation.

Lorsque l'on cherche à lixivier un minéral riche en bornite ou chalcosine (tel est le cas de nombreux minéraux), on peut s'attendre à un déplacement progressif du pH du côté des valeurs basiques. L'opération conduira spontanément à l'immobilisation d'une fraction du cuivre sous la forme de ténorite.

L'on a pu montrer en laboratoire qu'il est possible de poursuivre le passage en solution du cuivre et du cobalt en tamponnant le pH du milieu lixiviant. L'usage de divers sels ammoniacaux (HERMAN, J.C., 1977) a ainsi permis d'inhiber l'apparition de la ténorite.

#### REMERCIEMENTS

Les analyses chimiques à la microsonde ont été effectuées au Centre de Recherches Métallurgiques à Liège (Abbaye du Val Benoît). Les auteurs désirent y remercier le professeur L. HABRAKEN, Monsieur Vincent LEROY, Chef de Service et C. EMOND, Ingénieur.

#### BIBLIOGRAPHIE

- DIMANCHE, F., 1974. Paragenèse des sulfures de cuivre dans les gisements du Shaba (Zaire) : I. Kipushi; II. Kamoto. Centenaire de la Société Géologique de Belgique. Gisements stratiformes et provinces cuprifères, Liège : 185-201.
- HERMAN, J.C., 1976-1977. Lixiviation ammoniacale de minéraux non ferreux en relation avec leur structure minéralogique. Travail de fin d'Etudes d'Ingénieur métallurgiste; Université de Liège, Faculté des Sciences Appliquées, 65 p.
- NGO MIN TRUC., 1975-1976. Caractéristique de lixiviation de minéraux de cuivre complexes. Travail de fin d'Etudes d'Ingénieur métallurgiste; Université de Liège, Faculté des Sciences Appliquées.

FRENAY, J., HERMAN, J.C., NGO MINH TRUC & DIMANCHE, F. Lixiviation ammoniacale de minerais non-ferreux sulfurés en relation avec leur structure minéralogique. Revue de l'Industrie Minérale (à paraître).

YANNOPOULOS, J.C., AGARWAL, J.C. editors; Extractive Metallurgy of Copper. vol. II. Internat. Sympos. on Copper extraction and Refining, Febr. 22-26, 1976, Las Vegas, Nevada, US, 1976.

## **PLANCHES**

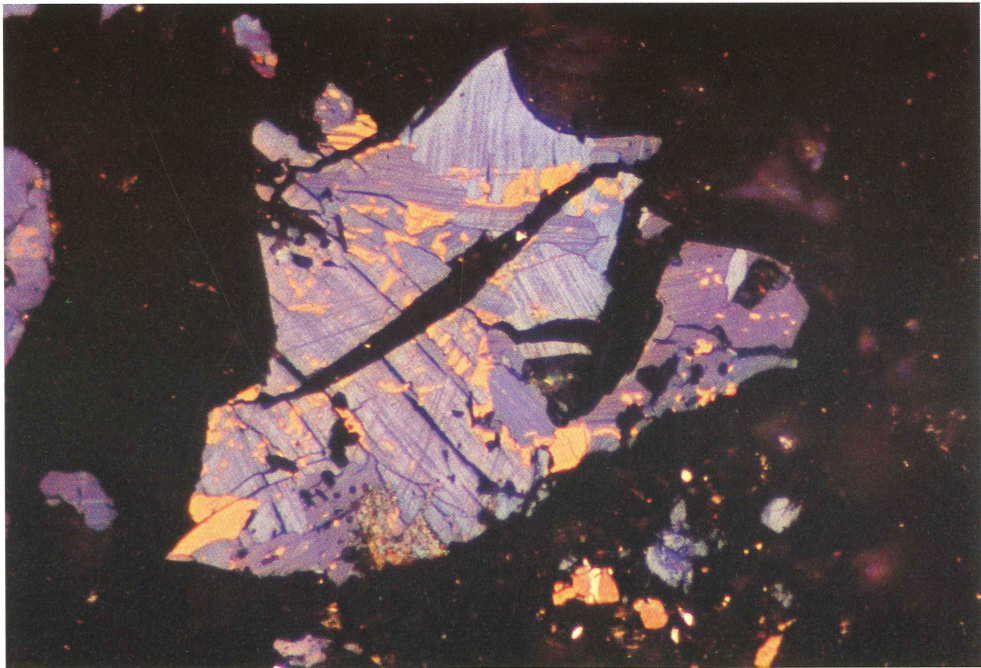
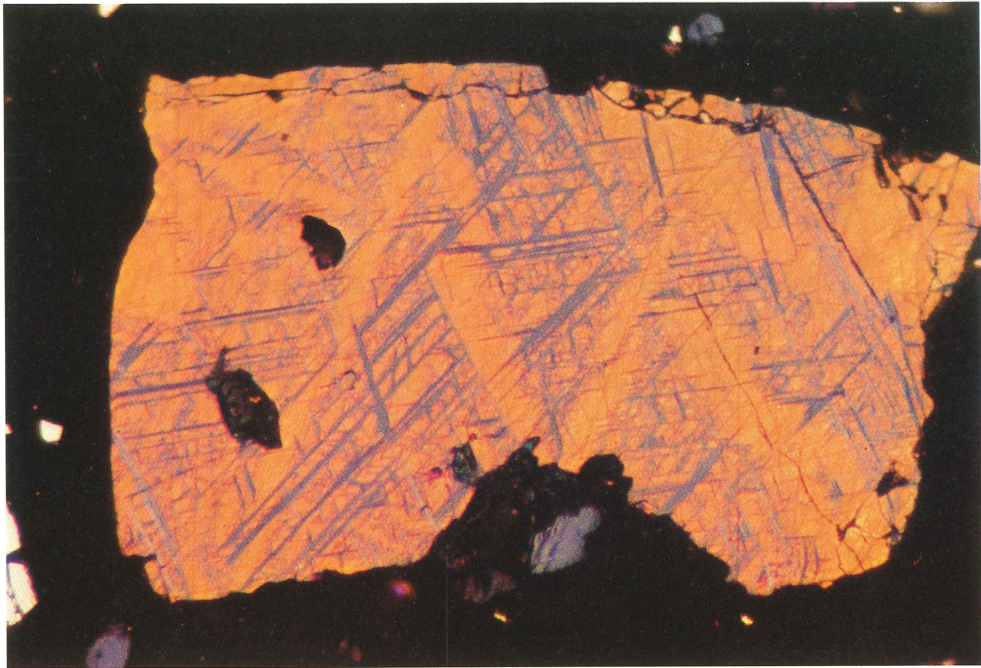
(pages 203 à 211)

Toutes les photographies sont prises en lumière réfléchie en immersion.  
La grande dimension des clichés correspond à une longueur réelle de 175 microns.

## PLANCHE 1

1. Développement de la digénite (bleue) dans le réseau III de la bornite (orange).

2. Substitution de la bornite (orange) par la "blue remaining covellite" (bleue) et la covelline stoechiométrique (bleu violacé). La variation de volume provoque une intense fracturation.

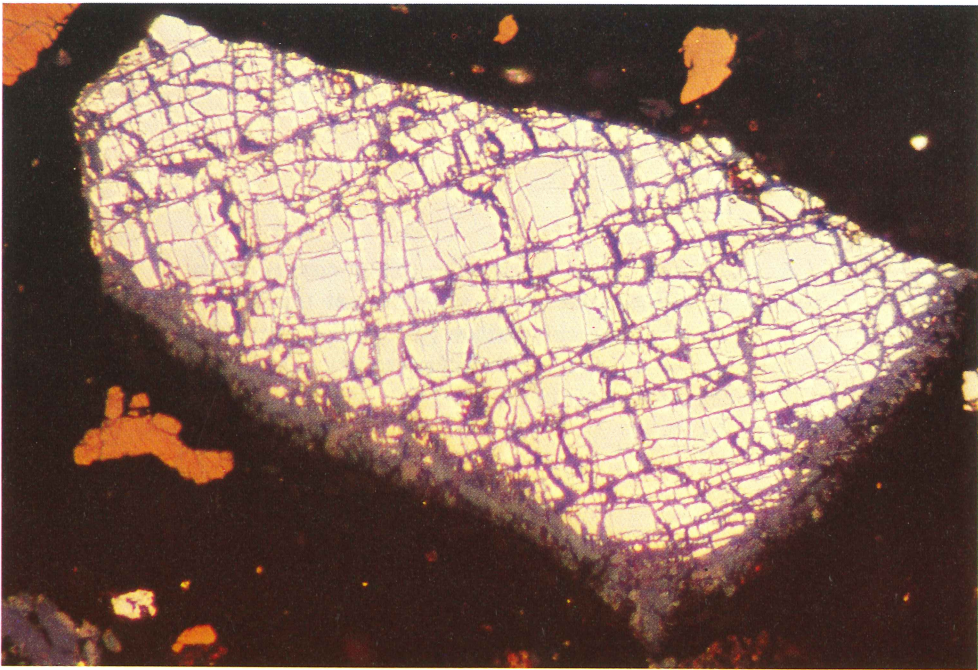
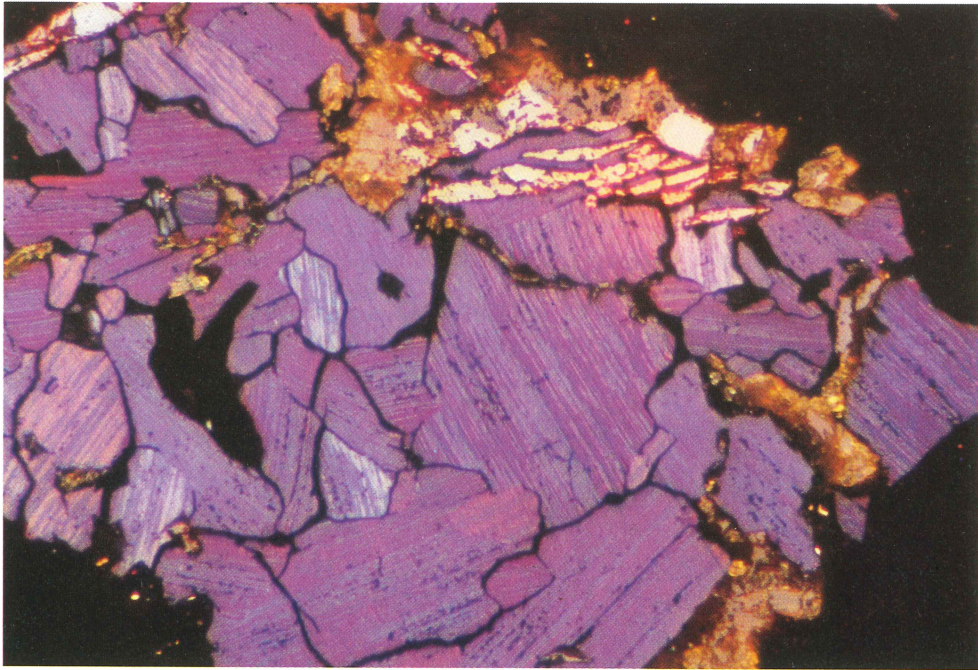


## PLANCHE 2

3. Chalcopyrite et bornite se sont entièrement transformés en covelline stoechiométrique (violacé) et oxydes de fer (hématite en blanc; goethite en gris bleuté avec réflexions internes orangées).

4. Développement de la digénite cobaltifère (bleue) dans le réseau OO1 de la carrollite (blanc-crème).

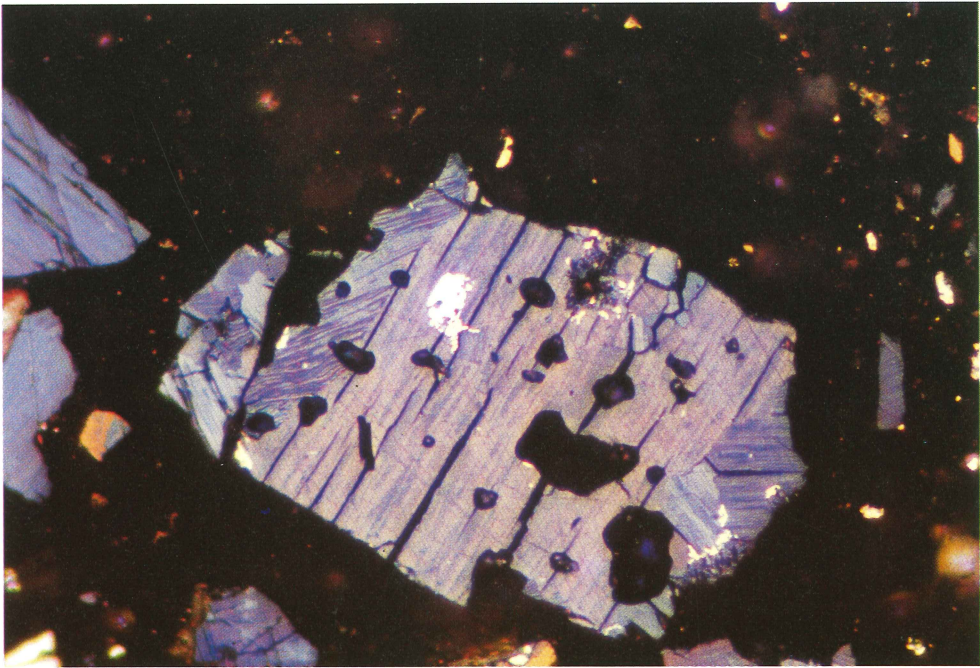
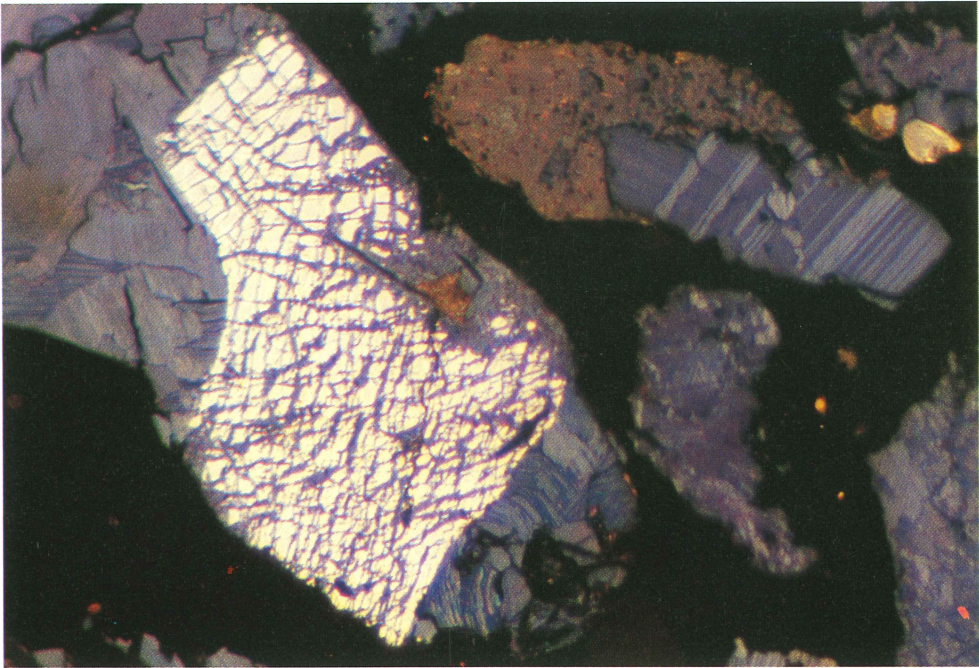




### PLANCHE 3

5. Substitution de la carrollite (blanc-crème) par une "blue remaining covellite" cobaltifère (bleue).

6. Une petite plage de carrollite (blanc-crème) subsiste au centre d'une plage complètement transformée en covelline stoechimétrique (bleu violacé) et "blue remaining covellite" cobaltifère (bleue). La structure de corrosion est très apparente.



## PLANCHE 4

7. L'évolution d'une plage de chalcopryrite (jaune) est freinée par le développement d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre et de fer (gris brunâtre).

8. Une plage de bornite (jaune-orangé) est partiellement transformée en covelline (bleue). La poursuite de l'évolution est entravée par le développement d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre et fer (gris-brunâtre).

