



UNIVERSITE DE LIEGE
FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES



DÉPOLLUTION ET VALORISATION DES REJETS MINIER Sulfurés DU KATANGA

« Cas des tailings de l'Ancien Concentrateur de Kipushi »

Par **Willy KITOBO SAMSON**

Ingénieur Civil Chimiste de l'Université de Lubumbashi
Diplômé d'Etudes Approfondies en Sciences de l'ingénieur de l'Université de Liège

Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences de l'ingénieur



Juillet 2009

Membres du jury :

MM. Eric PIRARD, Professeur à l'Université de Liège, Président ;

Jean FRENAY, Professeur à l'Université de Liège ;

Albert GERMAIN, Professeur à l'Université de Liège ;

Stoyan GAYDARDZIEV, Chargé de cours à l'Université de Liège ;

Augustin ILUNGA NDALA, Professeur à l'Université de Lubumbashi(RDC) ;

Christian LUCION, Professeur à l'Université Catholique de Louvain ;

Philippe de DONATO, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie, Institut Polytechnique de Lorraine-Nancy.

RESUME

Ce travail présente les résultats d'une étude menée sur la dépollution des tailings de Kipushi (RD Congo) par la valorisation des métaux contenus. Ce sont les rejets anciens d'un concentrateur. Ils contiennent de la pyrite et des sulfures résiduels de cuivre et de zinc. Du fait du stockage à l'air libre pendant plus de 40 ans, ces sulfures sont partiellement oxydés.

Ces tailings présentent une certaine instabilité physique et chimique qui est à la base de la dégradation des milieux environnants les plus proches (rivières naturelles, sols sous-jacents, nappes souterraines, etc.) suite à la migration et à la dispersion d'ETM (éléments traces métalliques) tels que l'arsenic, le cadmium, le cobalt, le cuivre, le plomb, le zinc, ... L'instabilité physique se manifeste par des phénomènes d'érosion par les eaux de ruissellement pendant la saison des pluies et par des phénomènes d'érosion éolienne pendant la saison sèche. Leur stockage en surface s'accompagne d'une lente oxydation des sulfures avec production d'eaux acides qui dans leur neutralisation par la dolomie présente dans les rejets et celle des formations géologiques sur lesquelles ils reposent, contribuent à l'accroissement des réseaux karstiques, au durcissement des eaux des nappes et parfois provoquent des phénomènes d'affaissements, voire même d'effondrements de terrains.

Pour réduire les impacts environnementaux majeurs de ces tailings, nous avons effectué ce travail en recherchant un traitement qui combinerait d'une part la dépollution par la réduction des ETM et du soufre sulfure et d'autre part la valorisation du cuivre et du zinc contenus. Les deux voies qui ont été testées commencent par une flottation globale de tous les sulfures (désulfuration environnementale). Les résultats de nos expérimentations montrent qu'on peut obtenir un nouveau rejet de flottation dans lequel une majeure partie des ETM facilement mobilisables dans l'environnement est éliminée ainsi que presque tout le soufre (95 %), ce qui écarte donc tout risque de DMA. Nous avons démontré que pour atteindre ces résultats, il suffit de ne broyer que la fraction la moins libérée de dimension supérieure à 75 μm et d'activer par un prétraitement à pH 6 les sulfures dont la collection par le xanthate est sinon inhibée par l'altération superficielle avec formation d'oxydes ou par les complexes cyanométalliques formés lors de la flottation avec dépression de la pyrite par les ions cyanures ayant produit les tailings étudiés.

Nous avons tenté d'enrichir le concentré global de la désulfuration environnementale par une flottation différentielle avec dépression de la pyrite à pH 11. Cet enrichissement est difficile à réaliser à cause de la finesse des grains et des caractéristiques minéralogiques du concentré global qui contient beaucoup de grains mixtes.

Les essais ont alors porté sur la lixiviation chimique acide oxydante (avec Fe^{3+}) et la lixiviation bactérienne du concentré global après son enrichissement en cuivre et en zinc dans un circuit de flottation avec deux finissages. Une étude approfondie des paramètres qui influencent le mécanisme des biolixiviations a été effectuée et les conditions de leur mise en pratique industrielle ont été déterminées. La lixiviation chimique doit être réalisée à des températures élevées (98°C) pour fragiliser la couche de passivation de soufre élémentaire qui se forme à la surface des grains et qui tend à freiner la diffusion des réactifs et des produits de la réaction.

Par contre, la biolixiviation donne de bons résultats à température modérée. Elle est techniquement applicable aux tailings de Kipushi. Nous proposons de réaliser la biolixiviation en deux étapes successives, la première avec des bactéries thermophiles modérées (55°C) à une densité de pulpe de 15 % (poids/volume) et la deuxième avec des bactéries mésophiles (33°C) sur des pulpes à 4 % de solides. Dans ces conditions, on réussit à produire deux solutions de lixiviation (PLS : pregnant leach solution), l'une à 3 g/l de cuivre et 7 g/l de zinc et l'autre à 0,2 g/l de cuivre et 7 g/l de zinc, qu'on purifie et concentre facilement dans un circuit d'extraction par solvant. L'extraction par solvant du cuivre est réalisée avec le LIX984N directement sans modifier le pH des PLS (1,7-1,9) et le zinc est extrait par le D2EHPA après précipitation d'ions Fe^{3+} du raffinat cuivre à des pH entre 3 et 3,5. On obtient ainsi des solutions aqueuses de cuivre et de zinc convenant aux installations d'électrolyse industrielle.

Nous avons proposé un schéma de traitement des tailings de Kipushi qui pourrait fonctionner pendant 20 ans avec les 36 684 600 tonnes sèches de rejets stockés à la digue 1 et 2. Le traitement produirait un nouveau rejet plus ou moins dépollué qui représente 66 % en poids des tailings traités, 80 950 tonnes de cuivre et 631 750 tonnes de zinc.

ABSTRACT

The work present results from research study devoted to de-pollution of the stocked tailings in Kipushi (DR Congo) via valorization of the metals contained in the tailings. Pyrite and copper and zinc sulfides present the principal mineral composition of the laid down tailings from the concentrator. Due to the fact that the sulphides have been stocked during more than 40 years, they are partly oxidized.

These tailings present a constant risk from physical instability and spillage, which reflects in the deterioration of the surrounding environment (rivers, soil, underground water table, etc). Moreover the migration and dispersion of TEM (trace metal elements) such as arsenic, cadmium, cobalt, copper, lead, zinc, is leading to erosion and mine run-off phenomena during wet season and generate air-borne particles during dry season. The stocking of the tailings is accompanied by slow oxidation of the sulfides with concomitant production of acidic waters which are neutralized by the dolomite present, which finally reflects in hardening of the underground waters and even provoke soil subsidence and ground collapses.

In order to reduce the major environmental impacts from the tailings, we have performed a study for their post-treatment which encompasses the cleanup from one side and the reduction of TEM's and sulphur on the other side. Apart from this, the aim was to economically extract the remaining non-ferrous metals, notably Zn and Cu. The approach which has been chosen to accomplish this task has been to re-float by bulk flotation the majority of the sulphides and thus by elimination of the nearly total sulphur (95 %) to eliminate the risk of AMD generation and metals immobilization. We have shown that this is possible to be achieved via grinding the 75 μm oversize fraction in order to facilitate minerals liberation, following by subsequent activation at pH 6 before flotation. Without this pretreatment step, the flotation by use of xanthates is impossible, due to the surface coatings of the grains, which are either of oxide nature or are cyano-metallic complexes formed from the use of potassium cyanide as pyrite depressor in the flotation circuit practiced at the times when the concentrator was operational.

The further attempts to produce monometallic flotation concentrates via selective flotation with depression of the pyrite at pH 11 have been unsuccessful due to reasons of complex mineralogy.

Therefore chemical (Fe^{3+}) and bacterial leaching of the bulk concentrate enriched in Cu and Zn via two cleaning flotation circuits have been envisaged. The technological parameters for the both leaching options have been studied and the mechanisms of the bioleaching taking place have been proposed in view industrial scale up of the process. It has been found that the chemical leaching should be conducted at very high temperatures (98°C) in order to break-down the passivation coatings (sulphur).

In contrast, the bioleaching has shown good results at moderate temperatures. It has been found that bioleaching is technically feasible to the tailings of Kipushi. We have suggested a bioleaching in two successive stages: the first one with moderate thermophilic microorganisms (55°C) at pulp density 15 % (weight / volume) and the second one with mesophilic microorganisms (33°C) at pulp density of 4 % (w/v). Under these conditions two principal PLS's (pregnant leach solution) can be obtained - a one with 3 g/l Cu and 7 g/l Zn and other one in 0.2 g/l Cu and 7 g/l Zn. The both PLS's could be further processed via solvent extraction. The solvent extraction of Cu is accomplished with LIX984N without modifying the pH of the PLS (1.7 - 1.9), while Zn is extracted using a D2EHPA at pH between 3 and 3,5, after elimination of the iron from the copper raffinate. The aqueous solutions thus obtained are suitable for Cu and Zn electrowinning.

Finally, a flow sheet for re-treatment of the Kipushi tailings which could operate during 20 years has been proposed. It could treat about 37 mln tones of dry tailings stocked in the tailing ponds 1 and 2. Preliminary calculations estimate that such treatment would produce new tailings with low environmental risk which will represent about 66 % in weight of the original treated tailings and will yield about 80 950 tons of Cu and 631 750 tons of Zn.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	I
ABREVIATIONS UTILISEES	V
LISTE DES FIGURES	VI
LISTE DES TABLEAUX	X
LISTE DES ANNEXES	XIV
REMERCIEMENTS	XV
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1: ANCIEN CONCENTRATEUR ET TAILINGS DE KIPUSHI	6
1.1. Ancien Concentrateur de Kipushi	6
1.2. Rejets de l’Ancien Concentrateur de Kipushi	7
1.3. Contexte géologique et circulation des eaux au niveau des digues à rejets.	9
CHAPITRE 2 : CARACTERISATION DES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX LIES AU STOCKAGE DES REJETS DANS LA VALLEE DE KIPUSHI	11
2.1. Introduction	11
2.2. Cadre législatif en République Démocratique du Congo	11
2.2.1. Mesures d’atténuation des risques de dégradation et de pollution des eaux	11
2.2.1. Des mesures d’atténuation et de réhabilitation des risques de dégradation des sols	12
2.3. Caractérisation de la mobilité des éléments traces métalliques contenus dans les rejets de l’Ancien Concentrateur de Kipushi en R.D.Congo	13
2.3.1. Introduction	13
2.3.2. Matériels et méthodes	15
2.3.3. Résultats et discussions	17
2.3.4. Conclusions	22
2.4. Exposition au cadmium et au plomb de la population des environs des parcs à rejets à Kipushi	23
2.4.2. Introduction	23
2.4.2. Matériels et méthodes	24
2.4.3. Résultats et discussions	25
2.4.4. Conclusions	25
CHAPITRE 3: FLOTTATION DES MINERAIS SULFURES COMPLEXES	27
3.1. Introduction	27
3.2. Flottation sélective des sulfures métalliques	28
3.2.1. Dépression de la sphalérite et de la pyrite et flottation des sulfures de cuivre	28
3.2.2. Activation et flottation de la sphalérite	29
3.3. Flottation non sélective des résidus miniers	30
3.4. Phénomène d’altération des sulfures et impact sur la flottation	32
3.5. Travaux antérieurs sur le retraitement par flottation des tailings de Kipushi	34
3.5.1. Tentative de valorisation de la pyrite.	34
3.5.2. Tentative de valorisation de la sphalérite et de la pyrite	35
3.5.3. Tentative de valorisation de la sphalérite	35
3.5. Conclusions	35

CHAPITRE 4 : LIXIVIATION CHIMIQUE ET BACTERIENNE DES SULFURES ET TECHNIQUES D'EXTRACTION PAR SOLVANT	38
4.1. Introduction	38
4.2. Lixiviation chimique des sulfures	40
4.2.1. <i>Considérations générales</i>	40
4.2.2. <i>Lixiviation oxydante en milieu sulfate</i>	40
4.3. Lixiviation bactérienne des sulfures : considérations générales	42
4.3.1. <i>Introduction</i>	42
4.3.2. <i>Quelques généralités sur les microorganismes</i>	43
4.3.3. <i>Caractéristiques des microorganismes utilisés dans la biolixiviation des minerais sulfurés</i>	45
4.3.4. <i>Mécanismes de la lixiviation bactérienne</i>	46
4.3.4.1. <i>Le mécanisme de contact direct</i>	46
4.3.4.2. <i>Le mécanisme indirect</i>	47
4.3.5. <i>Modélisation de la lixiviation des sulfures</i>	47
4.3.5.1. <i>Modèle de dissolution exponentielle</i>	48
4.3.5.2. <i>Modèle de cœur rétrécissant (shrinking core)</i>	48
4.3.3. <i>Application industrielle de la biolixiviation</i>	49
4.4. Techniques d'extraction par solvant	50
4.4.1. <i>Historique et théorie</i>	50
4.4.2. <i>Extraction par solvant du cuivre</i>	51
4.4.3. <i>Extraction par solvant du zinc</i>	53
4.4.4. <i>Diagramme de McCabe Thiele pour l'extraction et le strippage des métaux</i>	54
4.5. Conclusions	55
CHAPITRE 5 : MATERIELS ET METHODES	57
5.1. Echantillonnage des tailings	57
5.2. Caractéristiques minéralogiques et chimiques des tailings	58
5.3. Caractérisation granulométrique et granulochimique des tailings	61
5.4. Prétraitement de l'échantillon des tailings	62
5.5. Réactifs de flottation	64
5.6. Tests de flottation	65
5.7. Tests de caractérisation environnementale des rejets	66
5.7.1. <i>Potentiel de génération des eaux acides</i>	66
5.7.2. <i>Caractérisation de la mobilité des ETM en condition naturelle</i>	67
5.8. Tests de lixiviation du concentré	68
5.8.1. <i>Lixiviation chimique</i>	68
5.8.2. <i>Lixiviation bactérienne</i>	68
5.8.3. <i>Méthodes analytiques</i>	70
5.9. Traitement des solutions de biolixiviation	70
5.9.1. <i>Extraction et Strippage du cuivre et du zinc</i>	70
5.9.2. <i>Précipitation du fer ferrique</i>	72

CHAPITRE 6 : DESULFURATION ENVIRONNEMENTALE DES TAILINGS DE KIPUSHI ET FLOTTATION DIFFERENTIELLE DU CONCENTRE SULFURE	73
6.1. Désulfuration environnementale des tailings	73
6.1.1. Influence du pH sur la flottation des sulfures	73
6.1.2. Influence de l'activation des grains sur la flottation des sulfures	78
6.1.3. Influence de la granulométrie des grains sur la flottation des sulfures	86
6.1.4. Comparaison des résultats de tous les essais menés pour la désulfuration environnementale	90
6.1.5. Conclusions	92
6.2. Etude comparée des caractéristiques environnementales des rejets	93
6.2.1. Prédiction du drainage minier acide (DMA)	93
6.2.2. Caractérisation de la mobilité des ETM du nouveau rejet de désulfuration	98
6.2.2.1. Tests d'extraction en batch	98
6.2.2.2. Tests de percolixiviation en colonne noyée	100
6.2.3. Conclusions	106
6.3. Essais d'enrichissement du concentré global par la dépression de la pyrite	107
6.3.1. Objectif de la dépression de pyrite	107
6.3.2. Conception du schéma de traitement	107
6.3.3. Tests de dépression de la pyrite	108
6.3.4. Essais de dépression de la pyrite après rebroyage du concentré ébauché	114
6.3.5. Conclusions	121
CHAPITRE 7 : LIXIVIATION DU CONCENTRE BULK DE LA DESULFURATION ENVIRONNEMENTALE	122
7.1. Enrichissement du concentré sulfuré	122
7.2. Caractéristiques chimiques et minéralogiques du concentré bulk sulfuré	127
7.3. Tests de lixiviation chimique en Erlenmeyer	129
7.3.1. Lixiviation acide à pH constant	129
7.3.2. Lixiviation chimique oxydante	133
7.4. Tests de biolixiviation en Erlenmeyer	144
7.4.1. Objectifs et conditions opératoires	144
7.4.2. Première série d'essais : résultats et discussions	146
7.4.3. Influence de l'ajout de fer (Fe^{2+}) initial en solution sur la biolixiviation	158
7.4.4. Influence de la granulométrie sur la biolixiviation	165
7.4.5. Conclusions	169
7.5. Tests de biolixiviation en cuves agitées	170
7.5.1. Objectifs et conditions opératoires	170
7.5.2. Résultats et discussions	171
7.5.3. Conclusions	183
7.6. Biolixiviation en deux étapes	183
7.6.1. Objectifs et conditions opératoires	183
7.6.2. Résultats et discussions	185
7.6.3. Conclusions	191

CHAPITRE 8 : TRAITEMENT DES SOLUTIONS DE BIOLIXIVIATION ET PROCEDE PROPOSE POUR LE TRAITEMENT DES TAILINGS	192
8.1. Influence du pH sur l'extraction par solvant des métaux	192
8.2. Extraction du cuivre avec le LIX 984N	194
8.2.1. Isotherme d'équilibre de l'extraction du cuivre	194
8.2.2. Isotherme d'équilibre du strippage du cuivre	197
8.2.3. Extraction semi-continue du Cu	199
8.2.4. Conclusions	202
8.3. Extraction du zinc avec le D2EHPA	202
8.3.1. Précipitation du fer ferrique du raffinat Cu	202
8.3.2. Isotherme d'équilibre pour l'extraction du zinc	203
8.3.3. Isotherme d'équilibre du strippage du zinc	208
8.3.4. Conclusions	209
8.4. Procédé proposé pour le traitement des tailings de Kipushi	210
8.4.1. Description du procédé de traitement	210
8.4.2. Bilans cuivre et zinc et coût de production	214
CONCLUSIONS GENERALES	220
BIBLIOGRAPHIE GENERALE	226

ABREVIATIONS UTILISEES

ACK :	Ancien concentrateur de Kipushi
AFNOR :	Agence française de normalisation
ANC-BNC :	Capacité de Neutralisation Acido-Basique
AP :	Potentiel de production d'acide
BACFOX :	Bacterial film oxidation process
BCR :	Bureau Communautaire de Référence
Cond. :	Conditionnement
CMSK :	Compagnie Minière de Sud Katanga
CRAA :	Centre de recherche agro-alimentaire
CT :	Cleaners tails
DMA:	Drainage Minier Acide
DP :	densité de pulpe
EMT :	Laboratoire d'études métallurgiques (de la Gécamines)
ETM :	Eléments traces métalliques
Gécamines :	Générale des Carrières et des Mines
Gemme :	Service du Génie Minéral, Matériaux et Environnement
KAX:	Amylaxanthate de potassium
KHC :	Kipushi Concentrateur
L/S :	Rapport liquide - solide
MC :	Milieu de culture des bactéries
MIBC :	Méthyl isobutyl carbinol
MICA :	Laboratoire de Géorressources Minérales et Imagerie Géologique
MTM :	Service de Métallurgie, Traitement des Minerais et Recyclage
NaIBX:	Isobutylxanthate de sodium
NNP :	potentiel net de neutralisation
NP :	potentiel de neutralisation
PA :	Phase aqueuse
pH :	potentiel d'hydrogène
PLS :	Pregnant Leach Solution
PO :	Phase organique
SMT:	Standards, Measurement and Testing
SX-EW:	Solvent Extraction-Electrowinning
tr/min (ou rpm):	tours par minute

LISTE DES FIGURES

Figure 1 - Vue du premier tailing à gauche très proche du quartier des travailleurs de la Gécamines ; à droite vue des tailings 1 et 2 dans la vallée de la rivière Kipushi à la limite avec le grand conglomerat.....	7
Figure 2 - Formations géologiques et circulation des eaux au niveau des digues à rejets de Kipushi (Notes internes Gécamines, rapport Intiomale, 1977)	10
Figure 3 - Critère de classification des tailings sur base du rapport NP/AP.....	14
Figure 4 - Quantité des ETM mobilisés en fonction du pH (en mg/kg de rejet sec).....	17
Figure 5 - Pourcentage des ETM mobilisés en fonction du pH.....	17
Figure 6 - Photographie montrant la formation de gypse lors des infiltrations des eaux (zone d'effondrement aux tailings de Kipushi)	18
Figure 7 - Résultats comparés des extractions simples sur les rejets de Kipushi	19
Figure 8 - Pourcentage des ETM extraits lors de la percolixiviation avec CaCl_2 en fonction du rapport L/S.	21
Figure 9 - Vues des tailings à gauche avec un nuage des poussières d'érosion éolienne et à droite des ravins d'érosion par les eaux de ruissellement de la rivière Kipushi	24
Figure 10- Courbe de croissance bactérienne en culture batch (Wiertz, J., 1997)	45
Figure 11 - Représentation schématique d'une particule minérale en dissolution	49
Figure 12 - Minéraux observés au microscope optique polarisant en lumière réfléchie (sections polies) et couche d'altération observée autour des grains de covelline.....	60
Figure 13 - Prétraitement de l'échantillon initial avant les essais de flottation en laboratoire	63
Figure 14 - Distribution granulométrique de l'échantillon préparé pour les essais de flottation comparée à celle de l'échantillon prélevé à la digue 1.....	64
Figure 15 - Représentation schématique des procédures expérimentales pour les tests de désulfuration par flottation.....	66
Figure 16 - Photographies des réacteurs cuves agitées utilisés pour les tests à densité de pulpe élevée (a) en plexiglass pour les mésophiles, (b) en verre pour les thermophiles	70
Figure 17 - Extraction par solvant en discontinu dans un béccher.....	71
Figure 18 - Extraction par solvant semi-continue dans une unité mixer-settler de laboratoire	72
Figure 19 - Influence du pH sur la flottation du cuivre et du zinc des tailings de Kipushi, rendements (a) et teneurs (b) en fonction de la masse cumulée de concentré.....	75
Figure 20 - Influence de la sulfuration des grains sur la flottation du cuivre et du zinc des talings de Kipushi, rendements (a) et teneurs (b) en fonction de la masse cumulée de concentré.....	80
Figure 21- Influence de l'activation par prétraitement acide sur la flottation du cuivre et du zinc des tailings de Kipushi, rendements (a) et teneurs (b) en fonction de la masse cumulée de concentré	83
Figure 22 - Consommation d'acide lors du prétraitement des rejets à pH acide	84
Figure 23 - Photographies prises au microscope polarisant à lumière réfléchie des minéraux du nouveau rejet après dépollution par flottation bulk	86
Figure 24 - Influence de la granulométrie sur la flottation du cuivre et du zinc des tailings de Kipushi, rendements (a) et teneurs (b) en fonction de la masse cumulée de concentré.....	88
Figure 25 - Classification des rejets selon le rapport $\text{NP/AP}_{\text{Total}}$	95
Figure 26 - Classification des rejets selon le rapport $\text{NP/AP}_{(\text{Total} - \text{SZnS})}$	96

Figure 27 - Valeurs de NP/AP_{Total} en chaque point de prélèvement d'échantillon à la digue à rejets de Kipushi	97
Figure 28 - Valeurs de $NP/AP_{(\text{Total-SZnS})}$ en chaque point de prélèvement d'échantillon à la digue à rejets de Kipushi.....	97
Figure 29 - Fractions mobiles des ETM mises en évidences sur les rejets lors d'extractions chimiques simples avec une solution de $CaCl_2$ 0,01M.....	99
Figure 30 - Evolution du pH des percolats (tests de percolixiviation en colonnes noyées)	101
Figure 31 - Fraction mobile de l'arsenic dans les rejets.....	105
Figure 32 - Fraction mobile de cuivre dans les rejets.....	105
Figure 33 - Fraction mobile de plomb dans les rejets	106
Figure 34 - Fraction mobile de zinc dans les rejets.....	106
Figure 35 - Circuit de retraitement du concentré global des sulfures avec dépression de la pyrite à pH 11 par ajout de chaux	108
Figure 36 – Rendements (a) et teneurs cumulées (b) en fonction de la masse cumulée du concentré (ébauchage et épuisement) lors du retraitement avec essai de dépression de la pyrite à la chaux	111
Figure 37 - Rendements (a) et teneurs (b) en fonction de la masse cumulée de concentré de finissage lors du retraitement avec essai de dépression de la pyrite à la chaux.....	112
Figure 38 – Teneurs cumulées dans le concentré de finissage en fonction des rendements observés (essais 11 à 13).....	113
Figure 39 – Photographies des minéraux observés au microscope optique du concentré de tête A après dépression de la pyrite (à gauche) et photographies des minéraux de la fraction CT (à droite).....	114
Figure 40 - Photographies des minéraux observés au microscope optique sur une section polie du rejet R.....	114
Figure 41 - Circuit de retraitement avec rebroyage du concentré bulk des sulfures	115
Figure 42 – Rendements cuivre et zinc (a) et teneurs cumulées cuivre et zinc (b) en fonction de la masse cumulée de concentré (essais de dépression de la pyrite après rebroyage du concentré C1).....	118
Figure 43 - Rendements fer et soufre (a) et teneurs cumulées fer et soufre (b) en fonction de la masse cumulée de concentré (essais de dépression de la pyrite après rebroyage du concentré C1)	119
Figure 44 – Teneurs cumulées cuivre et zinc en fonction du rendement (Essais de dépression de la pyrite après rebroyage du concentré C1)	121
Figure 45 - Circuit utilisé pour l'enrichissement du concentré de la désulfuration environnementale	122
Figure 46 – Circuit utilisé pour la flottation des produits intermédiaires (campagne 2)	125
Figure 47 : Bilan cuivre et zinc de la flottation des produits intermédiaires (campagne 2)	126
Figure 48 - Photographies prises au microscope polarisant à lumière réfléchie des minéraux des concentrés bulk (fraction de +20 μm)	128
Figure 49 - Rendements de lixiviation en fonction du temps au cours de la lixiviation chimique acide	130
Figure 50 – Diagramme Eh-pH du système Cu-Fe-S- H_2O [Cu] 0,1 M, [S] 0,1 M.....	131
Figure 51 : Diagramme Eh-pH système Zn-S- H_2O [Zn] 0,1 M, [S] 0,1 M.....	132
Figure 52 - Acide consommé lors de la lixiviation acide à pH 1,5 en fonction du temps	132
Figure 53 - Evolution du potentiel oxydo-réducteur lors de la lixiviation par le Fe^{3+}	137
Figure 54 - Rendement de lixiviation du cuivre (a) et du zinc (b) en fonction du temps et de la température au cours de la lixiviation chimique par le Fe^{3+}	138

Figure 55 : Vitesse moyenne de dissolution du zinc en fonction de la température.....	140
Figure 56 - Courbe de $1 - 3[1 - X]$ en fonction du temps de la lixiviation (a) pour le Cu et (b) pour le Zn	142
Figure 57 : Courbe d'Arrhénius pour la lixiviation acide oxydante du Cu et du Zn.....	143
Figure 58 - Influence du pH sur l'extraction des métaux contenus dans le concentré bulk (bactéries mésophiles, température 33°C, densité 1% ; 120 tr/min, $d_{98} = 53\mu\text{m}$).....	149
Figure 59 - Influence du pH sur l'extraction des métaux contenus dans le concentré bulk (bactéries thermophiles modérées, température 55°C, densité 1% ; 120 tr/min, $d_{98} = 53\mu\text{m}$).	149
Figure 60 - Comparaison de l'extraction du zinc avec les mésophiles (33°C) et les thermophiles (55°C).....	150
Figure 61 - Photographies prises au microscope polarisant à lumière réfléchie du résidu de la lixiviation bactérienne (bactéries mésophiles, densité 1 %, pH 1,7)	151
Figure 62 - Variation de la concentration de fer en solution (a) bactéries mésophiles et (b) bactéries thermophiles.....	152
Figure 63 - Evolution du potentiel Eh de la solution (a) bactéries mésophiles et (b) bactéries thermophiles	153
Figure 64 - Comparaison des courbes de l'évolution de l'Eh à 33°C avec les bactéries mésophiles et à 55°C avec les thermophiles	154
Figure 65 - Illustration des trois zones constitutives d'une courbe cinétique du rendement d'extraction en fonction du temps.....	154
Figure 66 - Courbe de $1 - 3[1 - X]$ en fonction du temps de la biolixiviation du cuivre, (a) mésophiles (b) thermophiles modérées	157
Figure 67 - Courbe de $1 - 3[1 - X]$ en fonction du temps de la biolixiviation du zinc, (a) mésophiles (b) thermophiles modérées	157
Figure 68 - Evolution du pH et Eh au cours de la biolixiviation avec ajout de Fe^{2+} initial.....	160
Figure 69 - Influence de l'ajout de Fe^{2+} initial sur la biolixiviation des métaux (bactéries mésophiles, température 33°C, densité 1% ; 120 tr/min, $d_{98} = 53\mu\text{m}$).....	162
Figure 71 - Variation de la concentration en solution des ions Fe total (a) et des ions K^+ (b) au cours de la biolixiviation (bactéries mésophiles, température 33°C, densité 1% ; 120 tr/min, $d_{98} = 53\mu\text{m}$).....	164
Figure 70 - Diffractogramme du résidu de la biolixiviation avec ajout de 2,5 g/l de fer(II) initial (bactéries mésophiles, température 33°C, densité 1% ; 120 tr/min, $d_{98} = 53\mu\text{m}$).....	164
Figure 72 - Evolution du pH et du Eh au cours de la biolixiviation de concentré rebroyé à une granulométrie de - 10 μm	167
Figure 73 - Variation de la concentration en solution des ions Fe total (a) et des ions K^+ (b) au cours de la biolixiviation (bactéries mésophiles, température 33°C, densité 1% ; 120 tr/min, $d < 10\mu\text{m}$)	167
Figure 74 - Influence de la granulométrie sur la biolixiviation des métaux (bactéries mésophiles, température 33°C, densité 1% ; 120 tr/min, $d < 10\mu\text{m}$)	168
Figure 75 - Evolution du pH (a) et du potentiel Eh (b) en fonction de DP en présence des bactéries mésophiles.....	175
Figure 76 - Evolution du pH (a) et du potentiel Eh (b) en fonction de DP en présence des bactéries thermophiles.....	175
Figure 77- Evolution de la concentration de Fe^{3+} (a) et de Fe^{2+} (b) en solution en fonction de DP (bactéries mésophiles)	177

Figure 78 - Evolution de la concentration de Fe^{3+} (a) et de Fe^{2+} (b) en solution en fonction de DP (bactéries thermophiles)	177
Figure 79 - Influence de DP sur la dissolution du cuivre en présence des bactéries mésophiles	178
Figure 80 - Influence de DP sur la dissolution du zinc en présence des bactéries mésophiles	178
Figure 81 - Influence de DP sur la dissolution du cuivre en présence des bactéries thermophiles	179
Figure 82 - Influence de DP sur la dissolution du zinc en présence des bactéries thermophiles.....	179
Figure 83 – Dissolutions maximales du cuivre au cours de la biolixiviation en fonction de DP	180
Figure 84 – Dissolutions maximales du zinc au cours de la biolixiviation en fonction de DP	182
Figure 85 - Schéma du test de biolixiviation en deux étapes successives	184
Figure 86 : Evolution du pH et du potentiel Eh lors de l'étape 2 de la biolixiviation successive	188
Figure 87 - Evolution du rendement des métaux à l'étape 2 de la biolixiviation successive	188
Figure 88 : Evolution du rendement global évalué pour les deux étapes de la biolixiviation successive	190
Figure 89 - Influence du pH sur l'extraction des métaux par le LIX 984N (15% en volume dans le kérosène, PLS : 3,03 g/l Cu, 10 g/l Zn et 5 g/l Fe^{3+})	193
Figure 90 - Influence du pH sur l'extraction des métaux par le D2EHPA (30% D2EHPA v/v dans le kérosène, PLS : 3,03 g/l Cu, 10 g/l Zn et 5 g/l Fe^{3+})	193
Figure 91 - Diagramme de McCabe Thiele pour l'extraction du cuivre par le LIX 984N.....	197
Figure 92 - Diagramme de Mc Cabe Thiele pour le strippage du cuivre	198
Figure 93 - Schéma général d'extraction et strippage cuivre	199
Figure 94 - Circuit en deux étapes utilisé lors des extractions semi-continues du cuivre	200
Figure 95 - Diagramme de McCabe Thiele pour l'extraction du zinc par le D2EHPA	207
Figure 96 - Diagramme de Mc Cabe Thiele pour le strippage du zinc	208
Figure 97 - Schéma général d'extraction et strippage zinc	209
Figure 98 - Circuit de reprise, repulpage, hydrocyclonage et broyage des tailings.....	211
Figure 99 - Circuit de flottation du traitement proposé.....	211
Figure 100 - Circuit de biolixiviation en deux étapes du traitement proposé.....	212
Figure 101 – Circuit d'extraction par solvant et electrowinning du traitement proposé	214
Figure 102 - Bilan cuivre et zinc du circuit de traitement des tailings (sans retraiter les produits intermédiaires)	216
Figure 103 : Bilan cuivre et zinc du circuit de traitement des tailings (avec retraitement des produits intermédiaires)	217

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Teneurs en cuivre, zinc, fer, soufre, arsenic à la digue 1 et 2 (source : notes internes des services topographiques de la Gécamines Kipushi).....	8
Tableau 2 - Réserves en cuivre et zinc dans les rejets stockés à la digue 1 et 2.....	8
Tableau 3 - Pourcentage des ETM extraits en fonction du rapport L/S (percolation avec CaCl ₂).....	21
Tableau 4 - Comparaison des teneurs extraites (en mg/kg de rejets secs) en batch et en colonne.....	21
Tableau 5 - Procédés hydrométallurgiques développés pour la lixiviation de la chalcopirite en milieu sulfate (Driesinger, 2006, UBC Reseachers David G Dixon and Alain Tshilombo).....	39
Tableau 6 - Réactions chimiques lors de la lixiviation chimique oxydante des sulfures.....	41
Tableau 7- Classification des microorganismes.....	45
Tableau 8 - Commercial copper bioheap leach plants (Brierley et Brierley, 2001).....	50
Tableau 9 - Composition de quelques extractants du cuivre développés par Cognis (anciennement appelé Henkel).....	52
Tableau 10 - Usines en Zambie utilisant l'extraction par solvant du cuivre (Kathryn et al., 2005).....	53
Tableau 11 - Composition chimique des tailings de la digue 1 à Kipushi.....	58
Tableau 12 - Composition minéralogique des tailings de Kipushi.....	59
Tableau 13 - Résultats des analyses granulométrique et granulochimique des tailings de Kipushi (Campagne 1).....	62
Tableau 14 – Résultats des analyses granulométrique et granulochimique de l'échantillon de la Campagne 1 après prétraitement suivant le schéma de la figure 13.....	63
Tableau 15 - Résultats concernant l'étude de l'influence du pH sur la désulfuration des tailings de Kipushi.....	74
Tableau 16 - Résultats concernant l'étude de l'influence de la sulfuration sur la flottation du cuivre et du zinc des tailings de Kipushi.....	79
Tableau 17 - Résultats concernant l'étude de l'influence du prétraitement acide sur la désulfuration des tailings de Kipushi.....	82
Tableau 18 - Résultats concernant l'étude de l'influence de la granulométrie sur la désulfuration des tailings de Kipushi.....	87
Tableau 19 – Récupération du cuivre et du zinc en fonction de la granulométrie de l'alimentation.....	89
Tableau 20 - Synthèse des résultats sur la flottation non sélective des sulfures des tailings de Kipushi.....	90
Tableau 21 - Comparaison des caractéristiques chimiques et environnementales du nouveau rejet avec celles des tailings de Kipushi.....	94
Tableau 22 - Caractéristiques de DMA sans S _{ZnS} des tailings de Kipushi.....	94
Tableau 23 - Fraction des ETM mobilisé par une solution de CaCl ₂ 0,01M.....	98
Tableau 24 - Description des colonnes utilisées.....	100
Tableau 25 - Fraction mobile des ETM des tailings de Kipushi (Campagne 1).....	103
Tableau 26 - Fraction mobile des ETM des tailings de Kipushi (Campagne 2).....	103
Tableau 27 - Fraction mobile des ETM du nouveau rejet de flottation (Essai 10 Campagne 2).....	103
Tableau 28 - Comparaison des analyses des percolats de laboratoire avec celles mesurées à la digue 1 de Kipushi.....	104

Tableau 29 - Résultats de la flottation du concentré global des sulfures avec dépression de la pyrite (Essais avec ajout de 25g/t de collecteur à l'étape de finissage)	109
Tableau 30 - Résultats de la flottation du concentré global des sulfures avec dépression de la pyrite (Essai sans ajout de collecteur à l'étape de finissage)	109
Tableau 31 - Résultats de la flottation du concentré C1 utilisé pour les essais de flottation avec dépression de la pyrite après rebroyage du concentré (Campagne 3)	116
Tableau 32 - Résultats de la flottation du concentré C1 avec dépression de la pyrite après rebroyage du concentré pendant 1 minute (granulométrie : 12 % +38 μm)	116
Tableau 33 - Résultats de la flottation du concentré C1 avec dépression de la pyrite après rebroyage du concentré pendant 2 minutes (granulométrie : 11 % +38 μm)	116
Tableau 34 - Résultats de la flottation du concentré C1 avec dépression de la pyrite après rebroyage du concentré pendant 4 minutes (granulométrie : 9 % +38 μm)	117
Tableau 35 - Résultats de la flottation du concentré C1 avec dépression de la pyrite après rebroyage du concentré pendant 6 minutes (granulométrie : 6,5 % +38 μm)	117
Tableau 36 - Résultats des flottations pour la préparation du concentré sulfuré enrichi (Campagne 1)	123
Tableau 37 - Résultats des flottations pour la préparation du concentré sulfuré enrichi (Campagne 2)	123
Tableau 38 - Résultats des flottations pour la préparation du concentré sulfuré enrichi (Campagne 3)	124
Tableau 39 - Répartition du cuivre, du zinc et du soufre dans CF, R et les produits intermédiaires pour les flottations 18 à 20.....	125
Tableau 40 - Résultats de la flottation des produits intermédiaires.....	126
Tableau 41 - Caractéristiques chimiques des tailings des trois campagnes d'échantillonnage	127
Tableau 42 - Caractéristiques chimiques et minéralogiques des concentrés bulk des trois campagnes d'échantillonnage	128
Tableau 43 - Lixiviation chimique acide à pH 1,5	130
Tableau 44 - Lixiviation chimique par l'ion Fe^{3+} à une température de 30°C	135
Tableau 45 - Lixiviation chimique par l'ion Fe^{3+} à une température de 50°C	135
Tableau 46 - Lixiviation chimique par l'ion Fe^{3+} à une température à 85°C	135
Tableau 47 - Lixiviation chimique par l'ion Fe^{3+} à une température à 98°C	136
Tableau 48 - Dissolution maximale au bout de 5 heures de lixiviation chimique oxydante	139
Tableau 49 - Vitesse moyenne de dissolution du cuivre et du zinc en fonction de la température (densité de pulpe : 2 % solides).....	139
Tableau 50 - Calculs des termes du modèle cinétique proposé pour la lixiviation chimique oxydante du concentré.....	141
Tableau 51 - Constante cinétique à différentes températures déterminée par le modèle de cœur rétrécissant (lixiviation chimique oxydante)	141
Tableau 52 - Conditions opératoires des différents essais de biolixiviation en Erlenmeyer	145
Tableau 53 - Biolixiviation en présence des bactéries mésophiles (Essai 1).....	146
Tableau 54 - Biolixiviation en présence des bactéries mésophiles (Essai 2).....	146
Tableau 55 - Biolixiviation en présence des bactéries mésophiles (Essai 3).....	147
Tableau 56 – Essai stérile à 33°C et pH 1,7 (Essai 4)	147

Tableau 57 - Biolixiviation en présences des bactéries thermophiles (Essai 5)	147
Tableau 58 - Biolixiviation en présences des bactéries thermophiles (Essai 6)	148
Tableau 59 - Biolixiviation en présences des bactéries thermophiles (Essai 7)	148
Tableau 60 - Essai stérile à 55°C et pH 1,7 (Essai 8).....	148
Tableau 61 - Calculs des termes du modèle cinétique de cœur rétrécissant proposé pour la biolixiviation du concentré en présence des bactéries mésophiles	155
Tableau 62 - Calculs des termes du modèle cinétique de cœur rétrécissant proposé pour la biolixiviation du concentré en présence des bactéries thermophiles modérées	156
Tableau 63 - Constante cinétique à différents pH déterminée par le modèle de cœur rétrécissant (biolixiviation du cuivre)	156
Tableau 64 - Constante cinétique à différents pH déterminée par le modèle de cœur rétrécissant (biolixiviation du zinc)	156
Tableau 65 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles avec ajout de 2,5 g/l de Fe ²⁺ initial (Essai 9)	159
Tableau 66 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles avec ajout de 5 g/l de Fe ²⁺ initial(Essai 10)	159
Tableau 67 - Essai stérile avec ajout de 2,5 g/l de Fe ²⁺ initial (Essai 11).....	160
Tableau 68 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles sans ajout de Fe ²⁺ initial et une granulométrie de moins de 10 µm (Essai 12).....	166
Tableau 69 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles avec ajout de 2,5 g/l de Fe ²⁺ initial et une granulométrie de moins de 10 µm (Essai 13).....	166
Tableau 70 - Conditions opératoires des différents essais dans les bioréacteurs cuves agitées	171
Tableau 71 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles avec une DP de 2 % de solides (Essai 14) .	172
Tableau 72 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles avec une DP de 5 % de solides (Essai 15) .	172
Tableau 73 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles avec une DP de 10 % de solides (Essai 16)	173
Tableau 74 - Biolixiviation en présences des bactéries thermophiles modérées avec DP de 5 % de solides (Essai 17).....	173
Tableau 75 - Biolixiviation en présences des bactéries thermophiles modérées avec une DP de 10 % de solides (Essai 18)	174
Tableau 76 - Biolixiviation en présences des bactéries thermophiles modérées avec une DP de 15 % de solides (Essai 19)	174
Tableau 77 – Dissolutions maximales du cuivre enregistrées au cours de la biolixiviation en fonction de DP..	180
Tableau 78 – Dissolutions maximales du zinc enregistrées au cours de la biolixiviation en fonction de DP	181
Tableau 79 – Concentration en oxygène dissous en fonction de DP (en mg/l).....	182
Tableau 80 - Conditions opératoires des biolixiviations en deux étapes.....	185
Tableau 81 – Détails des résultats de l'étape 1 à la biolixiviation successive.....	186
Tableau 82 – Détails des résultats de l'étape 2 à la biolixiviation successive (Essai 20).....	186
Tableau 83 – Détails des résultats de l'étape 2 à la biolixiviation successive (Essai 21).....	187
Tableau 84 : Bilan global du cuivre et du zinc à la biolixiviation en deux étapes	190
Tableau 85 - Caractéristiques chimique des alimentations, des résidus et des PLS	191
Tableau 86 - Analyse de la solution PLS1 utilisée pour les tests d'extraction du cuivre	194

Tableau 87 - Conditions opératoires lors de l'extraction en batch du cuivre par le LIX 984N (Agitation : 800 tr/min)	195
Tableau 88 - Concentration des métaux dans le raffinat après extraction du cuivre par le LIX 984N.....	195
Tableau 89 - Coefficients de distribution des métaux entre les phases organique et aqueuse après extraction du cuivre par le LIX 984N	196
Tableau 90 - Facteurs de séparation du cuivre avec les autres métaux après son extraction par le LIX 984N	196
Tableau 91 – Caractéristiques de PLS1 et des raffinats pour le premier test d'extraction semi-continue.....	200
Tableau 92 - Caractéristiques de PLS2 et des raffinats pour le second test d'extraction semi-continue.....	201
Tableau 93 : Concentration en cuivre des raffinats et rendement d'extraction du cuivre pour les essais en batch et semi-continus	201
Tableau 94 – Caractéristiques des raffinats de l'extraction du cuivre après précipitation des ions Fe^{3+}	203
Tableau 95 - Conditions opératoires de l'extraction 1 du zinc par le D2EHPA (Agitation : 800 tr/min)	204
Tableau 96 – Caractéristiques chimiques des raffinats de la première série des tests d'extraction du zinc par le D2EHPA (Agitation : 800 tr/min).....	204
Tableau 97 - Conditions opératoires de l'extraction 2 du zinc par le D2EHPA (Agitation : 800 tr/min)	205
Tableau 98 – Caractéristiques chimiques du raffinat de seconde série des tests d'extraction du zinc par le D2EHPA (Agitation : 800 tr/min).....	205
Tableau 99 - Coefficients de distribution des métaux entre les phases organique et aqueuse après extraction du zinc par le D2EHPA.....	206
Tableau 100 - Facteurs de séparation du zinc avec les autres métaux après son extraction par le D2EHPA.....	206
Tableau 101 – Nouvelle estimation de la réserve en cuivre et en zinc dans les tailings à la digue 1 et 2	215
Tableau 102 : Estimation du coût de production du cuivre et du zinc du procédé de traitement proposé	219

LISTE DES ANNEXES

Annexe A -Localisation des digues par rapport à la ville de Kipushi (image google earth)	244
Annexe B -Localisation des tailings sur la carte de Kipushi	245
Annexe C - Localisation de la ville de Kipushi par rapport à la ville de Lubumbashi (R.D.Congo)	246
Annexe D -Projet CEN/TC292/WG6/N148« pH dependance test » (Fiche AFNOR -Tests de lixiviation)	247
Annexe E - Extractions séquentielles (Fiche AFNOR : tests de caractérisation)	249
Annexe F - Résultats de dosage du cadmium et du plomb dans les échantillons de sang prélevés sur les enfants qui vivent dans les quartiers voisins des tailings de Kipushi	251
Annexe G - Répartition spatiale du Cu aux tailings 1 et 2 (données sources : Echantillonnage des digues par les services géologiques de la Gécamines Kipushi en 1995)	252
Annexe H - Répartition spatiale du Zn aux tailings 1 et 2 (données sources : Echantillonnage des digues par les services géologiques de la Gécamines Kipushi en 1995)	253
Annexe I - Détails des analyses des 54 échantillons prélevés à la digue 1 (campagne 2)	254

REMERCIEMENTS

Je suis reconnaissant au Gouvernement belge pour l'aide financière à travers la Direction Générale de la Coopération au Développement (DGCD) et la gestion de la bourse par la Coopération Technique Belge (CTB).

Je voudrais exprimer ma satisfaction à mes promoteurs les Professeurs Stoyan GAYDARDZHIEV, Jean FRENAY et ILUNGA NDALA pour leur encadrement, leurs conseils et leur bonté.

Je remercie mes encadreurs congolais et belges, les Professeurs Eric PIRARD, Albert GERMAIN, MULEKA KIMPANGA et LUBOYA NUMBI pour leurs conseils et encouragements depuis le début de mes recherches.

Je suis reconnaissant de l'effort de Mireille DAWANT et David BASTIN pour leurs conseils et l'exécution de mes analyses.

Je tiens à remercier tous les collègues et amis avec qui nous travaillions aux services de Monsieur Stoyan GAYDARDZHIEV pour leur participation à certaines discussions scientifiques.

Je termine par destiner une pensée à tous les amis pour qui je compte.

Ce travail est dédié à mon épouse, mes enfants, mes parents et frères pour votre amour et prières.

Willy KITOBO Samson

Liège, Belgique

Juillet 2009

INTRODUCTION GENERALE

L'exploitation des mines et le traitement des minerais dans notre pays, la République Démocratique du Congo, engendrent la production de divers types de rejets qui, malheureusement, ne sont pas gérés de façon rationnelle et sécuritaire afin de protéger l'environnement. Depuis l'année 1911, l'Union Minière du Haut Katanga (UMHK) devenue en 1966 la Gécamines exploite des mines au Katanga et en traite les minerais extraits. Vers les années 1935, la société a mis en service des concentrateurs qui utilisent la flottation afin d'enrichir ces minerais en minéraux valorisables tels que la malachite, les hétérogénites, la chalcopryrite, la bornite, la brochantite, la carrollite, la chalcosine, la covelline et la sphalérite. Ces opérations ont généré d'énormes quantités de rejets, acheminés sous forme de pulpe vers des bassins artificiels pour la décantation des eaux contenues. Le remplissage progressif de ces bassins a donné lieu à des stocks de rejets solides (tailings). Ces rejets étaient stockés en surface dans l'espoir d'une éventuelle récupération future des métaux encore contenus. Effectivement, depuis quelques années plusieurs sociétés se développent au Katanga pour retraiter ces rejets. Ils présentent l'avantage d'être déjà fins. Ils ne nécessitent donc pas ou peu de rebroyage et sont faciles à repulper. Les rejets les plus convoités sont les rejets oxydés qui contiennent de la malachite et/ou des hétérogénites dont le traitement métallurgique est plus facile que celui des sulfures. De plus, ces rejets ont des teneurs en métaux valorisables (cuivre, cobalt, zinc) supérieures à celles rencontrées dans les tailings sulfurés.

Notre travail concerne les tailings de Kipushi (annexes A et B), produits par flottation différentielle de minerais cuprozincifères avec dépression de la pyrite. Ils contiennent de nombreux éléments traces métalliques (arsenic, cuivre, cadmium, indium, germanium, gallium, plomb, zinc, etc.) sous forme de sulfures, associés à la pyrite non flottée lors du traitement de séparation des minéraux. Les éléments valorisables sont à des teneurs d'environ 0,5 % Cu et 2 à 3 % Zn. Ils peuvent être valorisés par les technologies actuelles.

Sur le plan environnemental, l'impact le plus important de ces résidus miniers est la mobilité des éléments traces métalliques (ETM) qui présentent un risque important pour le milieu environnant (A. Concas et al., 2005 ; Raj K. et Anil K., 2000). Jusqu'en 2002, la législation minière congolaise n'accordait pas beaucoup d'importance aux contraintes environnementales, si bien que bon nombre d'opérations minières se sont déroulées en

violation flagrante des règles élémentaires en la matière avec, à divers égards, des incidences environnementales souvent très préjudiciables. Tous ces rejets étaient placés sans aucune stabilisation dans des aires de stockage situés en surface. L'instabilité physique et chimique a un impact négatif sur les milieux environnants les plus proches (rivières naturelles, sols sous-jacents, nappes souterraines, etc.) par la migration et la dispersion d'ETM tels que l'arsenic, le cadmium, le cobalt, le cuivre, le plomb, le zinc, ... Dans le cas des tailings de Kipushi, il a été démontré par des tests de lixivabilité menée en 2007 que les ETM ne sont pas chimiquement stables et qu'un relargage de ces polluants est possible quel que soit le pH (Kitobo et al., 2007).

En principe, les rejets oxydés sont moins dangereux pour l'environnement que les rejets sulfurés. Les premiers proviennent de minerais extraits près de la surface et sont souvent stables chimiquement au contact de l'air et de l'eau. Par contre, les minerais sulfurés sont extraits de mines souterraines. Leur extraction de la mine où ils étaient dans un milieu anaérobie stable vers la surface, a un impact non négligeable si aucune précaution n'est prise pour empêcher leur oxydation au contact de l'air et de l'eau. Cette oxydation entraîne en effet le déclenchement de réactions responsables du drainage minier acide (DMA) qui génère des solutions acides et oxydantes, chargées en cations métalliques (dont le fer ferrique) et en anions (tels que sulfates et arsénates) (Raj K. et Anil K., 2000 ; Benzaazoua et Kongolo, 2002 ; Benzaazoua et al., 2003). Ce drainage acide mobilise des sulfates et oxydes métalliques avec comme conséquence la dispersion des ETM dans l'environnement.

Il y a possibilité de DMA dans les tailings de Kipushi suite à la présence de la pyrite et de certains sulfures résiduels. Cependant, les études de Greorghe, Grujenschi et Intiomale (1975 à 1979) ont montré que les tailings de Kipushi reposent sur des formations géologiques, les schistes de Mwansha et les dolomies de Kakontwe qui possèdent un important pouvoir neutralisant. Même les études menées en 2007 (Kitobo et al.) ont démontré qu'il y avait neutralisation du DMA par les dolomites présentes dans les rejets. Il est observé sur le terrain que cette neutralisation des eaux acides contribue au durcissement des eaux de la nappe qui s'écoulent du grand conglomérat vers la mine souterraine en passant par les digues à rejets. Les études de Greorghe, Grujenschi et Intiomale (1975 à 1979) ont montré aussi que les eaux de la nappe située du côté de la vallée de Kipushi circulent rapidement dans le Kakontwe à cause de l'existence dans ces dolomies des réseaux karstiques et d'importants réseaux de cassure. Ces karsts, qui augmentent chaque année, sont des signes de l'instabilité

des sulfures présents dans cette vallée. Ils ont déjà provoqué dans le passé des affaissements, voire même des effondrements de terrains à la digue 1.

Un autre problème lié à l'instabilité physique pendant la saison des pluies est l'érosion par les eaux de ruissellement qui contribuent à la pollution des eaux des rivières naturelles par les particules solides entraînées. Pendant la saison sèche, l'érosion éolienne provoque l'envol de fines particules des tailings vers les sols d'agriculture paysanne et parfois même vers des zones habitées, exposant ainsi la population aux risques d'inhalation de métaux lourds toxiques (arsenic, cadmium, plomb, ...). Une étude menée au mois de juin 2005 sur un échantillon d'environ 40 enfants de moins de 3 ans de la population voisine des digues à rejets de Kipushi, a montré que 50 % d'entre eux présentaient des teneurs en plomb dans le sang dépassant la limite admise de 100 µg/l et que 9 % présentaient des teneurs en cadmium supérieures à la limite admise de 1 µg/l (Kitobo et al, 2005).

Le code minier congolais recommande la restauration des sites de stockage des rejets acidogènes et non acidogènes dans l'objectif de minimiser les risques et les conséquences sur l'environnement. Il faut remettre le site dans un état visuellement acceptable pour la collectivité, dans un état compatible avec l'usage futur dans le but d'éliminer les risques inacceptables pour la santé et d'assurer ainsi la sécurité des personnes. Pour limiter ces impacts environnementaux et protéger la santé de la population, les solutions envisageables sont la *dépollution* des résidus miniers, leur *réutilisation* ou leur stabilisation par des moyens physiques, *imperméabilisation* et/ou chimiques, *insolubilisation*.

La *dépollution* peut se faire in situ par lixiviation chimique des métaux lourds contenus ou ex-situ par flottation. La dépollution in situ par lixiviation des ETM n'est pas adaptée dans le cas de Kipushi car les rejets sont très fins. La flottation semble être facile à réaliser et moins coûteuse. La *réutilisation* de ces rejets comme charge dans les matériaux de construction a été tentée mais sans succès en raison de la présence du magnésium qui provoque la fissuration des mortiers. L'*imperméabilisation* est une solution qui est préconisée par certains auteurs (Raj K et Anil K, 2000 ; Newman P., 2003 ; Li M.S., 2005). Ils proposent la stabilisation des tailings en recouvrant leur surface d'une couche géotextile imperméable, ce qui réduit les infiltrations des eaux de percolation. De plus, la revégétalisation en surface empêcherait toute forme d'érosion. Les coûts de mise en place de ces méthodes peuvent toutefois être importants (typiquement de 100 000 à 300 000 \$/hectare). Cette solution semble difficile à

appliquer sur le site de Kipushi dans un pays économiquement pauvre comme la RD Congo. De plus, les eaux de la rivière Kipushi et celles de la nappe qui s'écoulent à travers les rejets ne faciliteront pas cette imperméabilisation. L'*insolubilisation* des ETM par des moyens chimiques nécessite la transformation des ces derniers sous des formes inertes et non mobilisables. Une telle technique est difficile à appliquer dans notre cas à cause de la composition complexe de ces résidus.

Pour résoudre ce problème environnemental, nous avons mené la présente étude dans le but de définir un procédé de traitement industriel de ces rejets qui répondrait aux exigences de la protection de l'environnement et qui créerait de l'emploi par la valorisation des dits rejets.

Deux voies de traitement ont été envisagées et les techniques utilisées ont été étudiées de manière approfondie afin de dégager les paramètres qui les gouvernent et d'arriver à les optimiser. Quelle que soit la voie utilisée, le traitement commence par une dépollution par flottation globale de tous les sulfures ainsi qu'il est pratiqué pour la désulfuration des rejets miniers pour limiter le drainage minier acide (Benzaazoua et al., 1999 ; Benzaazoua et Kongolo, 2003 ; Kongolo et al., 2004 ; Bois et al., 2005 ; Mermillod B., 2005). Pour la première voie, nous avons testé la valorisation du concentré bulk de la désulfuration environnementale par son enrichissement en cuivre et zinc par la flottation différentielle avec dépression de la pyrite. Dans la seconde, la lixiviation directe chimique ou bactérienne du concentré de cuivre et de zinc combinée à l'extraction par solvant a été étudiée.

Les résultats attendus de cette étude sont :

- la désulfuration des rejets et l'obtention d'un nouveau rejet dont l'impact environnemental sera nul ;
- la dépression de la pyrite du concentré bulk et l'enrichissement en cuivre et zinc ;
- l'optimisation des principaux paramètres de la lixiviation ou biolixiviation des sulfures de cuivre et zinc et la recherche des meilleures conditions pour leur valorisation industrielle ;
- l'optimisation des opérations de traitement des solutions de lixiviation ;
- la proposition d'un schéma de traitement des tailings de Kipushi.

Outre l'introduction et les conclusions générales, notre travail se subdivise en deux grandes parties comprenant en tout huit chapitres. La première partie, essentiellement bibliographique, comprend quatre chapitres :

- le premier présente les données sur l'Ancien Concentrateur et les tailings de Kipushi ;
- le deuxième concerne la caractérisation des impacts environnementaux liés au stockage des rejets étudiés ;
- dans le troisième et le quatrième sont présentées brièvement quelques considérations théoriques sur les techniques utilisées dans cette étude : la flottation des minerais sulfurés complexes, la lixiviation chimique et bactérienne des sulfures et les techniques d'extraction par solvant.

Dans la seconde partie, essentiellement expérimentale, sont présentés :

- la description des matériels et méthodes utilisés pour les expérimentations (chapitre 5) ;
- les résultats et discussions se rapportant aux essais de dépollution par désulfuration environnementale des tailings, aux essais d'enrichissement du concentré bulk et à la caractérisation environnementale des nouveaux rejets obtenus (chapitre 6) ;
- les résultats et discussions des tests de lixiviation chimique et bactérienne du concentré bulk (chapitre 7) ;
- les résultats et discussions sur le traitement des solutions de biolixiviation ainsi que la description du procédé proposé pour le traitement des tailings de Kipushi (chapitre 8).

CHAPITRE 1

ANCIEN CONCENTRATEUR ET TAILINGS DE KIPUSHI

1.1. Ancien Concentrateur de Kipushi

L'Ancien Concentrateur de Kipushi, ACK, se trouve dans l'enceinte des installations de la Générale des Carrières et des Mines (Gécamines, appelée Union Minière du Haut Katanga à la création de la société) à Kipushi, petite ville située à 30 kilomètres de la ville de Lubumbashi, dans la province du Katanga en République Démocratique du Congo (annexe C). Ce concentrateur a été mis en opération en 1935 pour traiter les minerais sulfurés cupro-zincifères de la mine de Kipushi. Au début, l'usine traitait les minerais par simple flottation avec des réactifs classiques, les xanthates et l'huile de pin, avec une capacité de 20 000 tonnes sèches de minerais par mois. L'A.C.K. fut agrandi en 1937 et en 1940 pour permettre la flottation différentielle des minerais de cuivre assez riches en zinc. Une troisième extension du concentrateur a été achevée au début de 1950 pour une capacité de 60 000 tonnes de minerais par mois. L'usine a évolué jusqu'à atteindre des capacités d'environ 4 000 tonnes par jour, soit 120 000 tonnes par mois vers les années 1980. En 1993, pour des raisons d'ordre économique et matériel, le concentrateur a cessé de fonctionner régulièrement.

Les minerais cupro- zincifères traités titraient 2 à 4 % en cuivre et 8 à 13 % en zinc, avec une gangue principalement dolomitique. Le gisement est polymétallique et sa composition chimique et minéralogique est fort variée. Ainsi, outre le cuivre et le zinc, on y trouve des métaux tels que le plomb, le cadmium, l'argent, le gallium, le germanium. Les minéraux de cuivre étaient principalement de la chalcopryrite (CuFeS_2) en forte proportion et de la bornite (Cu_5FeS_4) en faible proportion ; le zinc était principalement sous forme de sphalérite (blende) (ZnS). On trouve également la galène (PbS), la pyrite (FeS_2), la renierite ($\text{Cu}_3(\text{Zn,Fe,Ge})(\text{S,As})_4$), la briartite ($\text{Cu}_5(\text{Zn,Fe})\text{GeS}_4$) et la gallite (CuGaS_2).

Le traitement par flottation différentielle était réalisé en deux étapes :

- une première flottation aux xanthates (R-OCS_2^-) comme collecteurs des minéraux de cuivre après dépression de la sphalérite et de la pyrite par une solution de cyanure de sodium (NaCN) et de sulfate de zinc (ZnSO_4). Le moussant utilisé à cette étape est le

MIBC (méthyl-isobutyl-carbinol $((\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3)$) et le pH compris entre 9 et 9,5 ;

- une deuxième flottation aux xanthates ou aux dithiophosphates appelés couramment aerofloats $((\text{RO})_2\text{PS}_2^-)$ comme collecteurs de la sphalérite après activation par le sulfate de cuivre (CuSO_4) . Le moussant utilisé était l'huile de pin et le pH était remonté entre 10 et 11 avec la chaux afin de limiter la flottation de la pyrite.

1.2. Rejets de l'Ancien Concentrateur de Kipushi

La flottation différentielle cuivre-zinc à l'A.C.K. a donné d'énormes quantités de rejets qui ont atteint à partir des années 1980, 3 000 à 3 400 t/j pour 4 000 t/j de minerais alimentés. L'entreposage en surface de ces rejets de flottation remonte aux années 1960, longtemps après la mise en service du concentrateur. Avant ces années, la majorité des rejets était retournée dans la mine pour le remblayage. Cette technique a été abandonnée suite aux difficultés de l'exhaure qui devenait de plus en plus préoccupant avec l'augmentation de la capacité du concentrateur et aussi parce qu'on envisageait un stockage de ces rejets dans l'espoir d'une récupération future des métaux résiduels.

Les bassins artificiels créés par la construction des digues en terre dans la vallée de la rivière Kipushi servaient pour la rétention des particules solides après décantation. Les eaux de débordement étaient évacuées en aval dans la rivière. Deux bassins ont été totalement remplis de rejets (tailings). Le troisième est actuellement utilisé par les nouvelles sociétés en place. La bordure du premier tailing à l'Est est à quelques mètres seulement de la cité des travailleurs de la Gécamines comme l'indique la photographie ci-après à gauche.



Figure 1 - Vue du premier tailing à gauche très proche du quartier des travailleurs de la Gécamines ; à droite vue des tailings 1 et 2 dans la vallée de la rivière Kipushi à la limite avec le grand conglomérat

Sur base de travaux de forage menés en 1995 par le service topographique de Kipushi, les quantités de rejets ont été évaluées à 3 228 250 m³ pour la digue 1 et 12 316 080 m³ pour la digue 2 soit un total de 15 544 330 m³, ce qui représente environ 36 684 600 tonnes sèches puisque la densité est d'environ 2,4. Les épaisseurs de rejets varient de 7 à 14 m pour la digue 1 et de 12 à 15 m pour la digue 2. Les teneurs en cuivre, zinc, fer, soufre et arsenic trouvées après une campagne d'échantillonnage menée la même année par le service géologique Sud/Kipushi sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 - Teneurs en cuivre, zinc, fer, soufre, arsenic à la digue 1 et 2 (source : notes internes des services topographiques de la Gécamines Kipushi)

Teneur %	Digue 1			Digue 2		
	Minimale	Moyenne	Maximale	Minimale	Moyenne	Maximale
Cu	0,22	0,48	2,22	0,10	0,31	1,17
Zn	0,71	2,32	7,87	0,91	2,42	5,93
Fe	1,49	4,04	7,84	2,97	5,75	14,28
S	-	2,00	-	-	4,29	-
As	-	1,44	-	-	-	-

Sur base des teneurs moyennes, les réserves en cuivre et zinc dans ces rejets peuvent être évaluées comme suit :

Tableau 2 - Réserves en cuivre et zinc dans les rejets stockés à la digue 1 et 2

	Capacité (m ³)	Tonnes sèches.	% Cu	Tonnes Cu	% Zn	Tonnes Zn
Digue 1	3 228 250	7 618 666	0,48	36 570	2,32	176 753
Digue 2	12 316 080	29 065 934	0,31	90 104	2,42	703 396
Total	15 544 330	36 684 600	0,35	126 674	2,40	880 149

Les données concernant la digue 3 récoltées à cette époque ne sont pas reprises ici car elles ne sont plus valables suite au mélange effectué après avec les rejets oxydés de cuivre et de cobalt issus de l'exploitation de la mine de Kasombo (1996) et son utilisation actuelle par la société CMSK. Lors de cette campagne de forage et d'échantillonnage réalisée en 1995, la quantité de rejets dans la digue 3 était évaluée à 639 330 m³ soit environ 1 534 390 tonnes sèches.

1.3. Contexte géologique et circulation des eaux au niveau des digues à rejets.

Les tailings de Kipushi ont été déposés sur des formations constituées de dolomies siliceuses et de shales argiligréseux (figure 2). La plus grande partie se trouve sur le calcaire de Kakontwe limité au sud par le Grand Conglomérat et au Nord par la Série Récurrente. L'aquifère de Kipushi est vaste et les venues importantes d'eaux proviennent de la brèche axiale du Roan à l'emplacement de la nouvelle station de pompage de Kipushi. Cet endroit autrefois marécageux, constitue la principale résurgence de la rivière aujourd'hui à sec à cause du rabattement de la nappe. Les études de Georghe Alexandru, Grujenschi Corneliu et Intiomale (1975 et 1977) ont confirmé l'existence d'une liaison entre la nappe de la brèche axiale du Roan et les cassures aquifères de la mine. Les eaux de la nappe coulent vers la mine en passant par les schistes fracturés du Mwansha, le grand conglomérat et le calcaire de Kakontwe (figure 2). Cet écoulement est rapide suite à l'exhaure dans la mine et l'existence d'importants réseaux de cassures observés dans les diverses formations géologiques et des voies karstiques au sein du calcaire de Kakontwe. Ces voies ont contribuées lors de l'exploitation des tailings au grossissement de l'eau d'exhaure de la mine par les infiltrations des eaux décantées.

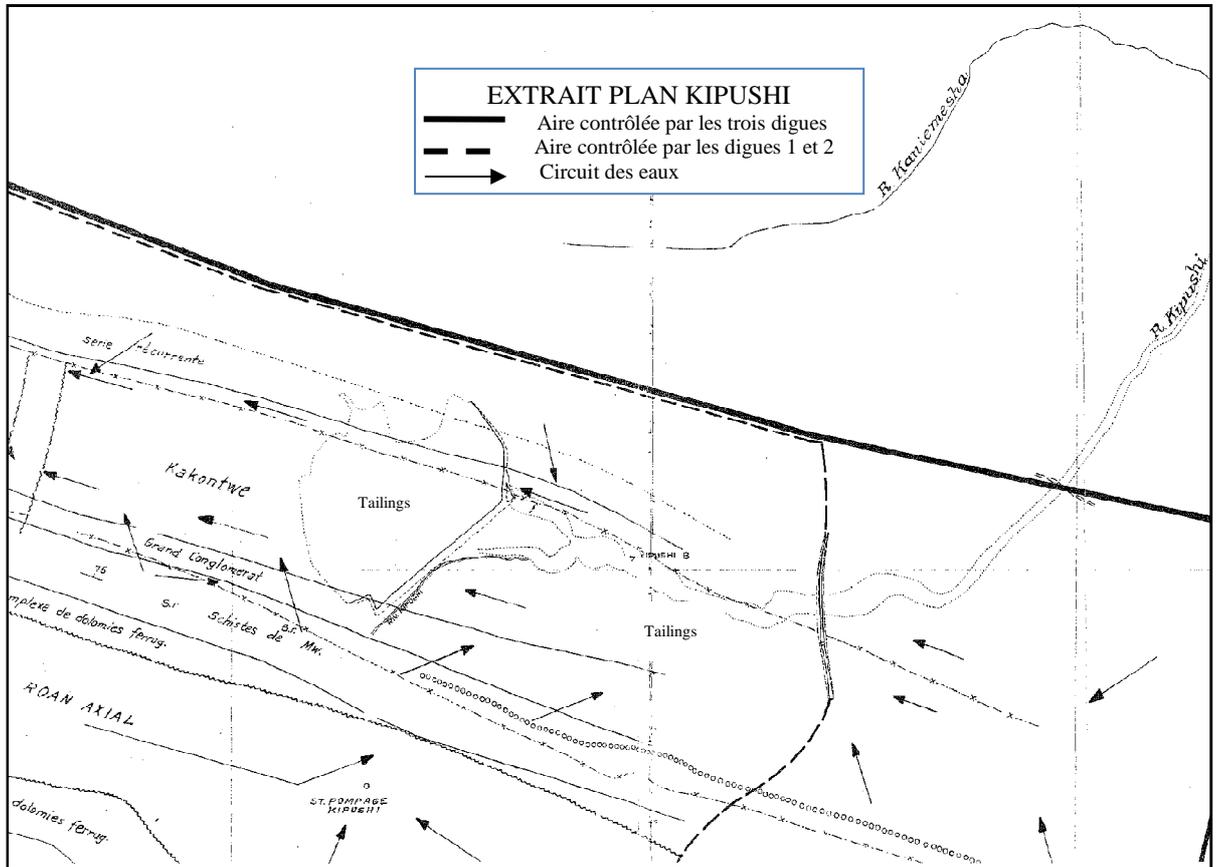


Figure 2 - Formations géologiques et circulation des eaux au niveau des digues à rejets de Kipushi (Notes internes Gécamines, rapport Intiomale, 1977)

CHAPITRE 2

CARACTERISATION DES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX LIES AU STOCKAGE DES REJETS DANS LA VALLEE DE KIPUSHI

2.1. Introduction

L'entreposage des rejets de concentration dans le lit de la rivière Kipushi a conduit à son remplissage progressif et a fait place à une zone déserte qui aujourd'hui représente une nuisance environnementale. Cette nuisance est due à l'instabilité physique et chimique des particules des tailings. Après un rappel de quelques aspects réglementaires et normatifs sur la pollution industrielle, nous donnons dans ce chapitre les résultats de deux études menées sur la caractérisation de la mobilité des métaux lourds des rejets de Kipushi et l'exposition au cadmium et au plomb de la population vivant au voisinage des parcs à résidus miniers à Kipushi (Kitobo et al., 2005, 2006). Ces textes sont présentés sous forme d'articles.

2.2. Cadre législatif en République Démocratique du Congo

Jusqu'en 2002, la législation minière n'accordait que peu d'importance aux contraintes environnementales. C'est dans la loi n° 007 /2002 du 11 juillet 2002 portant code minier et le règlement minier de 2003 qu'un cadre législatif a été promulgué pour imposer aux opérateurs miniers le respect des normes internationalement admises en vue de la protection de l'environnement et de la restauration des sites miniers après exploitation.

Les aspects de la réglementation du nouveau code minier congolais repris ci-après concernent les mesures d'atténuation et de réhabilitation des risques de dégradation des eaux et des sols.

2.2.1. Mesures d'atténuation des risques de dégradation et de pollution des eaux

Le nouveau code minier de la RDC reprend dans ses annexes à la section 1 du chapitre 4 les mesures à prendre pour protéger les eaux. Il est indiqué aux articles 53, 55 et 58 ce qui suit :

- tout requérant d'un droit minier d'exploitation ou de carrière permanente décrit les mesures d'atténuation qui visent à supprimer ou à réduire les risques de dégradation et de pollution des eaux par les activités d'exploitation ;

- il est interdit de déverser les eaux usées, les eaux d'exhaure, les rejets des mines, les déchets ou tout autre contaminant dans les eaux de surface et à moins de 100 mètres d'une source d'eau potable ou de ravitaillement pour les hommes ou le bétail ;
- tous les contaminants sont entreposés et traités de façon à éliminer tout risque de pollution des eaux ;
- aucun ruisseau, lac ou rivière ne peut être utilisé à des fins de traitement partiel ou total des eaux usées et aucune dilution des eaux usées n'est permise ;
- l'exploitant est tenu d'installer un réseau de surveillance des eaux souterraines autour des composantes du site qui peuvent affecter l'eau souterraine notamment autour de l'atelier ou usine de traitement et des aires d'accumulation de rejets des mines acidogènes, lixiviables ou à risques élevés et pour permettre de vérifier à la fois l'innocuité des activités d'exploitation et de déceler toute dégradation significative de la qualité des eaux souterraines ;
- l'exploitant est tenu de vérifier l'étanchéité des aires d'accumulation et des parcs à rejets des mines.

2.2.1. Des mesures d'atténuation et de réhabilitation des risques de dégradation des sols

En vue de prémunir contre les risques d'impacts importants des rejets des mines sur les sols du périmètre, l'exploitant est tenu de prévoir un système de gestion et de suivi décrit aux articles 78 à 83 du chapitre 5 des annexes du nouveau code minier. Il est indiqué à ces articles les aspects réglementaires suivants :

- conformément aux principes de réduction, de recyclage, de récupération, de valorisation, et d'élimination des rejets des mines, l'exploitant est tenu d'évaluer le potentiel de réutilisation des rejets des mines, notamment les stériles ;
- s'il génère des rejets des mines à faibles risques, l'exploitant est tenu d'exposer les possibilités d'utilisation de ces matériaux valorisables ;
- l'exploitant peut utiliser une méthode de traitement, en l'occurrence la stabilisation-fixation, afin de modifier les caractéristiques des rejets des mines et d'en faciliter le contrôle ;
- l'exploitant est tenu de prendre les dispositions nécessaires en vue de prévenir l'érosion éolienne des rejets de mines et d'éviter les décrochages ou bris de digues entourant les aires d'accumulation ou les parcs de rejets (tailings) ;

- toute aire d'accumulation ou tout parc à rejets doit être à une distance minimale de 60 m de la ligne des hautes eaux naturelles ;
- il est interdit de mélanger des rejets de mines de caractéristiques différentes, à moins qu'il ne soit démontré que ce type de gestion des rejets se fait dans le cadre d'une stratégie de protection de l'environnement ;
- l'exploitant est tenu de privilégier les modes de gestion qui permettent une réduction de la superficie affectée à l'accumulation de rejets.

2.3. Caractérisation de la mobilité des éléments traces métalliques contenus dans les rejets de l'Ancien Concentrateur de Kipushi en R.D.Congo (Kitobo et al., 2007)

2.3.1. Introduction

L'importance de l'évaluation du risque environnemental lié aux transferts potentiels des polluants dans l'environnement est apparue récemment dans les pays anciennement industrialisés. La multiplication des sites pollués actifs ou abandonnés (friches industrielles) contribue à la dégradation des nappes phréatiques et des eaux de surface, mettant en péril l'approvisionnement en eau potable du secteur. La prise en compte de la nature des polluants est primordiale pour appréhender l'impact d'un rejet sur son environnement, car le transfert de la pollution dépendra du comportement du polluant dans le milieu, comportement lié à la nature et aux propriétés physico-chimiques du produit, et aux interactions physico-chimiques et biochimiques « polluant-milieu ».

Les rejets de Kipushi contiennent beaucoup d'éléments traces métalliques (arsenic, cuivre, cadmium, indium, germanium, gallium, plomb, zinc, etc.) sous forme de sulfures associés à la pyrite non flottée lors du traitement de concentration. L'impact environnemental le plus important de ce type de résidus miniers est la mobilité des métaux lourds qui constituent un risque important pour la dégradation du milieu environnant (A. Concas et al., 2005 ; Raj K. et Anil K., 2000).

La délocalisation des sulfures métalliques stables dans la mine vers les tailings et leur exposition à l'eau et l'oxygène de l'air conduit à leur oxydation et, par là même, au déclenchement de ce qui est connu sous le nom de **drainage minier acide** (DMA) : générateur de solutions acides, oxydantes, chargées en cations métalliques (dont le fer ferrique) et en anions tels que les sulfates et les arsénates (Raj K. et Anil K., 2000 ;

Benzaazoua et Kongolo, 2002 ; Benzaazoua et al., 2003). Ce drainage acide dissout certains oxydes et mobilise les sulfates métalliques formés avec comme conséquence la dispersion des éléments traces métalliques dans l’environnement proche. La présence de gangue carbonatée permet la neutralisation des eaux acides et limite ainsi la cinétique d’oxydation des sulfures. Les métaux mobilisés sont automatiquement précipités sous forme carbonates ou d’hydroxydes (Banks et al., 1997; Jambor et Blowes, 1998; Raj K et Anil K, 2000; Potgieter et al., 2005 ; Sheoran A. et Sheoran V., 2005).

Pour déterminer si des tailings sont générateurs ou non d’acide, différents critères sont proposés dans la littérature (par exemple SRK, 1989 ; Morin and Hutt, 1997 cités par Benzaazoua et al., 2000). Le critère le plus utilisé se base sur la détermination du potentiel net de neutralisation (NNP) ou sur le rapport entre le potentiel de neutralisation d’acide (NP) et le potentiel de production d’acide (AP). NNP est déterminé en soustrayant AP de NP et les matériaux sont classés non générateur d’acide lorsque NNP est positif et le rapport NP/AP supérieur à 1. On admet cependant qu’il est incertain de qualifier un tailing comme non générateur d’acide quand ce rapport est entre 1 et 2 comme illustré à la figure 3.

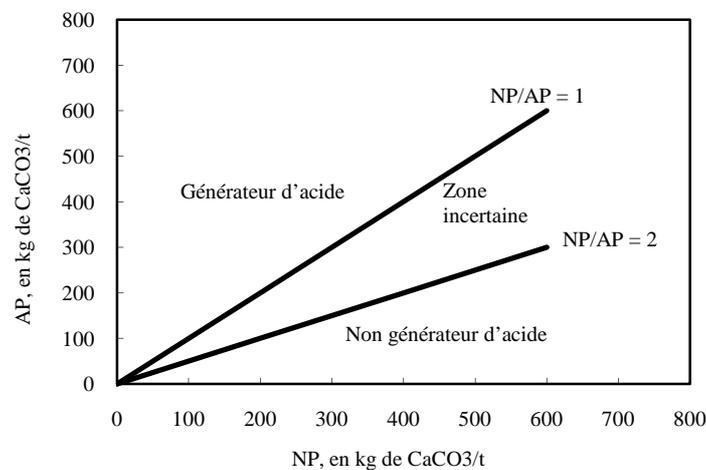


Figure 3 - Critère de classification des tailings sur base du rapport NP/AP.

Plusieurs auteurs (Lebourg et al. 1996, Lebourg et al. 1998, Gupta et al. 1996, Ure, 1996 ; Blanchard, 2000) préconisent l’utilisation de procédures d’extractions chimiques comme outil de caractérisation du risque de mobilisation des ETM. Deux types d’extraction sont recommandés : les extractions simples en batch et les tests de comportement à long terme. Ces tests permettent non seulement de prévoir la mobilité possible d’éléments traces polluants

et leur transfert vers les végétaux, mais aussi de clarifier leur mode de transfert et de prédire la migration des polluants à travers le sol et vers les aquifères.

Les tests de lixiviation simple en batch permettent de déterminer une échelle des mobilités en terme de fraction *mobile*, fraction *mobilisable* et fraction *immobile* (Lebourg et al. 1996, Lebourg et al. 1998, Gupta et al. 1996, Ure, 1996 ; Blanchard, 2000). D'après Gupta (1996), la fraction mobile est définie comme une fraction active qui s'apparente à la fraction *biodisponible* et est facilement lixiviable. Cette fraction est mesurée par l'extraction par des solutions salines non tamponnées (NaNO₃, KNO₃, CaCl₂,...). La fraction mobilisable regroupe la partie active de la pollution (fraction mobile) et une partie potentiellement active. La fraction mobilisable désigne donc une fraction potentiellement biodisponible ou potentiellement lixiviable et est mesurée par une extraction avec un agent complexant tel que l'EDTA.

Les tests de comportement à long terme sont effectués dans le but de décrire le scénario suivant lequel les polluants migrent de leur milieu de stockage vers les milieux environnants par la percolation des eaux naturelles. Deux types de tests sont souvent utilisés (Blanchard, 2000) :

- le test de percolixiviation en colonne noyée ;
- le test du lit granulaire compacté (le Compact Granular Leach Test).

Une solution de chlorure de calcium à 0,01 mol/l est utilisée comme éluant dans la percolixiviation, la force ionique de cette solution se rapprochant de la gamme rencontrée dans la réalité (Bayard, 1997).

En considérant tout ce qui précède, les extractions chimiques simples ont été choisies et effectuées pour déterminer la capacité des ETM à migrer dans l'environnement. Le rejet étudié présentera un risque majeur si la fraction mobile est importante et son danger lié à la fraction mobilisable dépendra du milieu où il sera entreposé (au contact de la végétation, des eaux acides, etc.).

2.3.2. Matériels et méthodes

L'échantillon de rejets de Kipushi étudié a été prélevé à la digue 1 sans être broyé car étant déjà de granulométrie fine. Il a été séché à l'étuve à une température de 70 à 80°C pour

éliminer l'humidité. Pour caractériser le risque de mobilité, cet échantillon a été soumis à des tests de lixiviation dans plusieurs conditions comme cela est recommandé dans la plupart des protocoles d'études récentes des sites et sols pollués (Gupta, 1996 ; Gupta et al., 1996 ; Lebourg et al., 1996 ; Quevauviller, 1996 ; Ure et al., 1996 ; Garrabrants and Kosson, 1997 , 1998 ; Kedziorek et al., 1998 ; Blanchard 2000 ; Kedziorek et al., 2000 ; Matera V., 2001 ; CEN 2002) (voir annexes D et E).

- a) Des tests de lixiviation en batch à pH imposé (Projet CENT/TC292/WG6/N148 : dépendance test à l'annexe D) avec de l'acide chlorhydrique (HCl) ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été pratiqués pour étudier l'influence du pH sur la mobilisation des ETM. Le risque de drainage acide a été évalué en déterminant le potentiel de neutralisation (NP) et celui de production d'acide (AP) par la méthode de Sobek et al. (1978). Le calcul du AP est basé sur la teneur en soufre à l'état sulfure et considère qu'il est entièrement sous forme de pyrite. Le NP est mesuré par titrage du rejet minier à l'acide chlorhydrique.
- b) Des extractions simples en batch avec l'eau déminéralisée, le chlorure de calcium (0,01 mol/l) et l'EDTA (0,05 mol/l) ont été effectuées pour déterminer les proportions des ETM solubles, mobiles et mobilisables dans les rejets.
- c) Des tests de percolixiviation avec le CaCl_2 0,01M ont été effectués pour évaluer la quantité réelle des ETM mobiles en condition naturelle.

Le rapport volume/poids entre l'extractant et le rejet étudié (L/S) pour les tests en batch était de 10 et l'ensemble est agité en continu pendant 2 heures à température ambiante (Novozamski et al., 1993 ; Quevauviller et al., 1996). Les extraits étaient analysés par absorption atomique après filtration sur un filtre de 0,45 μm afin de déterminer les pourcentages d'extractions de l'arsenic, cuivre, plomb et zinc. Les tests de percolation ont été effectués dans une colonne de 4,12 cm de diamètre. 226 g de matière ont été tassés jusqu'à une hauteur de 9,0 cm avec un volume des pores V_p de 36,86 cm^3 (porosité d'environ 0,3). Le débit d'écoulement était régulé par une pompe péristaltique à 25 ml/h. La circulation de la solution a été maintenue pendant 240 heures jusqu'à ce que le pH soit stable. Le volume total percolé était égal à 6 litres.

2.3.3. Résultats et discussions

2.3.3.1. Tests de lixiviation à pH constant

L'échantillon de rejet testé contenait 0,52 % d'arsenic, 0,04 ppm de cadmium, 2,66 % de cuivre, 0,62 % de plomb et 4,95 % de zinc. Après lixiviation par une solution d'acide chlorhydrique à différentes concentrations, le rôle du pH dans le processus de lixiviation a été mis en évidence. Les figures 4 et 5 montrent cette influence en donnant les quantités de polluants métalliques extraits (en mg/kg de rejet sec et pourcentage) en fonction du pH.

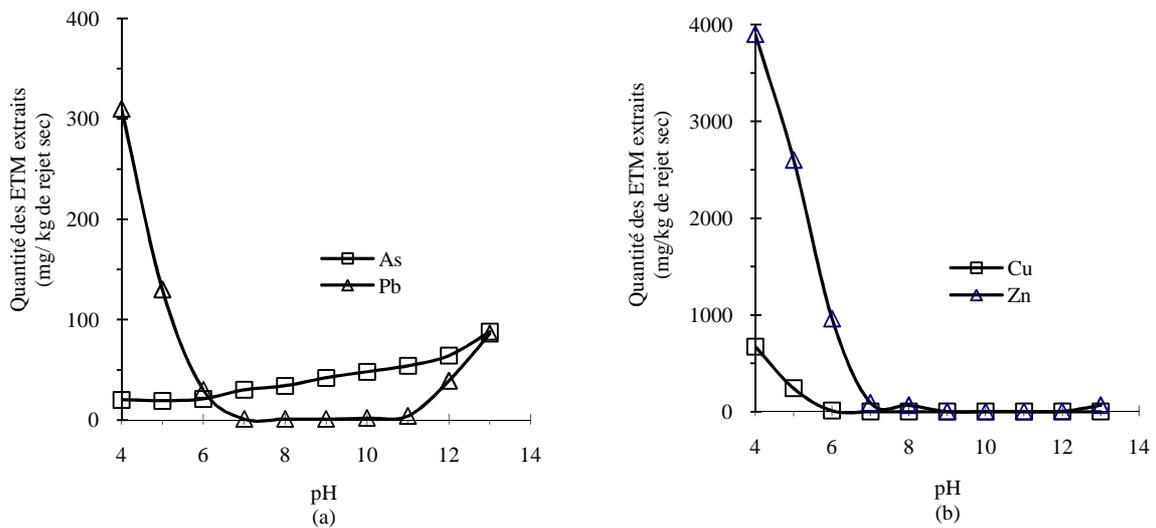


Figure 4 - Quantité des ETM mobilisés en fonction du pH (en mg/kg de rejet sec)

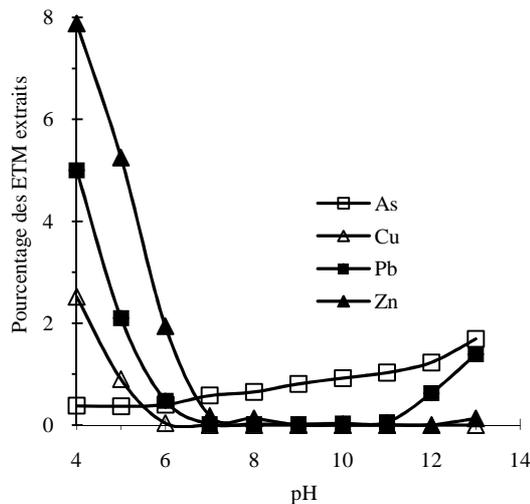


Figure 5 - Pourcentage des ETM mobilisés en fonction du pH

Il ressort des résultats de ces tests que la mobilisation des métaux (cuivre, plomb, zinc) est importante aux pH acides et passe par un minimum aux alentours de pH 7-11. La mobilité de l'arsenic augmente avec le pH. Ainsi, tant aux pH acides que basiques, il y a relargage de polluants. Ce qui montre que les rejets du concentrateur de Kipushi transfèrent des métaux lourds et des métalloïdes dans le milieu environnant lorsqu'ils sont soumis à des percolats acides ou basiques.

2.3.3.2. Drainage minier acide

Le risque de drainage acide a été étudié en déterminant les caractéristiques NP et AP. Le rapport NP/AP mesuré était de 1,27. Cette valeur classe les rejets de Kipushi comme des résidus intermédiaires entre les résidus miniers générateurs d'acide et les non générateurs. Notons que le soufre présent n'est pas seulement de la pyrite et donc qu'AP est en réalité plus faible et le rapport réel NP/AP beaucoup plus élevé.

La présence de calcite et de dolomite tend à neutraliser les eaux acides qui se forment mais cette neutralisation n'est pas suffisante pour écarter tout risque, ce qui serait observé à des valeurs du rapport NP/AP supérieures à 2. Cette neutralisation est visible sur le terrain puisqu'il est observé dans la zone d'effondrement de la digue 1 des coulées de gypse comme le montrent les photographies à la figure 6. Ces formations de gypses sont des signes de l'oxydation des sulfures.



Figure 6 - Photographie montrant la formation de gypse lors des infiltrations des eaux (zone d'effondrement aux tailings de Kipushi)

Les traces d'acides formées sur le terrain provoquent la dissolution des minéraux de la gangue (calcite et dolomite). Les eaux d'infiltration non neutralisées dans les tailings réagissent avec le calcaire de Kakontwe. Comme les eaux d'infiltration venant des digues coulent vers la mine (voir carte hydrogéologique à la figure 2), les eaux exhaurées à la mine souterraine de Kipushi deviennent dures. Cette oxydation des sulfures au niveau des digues à rejets contribue au changement de la composition de l'eau de la nappe de la vallée de Kipushi. C'est pour cette raison que Intiomale (1978) avait trouvé dans ses études hydrogéologiques de l'aquifère de Kipushi une double nature de la composition hydrochimique : une partie que nous appelons non polluée (exutoire Kanyemesha et Kamarenge) avec moins d'ions sulfate, Ca^{2+} et Mg^{2+} et une partie polluée avec plus de sulfates et d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (exutoire de Kipushi, cassures du mur au niveau de la mine).

La neutralisation des eaux acides par le calcaire de Kakontwe sur lequel reposent les digues à rejets expliquerait aussi les phénomènes karstiques observés dans ces formations géologiques et les effondrements observés à la digue 1.

2.3.3.3. Extractions simples en batch

La figure 7 présente les résultats des extractions simples des polluants métalliques.

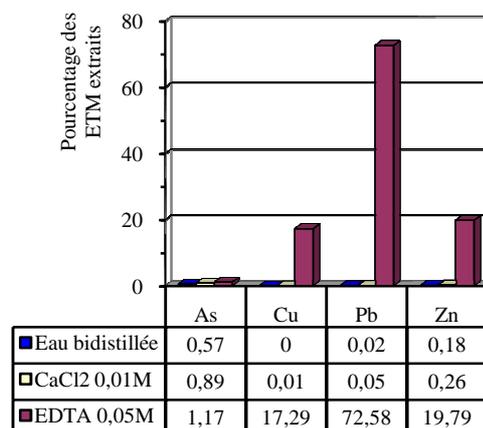


Figure 7 - Résultats comparés des extractions simples sur les rejets de Kipushi

Les résultats ci-dessus indiquent que la fraction soluble extraite à l'eau bidistillée est de 0,57 % pour l'arsenic soit 30 mg/kg de rejets secs, 0,02 % pour le plomb soit 1 mg/kg de rejets secs et 0,18 % pour le zinc soit 90 mg/kg de rejets secs. Le cuivre a donné une

extraction presque nulle dans les limites de détection de la méthode analytique utilisée. Nous concluons de ces résultats que la fraction soluble des ETM est négligeable.

Les valeurs obtenues pour la fraction mobile extraite par le chlorure de calcium sont proches de celles de la fraction soluble extraite à l'eau bidistillée. L'arsenic est extrait à 0,89 % soit 46 mg/kg. Le zinc et le plomb sont extraits à un taux respectivement de 0,26 % (soit 128 mg/kg) et 0,05 % (soit 3 mg/kg). On peut conclure qu'en condition naturelle, seulement un faible pourcentage des ETM présents dans les rejets est mobilisé.

La fraction mobilisable extraite à l'EDTA est plus importante. Cette fraction biodisponible ou potentiellement lixiviable représente 1,17 % de l'arsenic (soit 61 mg/kg rejets secs), celles du cuivre, plomb et zinc représentent respectivement 17,29 % (soit 4 600 mg/kg rejets secs) ; 72,58 % (soit 4 500 mg/kg rejets secs) et 19,79 % (soit 9 800 mg/kg rejets secs). La mobilisation de cette fraction dépend des conditions du milieu et est souvent facilitée au contact du système racinaire des plantes. Ces résultats montrent que les rejets présentent un risque important de pollution des sols environnants qui reçoivent des retombées de particules polluées dus à l'érosion éolienne des parcs à rejets. Ce phénomène pourrait expliquer la destruction de la végétation au voisinage des tailings. La plupart des végétaux mobilisent et/ou retiennent les métaux lourds et périssent lorsqu'un certain seuil de pollution est atteint.

2.3.3.4. Tests de percolixiviation en colonne noyée

La percolation des rejets avec une solution de CaCl_2 a été arrêtée après 240 heures quand le pH des percolats s'est stabilisé à environ 6,4. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3. Le temps de percolation étant lié au rapport L/S, les courbes données à la figure 8 traduisent la cinétique à laquelle les ETM sont mobilisés. Les quantités extraites après une durée correspondant à un rapport L/S de 10 sont comparées à celles obtenues lors des tests de lixiviation simple en batch (tableau 4).

Tableau 3 - Pourcentage des ETM extraits en fonction du rapport L/S (percolation avec CaCl₂)

Rapport L/S	Pourcentage extrait							
	As		Cu		Pb		Zn	
	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg
4	0,25	13,4	0,010	2,7	0,09	5,8	0,26	130,4
4,5	0,42	22,0	0,008	2,2	0,05	2,8	0,27	133,5
5,5	0,69	36,1	0,009	2,4	0,05	3,0	0,30	147,0
10	0,90	46,6	0,017	4,6	0,11	6,9	0,40	196,8
13	0,85	44,0	0,020	5,4	0,15	9,5	0,39	194,2
16	0,91	47,3	0,020	5,2	0,17	10,4	0,46	228,7
20	0,85	44,0	0,017	4,6	0,18	11,3	0,47	231,1
25	0,91	47,2	0,018	4,7	0,24	14,8	0,51	253,4
30	0,92	47,9	0,018	4,9	0,27	16,9	0,57	281,0

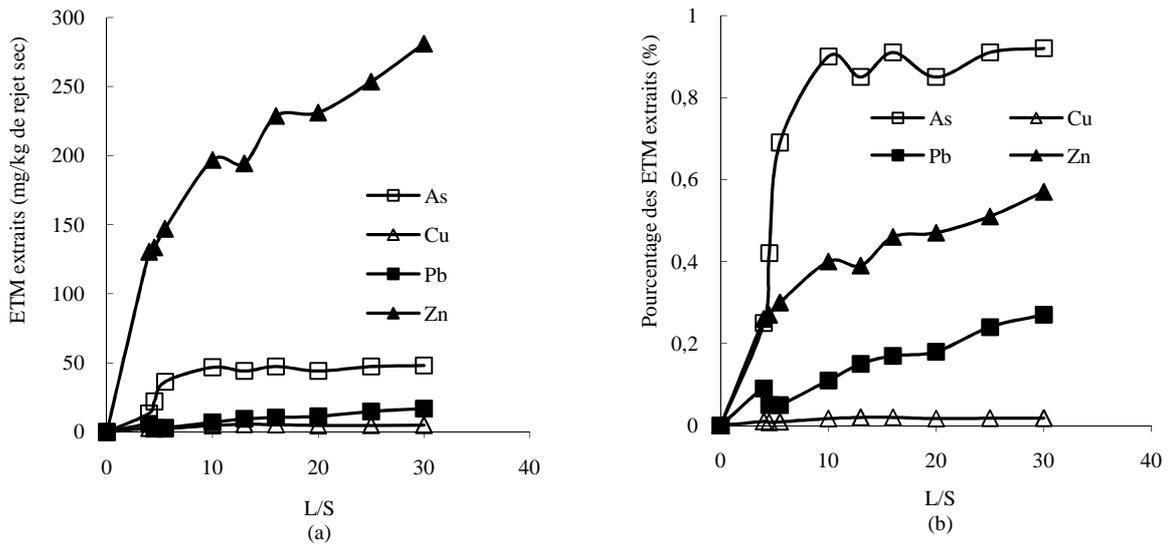


Figure 8 - Pourcentage des ETM extraits lors de la percolixiviation avec CaCl₂ en fonction du rapport L/S.

Tableau 4 - Comparaison des teneurs extraites (en mg/kg de rejets secs) en batch et en colonne

	Colonne CaCl ₂ L/S = 10	Colonne CaCl ₂ L/S = 30	Batch CaCl ₂ L/S = 10	Batch EDTA L/S = 10
As	46,6	47,9	46	61
Cu	4,6	4,9	2,6	4 600
Pb	6,9	16,9	3	4 500
Zn	196,8	281,0	128	9 800

La percolixiviation s'est stabilisée à un pH de 6,4 et à ce pH, il a été prouvé que certains ETM (arsenic, zinc) se mobilisent. Les analyses des percolats (tableau 3) l'ont également confirmé. En analysant les allures des courbes obtenues lors de la percolixiviation (figure 8), on remarque que dans un premier temps, l'arsenic se lixivie rapidement et semble atteindre un état stationnaire vers 128 heures ($L/S = 16$). Cette première partie du relargage de l'arsenic semble contrôler la dissolution de la fraction soluble qui a été évaluée à 30 mg de rejets secs lors des extractions simples en batch. Malgré la stabilisation du pH des percolats, le cuivre, le plomb et le zinc continuent à se dissoudre et au bout de 240 heures, 4,9 mg de cuivre/kg de rejets secs, 16,9 mg de plomb/kg de rejets secs et 281,0 mg de zinc/kg de rejets secs sont mobilisés. Les courbes donnant le pourcentage d'extraction des ETM en fonction du rapport L/S montrent que l'arsenic est le plus mobile suivi de zinc et du plomb. Le cuivre semble être plus stable.

On constate également en analysant les résultats du tableau 4, que d'une manière générale, les fractions extraites avec une solution de CaCl_2 0,01M sont plus importantes quand on fait la lixiviation par percolation qu'en batch pour un même rapport $L/S = 10$. Seul l'arsenic a donné des résultats presque semblables.

2.3.4. Conclusions

Les rejets de l'Ancien Concentrateur de Kipushi contiennent des minéraux sulfurés qui étaient stables chimiquement dans la mine. Leur stockage en surface en présence d'eau et de l'oxygène de l'air conduit à leur oxydation et à la formation des sels métalliques facilement lixiviables par les eaux naturelles. La caractérisation du DMA sur un échantillon représentatif permet de classer les tailings de Kipushi comme rejets à drainage acide incertain. Cette oxydation chimique des sulfures favorise les phénomènes karsiques dans le calcaire de Kakontwe sur lequel reposent les tailings et contribue à la pollution des eaux de la nappe de Kipushi.

Tous les tests de lixiviation effectués au laboratoire ont prouvé que ces tailings ne sont pas chimiquement stables, il y a relargage des polluants dans toutes les conditions de pH :

- les tests de lixiviation à différents pH ont confirmé la non stabilité de ces rejets et montrent qu'il y a relargage des métaux aux pH acide, neutre et basique ;

- les tests de lixiviation simple en batch avec l'eau déminéralisée, le CaCl_2 0,01M et l'EDTA 0,05M ont montré que les fractions soluble et mobile sont négligeables et que seule la fraction mobilisable (due à l'influence de la végétation) est importante ;
- les tests de lixiviation par percolixiviation en colonne noyée ont donné une mobilisation plus importante qu'une simple lixiviation en batch avec une stabilisation des percolats à un pH de 6,4 au bout de 240 heures.

En sachant que les ETM sont des polluants qui ne se dégradent pas mais s'accumulent dans les compartiments du sol qui les retiennent, il faut éviter toutes les formes d'érosion qui les mobilisent et les dispersent dans l'environnement. Les tailings sulfurés non stabilisés présentent un risque non négligeable sur l'environnement suite à la mobilité des polluants traces métalliques. Tout l'environnement (rivière, sols, végétation, etc.) se dégradera par la migration et la dispersion des métaux lourds. Les phénomènes d'érosion transportent ces polluants sous forme particulaire et la lixiviation permet les contaminations sous forme d'ions dissous. Une stabilisation des tailings de Kipushi s'impose. La littérature propose la révégétalisation des tailings après placement d'une couverture géotextile pour bloquer les infiltrations possibles vers les nappes souterraines (Raj K et Anil K, 2000 ; Newman, 2003 ; Li M.S., 2005). Cependant, un retraitement valorisant les métaux récupérables semble être la solution la plus durable qui permettra dans le futur la restauration du lit de la rivière Kipushi.

2.4. Exposition au cadmium et au plomb de la population des environs des parcs à rejets à Kipushi

2.4.2. Introduction

Les tailings du concentrateur de Kipushi sont constitués des particules fines non stabilisées. Cette situation est cause d'érosions chaque année. Pendant la saison pluvieuse, les eaux ruissellent sur le terrain en entraînant des quantités non négligeables de particules qui finissent leur course dans les eaux des rivières naturelles. Ce phénomène contribue à la dispersion des polluants traces dans l'environnement des parcs à résidus miniers. Pendant la saison sèche, les poussières métalliques sont emportées par le vent qui balaye la surface. Cette érosion éolienne provoque une pollution atmosphérique causant la dégradation des sols par les retombées des poussières chargés des métaux, la destruction de la végétation et parfois la diminution de la visibilité dans les quartiers habités.



Figure 9 - Vues des tailings à gauche avec un nuage des poussières d'érosion éolienne et à droite des ravins d'érosion par les eaux de ruissellement de la rivière Kipushi

En effet certains auteurs (Laperche V. et al., 2004) précisent que les polluants traces (arsenic, cadmium, plomb, cuivre, zinc) peuvent pénétrer dans l'organisme humain par inhalation ou par ingestion et que dans la majorité des cas, ils diffusent rapidement via la circulation sanguine dans les différents organes comme le cerveau, les tissus calcifiés (dents et os). L'élimination de ces éléments dépend de la durée de vie dans les organes concernés. Le plomb par exemple a une demi-vie dans les tissus mous et dans le sang d'environ 30 jours et sa demi-vie dans l'os est très longue de l'ordre de 1 an (Laperche V. et al., 2004). L'étude ci-dessous a été menée pour évaluer le taux d'exposition au cadmium et au plomb de la population vivant au voisinage des digues à rejets. (Kitobo et al., 2005).

2.4.2. Matériels et méthodes

Le dosage des métaux lourds dans le sang est un bon indicateur de la forme biologique active et est le reflet de l'exposition des jours ou mois précédents (Institut de Veille Sanitaire, 2001). L'exposition aux métaux lourds de la population vivant à côté des tailings de Kipushi a été étudié en analysant la concentration du cadmium et du plomb dans des échantillons de sang prélevés de manière aléatoire sur la population infantile, la plus exposée du fait d'un coefficient d'absorption plus élevé chez l'enfant que chez les adultes (BRGM, 2004 ; Institut de veille Sanitaire, 2001).

Les prélèvements ont été effectués en se servant d'aiguilles et de tubes VACUTAINER sous vide. Après chaque prélèvement, le tube était immédiatement retourné une dizaine de fois, de façon à ce que tout le sang entre en contact avec l'anticoagulant qui tapisse la paroi interne du tube. Les échantillons de sang sont ensuite conservés à maximum 4°C avant l'analyse.

2.4.3. Résultats et discussions

Les résultats des dosages du cadmium et du plomb dans les échantillons de sang prélevés au hasard sur les enfants de 1 à 3 ans sont repris à l'annexe F. Les normes retenues par l'OMS pour protéger 98 % de la population indiquent que la concentration doit être inférieure à 1 µg de cadmium/litre de sang chez les non-fumeurs stricts qui ne sont pas professionnellement exposés. Pour une population adulte qui n'est pas professionnellement exposée au plomb, la concentration normale est inférieure à 150 µg de plomb/litre de sang. Pour les enfants en bas âge, la concentration normale admise est inférieure à 100 µg de plomb/litre de sang. Les résultats révèlent que 50 % des enfants de moins de 3 ans présentaient à la période du prélèvement (juin 2005) des teneurs en plomb dans le sang dépassant la limite admise de 100 µg/l de sang et que 9 % présentaient des teneurs en cadmium supérieures à la limite admise de 1 µg/l de sang.

Ces résultats résultent probablement d'une pollution atmosphérique par les poussières des rejets de concentration de Kipushi, poussières emportées par le vent lors de la saison sèche de mai à octobre. Les taux d'absorption du plomb sont plus élevés que ceux du cadmium. Ceci est dû à une teneur en plomb (0,2 %) bien plus élevée dans les poussières que celle en cadmium (environ 0,02 %).

2.4.4. Conclusions

Nous retenons de cette étude sur l'exposition de la population au plomb et au cadmium que les tailings de Kipushi doivent être stabilisés pour protéger la santé de la population qui risque de développer des maladies liées à l'absorption des métaux lourds. Du fait que la teneur en plomb dans les tailings est plus grande que celle en cadmium, le risque du saturnisme (intoxication aiguë au plomb) chez les enfants est plus grand. Une des solutions proposées dans la littérature pour la stabilisation des tailings est la révégétalisation après placement d'une couverture géotextile qui bloquerait les infiltrations possibles vers les nappes

souterraines (Raj K et Anil K, 2000 ; Newman, 2003 ; Li M.S., 2005). Une solution moins coûteuse et durable serait la réutilisation de ces rejets pour leur valorisation qui permettra dans le futur la restauration du lit de la rivière Kipushi.

CHAPITRE 3

FLOTTATION DES MINERAIS SULFURES COMPLEXES

3.1. Introduction

La flottation est un procédé qui fait appel à des réactifs chimiques pour séparer les matières solides en pulpe. La flottation à la mousse est la plus utilisée dans les applications industrielles et elle est basée sur la formation d'un agrégat entre une bulle d'air et un ou plusieurs solides rendus hydrophobes et aérophiles par l'action de réactifs chimiques spécifiques appelés collecteurs. Les bulles d'air captent les particules hydrophobes, puis les entraînent à la surface de la pulpe. Elles sont stabilisées par des réactifs qui s'adsorbent à l'interface liquide-gaz appelés moussants.

Le collecteur est un réactif qui est ajouté à une pulpe de flottation pour recouvrir les surfaces des minéraux utiles, généralement ceux que l'on désire flotter, d'un film ou pellicule hydrophobe. Ce réactif est adsorbé à l'interface solide-liquide. Par ailleurs, pour faciliter l'adsorption de collecteur, on utilise dans certaines pratiques un réactif qui modifie l'interface solide-liquide. Ce réactif se nomme un activant. Au contraire, s'il l'on veut empêcher qu'un minéral n'adsorbe un collecteur donné, on le met tout d'abord en présence d'un déprimant qui se fixe comme le collecteur à l'interface solide-liquide.

Le processus de la flottation est le résultat d'une combinaison de phénomènes complexes liés à un grand nombre de variables qui interviennent à des degrés divers et aux multiples interactions entre ces variables. Les variables les plus importantes sont (Ek, 1978 ; Bouchard ; 2001 ; Wills ; 2001):

- la granulométrie des particules à flotter, généralement comprise entre 10 et 100 μm ;
- la densité de la pulpe comprise en pratique entre 20 et 30 % de solides ;
- la nature et la dose des réactifs (collecteur, activant, déprimant et agent moussant) ;
- le temps de conditionnement des réactifs ;
- le pH de la pulpe ;
- le temps de flottation.

Les minerais sulfurés complexes sont formés par une association de plusieurs minéraux sulfurés. L'association la plus fréquemment rencontrée est celle des minéraux sulfurés de

cuivre (chalcopyrite accompagnée des minéraux secondaires tels que la bornite, la chalcosine, la covelline), de plomb (galène), zinc (sphalérite) et de fer (sous forme de pyrite, marcassite, pyrrhotite et parfois arsénopyrite). L'objectif de la flottation de ces minéraux peut être de séparer l'ensemble des minéraux sulfurés (flottation bulk ou non sélective) ou d'obtenir séparément les concentrés de chacun de ces minéraux (flottation différentielle ou sélective).

3.2. Flottation sélective des sulfures métalliques

La flottation des sulfures est une opération relativement facile si on la compare à la flottation des oxydes, des silicates et des sels. Cependant, alors qu'il peut être aisé de flotter le sulfure d'un minéral monométallique, même si la gangue consiste en grande partie en sulfures de fer (pyrite FeS_2 , marcassite FeS_2 et pyrrhotite Fe_7S_8) rarement valorisés, la flottation sélective de minerais sulfurés complexes est loin d'être aussi facile.

Les collecteurs le plus souvent utilisés pour les sulfures sont les collecteurs sulphydryles, particulièrement les xanthates et les dithiophosphates. Si les premiers ne sont pas sélectifs, ils sont cependant plus utilisés et moins coûteux. Puisque la pyrite est facile à flotter avec les xanthates, on recourt à d'autres produits quand on désire flotter sélectivement un sulfure par rapport à la pyrite. Ces collecteurs offrent des valeurs de pH critique pour la pyrite inférieures à 6 (Bouchard, 2001 ; Wills, 2001). Les dithiophosphates, sont les plus utilisés des collecteurs sulphydryles dits sélectifs. Quant aux thiocarbamates (R_2NCS_2^-), ils sont sélectifs et très utiles pour flotter sélectivement les sulfures de cuivre et ceux de zinc activés, à partir d'une gangue pyrite.

3.2.1. Dépression de la sphalérite et de la pyrite et flottation des sulfures de cuivre

Dans la flottation sélective des sulfures complexes, la première étape est souvent la flottation des sulfures de cuivre (chalcopyrite, chalcosine, etc.) et de plomb (galène) avec les xanthates à un pH légèrement basique avec dépression de la sphalérite et de la pyrite par ajout d'ions cyanures (Ball et Rickard, 1976 ; Wang et Ferssberg, 1996 ; Makunga, 2005). La dépression de la sphalérite et de la pyrite par les cyanures dépend de leur concentration en solution, du pH et de la concentration d'ions Cu^{2+} présents dans la pulpe qui tendent à activer la surface des minéraux.

Comparée aux autres sulfures (chalcopryrite, chalcosine, covelline, marcassite, galène), la pyrite est le minéral qui est facilement déprimée par addition en pulpe des ions cyanures aux pH les moins élevés et par ailleurs, sa dépression est plus facile lorsqu'elle a subi une oxydation quelconque au préalable (Bouchard, 2001).

Les mécanismes les plus connus dans la littérature comprennent (Wang et Forssberg, 1996 ; Makunga, 2005) :

- les réactions des ions cyanures avec les xanthates métalliques pour former des complexes cyanure – métal plus stables ;
- l'adsorption préférentielle des cyanures à la surface des minéraux avec formation de complexes cyano – métalliques qui empêchent l'adsorption des xanthates à la surface des minéraux ;
- dans le cas particulier de la pyrite, à partir d'un pH 6,5 formation de ferrocyanure ferrique $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ à la surface du minéral qui annule les sites positifs de la surface et par conséquent, le potentiel zêta devient négatif et les xanthates sont alors repoussés.

La dépression de la sphalérite par les ions cyanures est plus efficace quand on les utilise en mélange avec les ions Zn^{2+} apportés souvent sous forme d'une solution de sulfate de zinc. Les ions Zn^{2+} interviennent dans le déplacement des équilibres d'activation de la sphalérite par les métaux lourds. On ajoute les ions Zn^{2+} à des concentrations au moins 1000 fois supérieure à celles des autres métaux lourds accidentellement présents en solution et susceptibles d'activer la surface de ZnS (Bouchard, 2001).

3.2.2. Activation et flottation de la sphalérite

La sphalérite ne flotte pas très bien en présence des xanthates car les xanthates de zinc sont relativement solubles dans l'eau comparés aux xanthates des autres métaux lourds (Wills, 2001). Il existe un optimum de flottation aux pH voisin de 3,5 au delà duquel il n'y a pas de flottation, ou très peu (Bouchard, 2001). La flottation de la sphalérite requiert une activation par les ions Cu^{2+} (Fuerstenau, 1982 ; Wang et Forssberg, 1989 ; Fornasiero et Ralston, 2005 ; Makunga, 2005). Tous les auteurs s'accordent à dire que l'activation de la sphalérite par les ions Cu^{2+} s'explique par la substitution des atomes de zinc situés à la surface, ou près de la surface, par les ions cuivre selon cette équation :



La sphalérite se recouvre d'une couche de sulfure de cuivre plus stable (covelline). Ce minéral flottant facilement, il en résulte une activation efficace.

L'activation de la sphalérite par les ions Cu^{2+} s'accompagne également de l'activation des sulfures de fer lorsqu'on flotte à un pH neutre ou légèrement basique (Wang et al., 1989 ; Shen et al., 1998, ; Boulton et al., 2001).

La méthode utilisée pour déprimer les sulfures de fer est le conditionnement à des pH fortement basiques (pH 11) pour qu'il se forme à la surface de ces minéraux des hydroxydes ferriques qui inhibent l'activation par le sulfate de cuivre et l'adsorption du collecteur (Richardson et al., 1996 ; Boulton et al., 2001 ; Wills, 2001).

D'autres réactifs peuvent être utilisés pour empêcher la flottation des sulfures de fer : le sulfite de sodium (Shen et al, 2001), les acides thioglycoliques (Chmielewski et Wheelock, 1991) et le diéthylènetriamine (Basilio et al., 1995 ; Kelebek et al., 1995) ainsi que l'oxygène gazeux (Shen et al., 1998). Plusieurs variétés de polymères tels que les polyacrylamides produisent une bonne dépression des sulfures de fer et des minéraux non sulfurés de la gangue (Xu et Aplan., 1994 ; Bogusz et al., 1997 ; Nagaraj, 1997). L'utilisation de collecteurs spécifiques du cuivre tels que le thionocarbamate et la thiourée a un impact positif sur la flottation de la sphalérite et négatif sur celle des sulfures de fer (Shen et al., 1998 ; Boulton et al., 2001).

3.3. Flottation non sélective des résidus miniers

Les résidus miniers provenant des opérations de concentration des minerais sulfurés contiennent des minéraux résiduels valorisables (chalcopyrite, sphalérite,...) et de la pyrite considérée comme un minéral non valorisable. Cette dernière constitue généralement la phase sulfurée majoritaire de ces rejets (Benzaazoua et al., 2003). Elle est souvent déprimée par cyanuration ou par application de conditions alcalines avec de la chaux ou de la soude [Cases et al., 1990 ; Richardson et al., 1996 ; Bonnissel – Gissingner et al., 1998 ; Bounouala et al., 1997 ; Mermillod, 2005].

Depuis une dizaine d'années, plusieurs chercheurs ont étudié les techniques de dépollution par flottation non sélective des résidus miniers sulfurés afin de limiter la génération de drainage minier acide causée par l'oxydation des minéraux sulfurés résiduels (Benzaazoua et al., 1999 ; Benzaazoua et Kongolo, 2003 ; Kongolo et al., 2004 ; Mermillod, 2005). La génération du DMA provoque une mobilisation importante des métaux lourds qui polluent le milieu environnant. La diminution de la teneur en soufre par flottation permet d'éliminer ou de limiter ce phénomène en produisant un rejet qui a un potentiel de neutralisation (NP) qui compense favorablement toute génération acide (Benzaazoua et al., 2000).

La désulfuration environnementale se pratique par une flottation non sélective de tous les sulfures et la plupart des chercheurs confirment qu'elle est meilleure quand on utilise des collecteurs puissants de type xanthate ou amine thioacetate (appelé aussi Armac $R-NH-CH_2-COOH$) (Benzaazoua et al., 1999 ; Benzaazoua et Kongolo, 2003 ; Kongolo et al., 2004 ; Bois et al., 2005 ; Mermillod B., 2005). Les xanthates à longue chaîne tel que l'amylxanthate sont les plus utilisés et les rendements sont meilleurs à pH neutre ou légèrement acide et à pH basique environ 10. Les sulfures de cuivre et de zinc ne posent pas de problème de flottation mais par contre la pyrite semble être déprimée à pH basique et beaucoup plus quand on utilise la chaux comme régulateur de pH (Kongolo et al., 2004 ; Mermillod, 2005). La concentration en xanthate et l'aération ont un effet positif sur sa flottation.

Les facteurs qui conditionnent la dépression de la pyrite sont :

- l'état de la surface des grains affectés par une oxydation, naturelle ou non avec formation de sulfates ferriques hydroxylés et autres précipités (Kongolo et al., 2004 ; Mermillod, 2005) ;
- le pH de la pulpe : il y a dépression aux $pH \geq 11$ quelle que soit la concentration en xanthate ; ainsi qu'à des pH légèrement inférieurs lorsque cette concentration est faible (Benzaazoua et Kongolo, 2003 ; Mermillod, 2005).

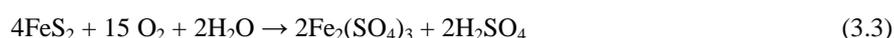
L'état de surface des sulfures est fortement dénaturé, de façon presque irréversible, lorsque le rejet minier provient d'une flottation en présence de cyanure. La flottation devient plus difficile (Wet et al, 1997 ; Benzaazoua et Kongolo, 2002).

L'adsorption du xanthate sur la pyrite est largement favorisée par la présence d'espèces superficielles présentant une quantité importante de sulfate ferreux avec formation de complexe fer ferreux-xanthate. Ce complexe est très instable et se transformerait rapidement en dixanthogène (Wang et al., 1989 ; Cases et al., 1993 ; Bouchard, 2001). Dans le domaine acide – neutre, ce sont les complexes formés de fer (ferreux et ferrique dans les mêmes proportions) xanthate et fer dixanthogène qui sont responsables de la flottation de la pyrite. En milieu alcalin, les complexes fers ferriques hydroxylés prédominent et la chaux joue un rôle de stabilisant en s'incorporant dans la structure des sulfates ferriques hydroxylés hydratés (Mermillod, 2005).

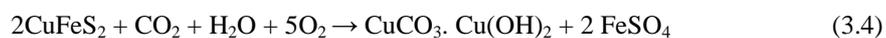
3.4. Phénomène d'altération des sulfures et impact sur la flottation

L'altération des minéraux sulfurés est un processus d'oxydation des sulfures en présence d'oxygène et d'eau. Elle est influencée par la présence des sulfures de fer (pyrite, marcassite, pyrrhotite) qui conduisent à la formation du sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) oxydant qui accélère la dégradation des autres sulfures difficilement oxydables (chalcoppyrite par exemple). Les réactions qui interviennent sont les suivantes (Banks et al., 1997 ; Jambor et Blowes, 1998 ; Yigit et Safat, 2004 ; Consas et al., 2005) :

Marcasite et pyrite (altération facile)



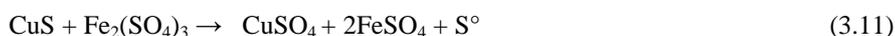
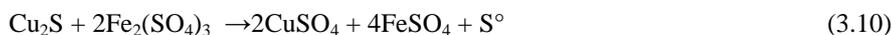
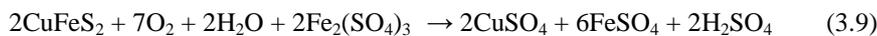
La chalcoppyrite (altération difficile)



Une altération poussée de la chalcoppyrite, la chalcosine et la covelline conduit à la formation de CuSO_4 .



Altération des sulfures avec participation du sulfate ferrique



Le renouvellement du sulfate ferrique se fait par l'oxydation du sulfate ferreux et cette réaction est catalysée par une bactérie naturelle connue sous le nom de thiobacillus ferrooxidans (Amils R. et Ballester A., 1999 ; Raj K. et anil, K., 2000).

L'altération des minerais sulfurés contenant de la pyrite conduit à la formation de sulfate de fer à la surface des minéraux de cuivre, de zinc,... qui les déprime lors de la flottation (Yigit et Safat, 2004). Cette altération conduit également à la formation des couches superficielles des minéraux oxydés (azurite, malachite, smithsonite, cérussite, ...) qui flottent plus difficilement que les sulfures avec les collecteurs sulfhydryles (Bouchard, 2001).

La flottation des minéraux sulfurés altérés nécessite une activation des grains et l'utilisation des collecteurs puissants (Benzaazoua et al., 1999 ; Freeman, 2000 ; Kongolo et al., 2004 ; Bois et al., 2005). Cette activation peut être réalisée par le nettoyage de la surface en faisant une attrition des particules. Certains auteurs préconisent l'activation des sulfures de fer déprimés par la chaux ou le cyanure par l'utilisation de l'acide sulfurique (Ek, 1973).

La flottation des sulfures superficiellement oxydés peut être rendue possible en utilisant les collecteurs oxhydryles (des minéraux oxydés) ou les collecteurs sulfhydryles après une sulfuration superficielle par le sulfure de sodium Na_2S ou le sulfhydrate de sodium NaHS (Orwe et al., 1997, 1998 ; Bouchard, 2001 ; Wills, 2001). Mais, l'ion sulfure apporté par ces sels a un effet déprimant sur les minéraux sulfurés et lorsque le minerai est constitué de deux minéraux du même métal, l'un sulfuré, l'autre oxydé, il est recommandé de flotter le sulfure seul avec un collecteur sulfhydryle sans activant puis de flotter ensuite les oxydes après conditionnement de la pulpe rejetée de la première étape avec le Na_2S ou le NaHS (Bouchard, 2001 ; Willis, 2001).

3.5. Travaux antérieurs sur le retraitement par flottation des tailings de Kipushi

Le retraitement des tailings de Kipushi a fait l'objet de plusieurs études vers les années 1994 par les services de recherche de la Gécamines en collaboration avec l'Université de Lubumbashi dans l'espoir de maintenir le siège de Kipushi en activité. Trois études ont été réalisées successivement pour tenter de récupérer soit la sphalérite, soit la pyrite, soit les deux. La flottation n'a pas été mise en pratique industriellement car ces études ont conduit soit à des mauvais rendements de récupération ou à des taux de concentration faibles.

Ces recherches ont été menées avec les mêmes réactifs et paramètres que la flottation à l'ACK en considérant que les caractéristiques des rejets sont similaires aux minerais broyés provenant de la mine. Le rejet était soumis au broyage de manière à avoir un refus maximal de 30 % en poids de l'alimentation sur un tamis de 75 µm. Tous les essais de flottation étaient menés avec une pulpe à 30 % en poids des solides.

Les résultats résumés ci-dessous sont repris dans des notes internes du concentrateur de Kipushi et des travaux inédits de mémoire à la faculté polytechnique de l'Université de Lubumbashi.

3.5.1. Tentative de valorisation de la pyrite.

Les essais ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- Le collecteur (mélange de KEX et KAX dans un rapport de 3/1) : 40 g/t
- L'activant (CuSO_4) : 120 g/t
- Le moussant (huile de pin) : 10 g/t
- pH 5

Cette étude sur la valorisation de la pyrite a montré que les rendements de récupération n'étaient pas satisfaisants et que le concentré obtenu après ébauchage et plusieurs finissages était riche en arsenic, ce qui pénaliserait fortement les opérations ultérieures de production d'acide sulfurique par grillage à l'usine acide de Likasi.

3.5.2. Tentative de valorisation de la sphalérite et de la pyrite

Cette étude a été menée un peu plus tard par les services de la Gécamines et les résultats suivants ont été obtenus en repulpant les rejets après un broyage de 1 minute :

- la flottation simple de la pyrite est meilleure à un pH de 4,6 environ ;
- la flottation sélective de la sphalérite en déprimant la pyrite à pH 10,5 est nettement meilleure que celle du cas inverse (flottation de la pyrite en déprimant la sphalérite).

3.5.3. Tentative de valorisation de la sphalérite

Cette étude reprise dans le but d'améliorer les résultats de l'étude précédente a été menée en collaboration avec la faculté polytechnique de l'université de Lubumbashi en variant de manière systématique les doses de l'activant CuSO_4 , du collecteur (KEX et KAX), du moussant (huile de pin) et le pH. Les meilleurs rendements de récupération du zinc à l'ébauchage environ 72 % étaient obtenus aux conditions suivantes :

- pH 10
- Le collecteur (mélange KEX + KAX) : 20g/t
- L'activant (CuSO_4) : 120g/t
- Le moussant (huile de pin) : 30g/t

Les taux de concentration à l'ébauchage (environ 2,15) étaient faibles pour une alimentation à 2,69 % de zinc, ce qui a nécessité plusieurs étapes de finissage pour obtenir un concentré titrant 48,86 % avec un rendement de récupération global de 24,29 %.

3.5. Conclusions

La plupart des minerais sulfurés complexes contiennent des minéraux de cuivre (principalement la chalcopryrite), de plomb (galène), de zinc (sphalérite) et de fer (principalement la pyrite et de fois la marcassite et la pyrrhotite). Les sulfures de fer sont rarement valorisés et se retrouvent dans les résidus de flottation.

La flottation des sulfures complexes s'applique à la valorisation de la chalcopryrite, de la galène et de la sphalérite et au traitement des résidus miniers en vue d'en récupérer les minéraux résiduels et/ou de les dépolluer. Elle est menée soit pour concentrer tous les sulfures

(flottation non sélective) soit pour obtenir séparément des concentrés de chacun des minéraux (flottation sélective).

La flottation sélective de la chalcoppyrite et/ou de la galène est rendue possible en utilisant les collecteurs sulfhydryles (particulièrement les xanthates et les dithiophosphates) et en déprimant les sulfures de fer et la sphalérite avec les ions cyanures. La flottation de la sphalérite, souvent gênée par l'entraînement des sulfures de fer, est pratiquée en déprimant ces derniers à des pH élevés et en utilisant après activation par les ions Cu^{2+} des xanthates puissants ou des collecteurs très sélectifs tels que les dithiophosphates, les thionocarbamates et les thiourées.

Les sulfures de fer flottent bien avec les xanthates à pH neutre ou légèrement basique puisqu'ils sont activés par le sulfate de cuivre utilisé pour l'activation de la sphalérite. La méthode utilisée pour diminuer l'entraînement des sulfures de fer sont :

- le conditionnement à des pH fortement basiques pour qu'il se forme à la surface de ces minéraux des hydroxydes ferriques qui inhibent l'activation du sulfate de cuivre et par conséquent l'activation des collecteurs ;
- le conditionnement par l'oxygène ;
- l'utilisation des collecteurs spécifiques de cuivre ;
- et la dépression par ajout de polymères tels que les polyacrylamides.

La flottation des résidus miniers sulfurés est menée dans la plupart des cas pour limiter le risque de mobilisation des métaux lourds libérés lors de la génération des eaux acides. Elle est souvent difficile à réaliser suite à l'état désactivé de la surface des grains affectée par l'oxydation superficielle avec formation de sulfates ferriques hydroxylés. Les résultats de la flottation sont meilleurs lorsqu'on utilise des collecteurs puissants en évitant la dépression de la pyrite. La désactivation de la pyrite est évitée en régulant le pH à une valeur inférieure à 11, en augmentant la concentration du collecteur et en aérant la pulpe. L'activation de la surface superficiellement oxydée peut se faire par attrition, par un prétraitement à pH acide ou par l'usage à la flottation des agents de sulfuration comme le Na_2S ou le NaHS .

Les études antérieures sur la flottation des tailings de Kipushi ont montré que la récupération des minéraux résiduels est difficile. On note que :

- la flottation des minéraux est possible en utilisant les réactifs anciennement utilisés par le concentrateur de Kipushi mais les rendements de récupération et/ou les taux de concentration obtenus sont faibles ;
- la pyrite flotte avec de bons rendements de récupération à un pH acide d'environ 4,6 mais avec un entraînement important d'arsenic ;
- la flottation sélective de la sphalérite en déprimant la pyrite à pH 10,5 est nettement meilleure que celle du cas inverse.

CHAPITRE 4

LIXIVIATION CHIMIQUE ET BACTERIENNE DES SULFURES ET TECHNIQUES D'EXTRACTION PAR SOLVANT

4.1. Introduction

Dans la métallurgie classique des sulfures, les minéraux du même métal sont séparés des autres par la flottation différentielle et sont ensuite traités par l'hydrométallurgie après un grillage à mort ou sulfatant ou par pyrométallurgie comme pour les minéraux de cuivre par conversion en matte puis réduction dans un convertisseur. Cette dernière voie exige des concentrés riches (par exemple pour le cuivre un minimum de 20 %) et très peu de gangue pour limiter la consommation d'énergie et permettre la production de petites quantités de scorie. De plus, pour faciliter la fusion du concentré, il doit être finement broyé. Une alternative pour traiter les concentrés pauvres est l'hydrométallurgie et depuis le développement industriel de l'extraction par solvant suivi du strippage et electrowining (procédé SX/EW), plusieurs recherches sont faites sur la lixiviation des minerais ou concentrés pauvres. Un désavantage de l'utilisation des procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques des sulfures avec une étape de grillage est d'ordre environnemental. Avec la production de SO₂, un polluant acide de l'atmosphère, les usines qui utilisent ces procédés sont obligées de capter ce gaz et souvent de le transformer en H₂SO₄. Tous ces aspects négatifs ont contribué depuis 1950 aux développements des techniques de lixiviation des minéraux sulfurés.

Différents types de lixiviation ont été étudiés comme alternative aux traitements pyrométallurgiques classiques mais, pour des raisons économiques, les procédés de lixiviation en milieu sulfate sont les plus développés :

- lixiviation bactérienne avec des cultures mésophiles ou thermophiles ;
- lixiviation en milieu sulfurique à température et pression élevées ;
- lixiviation par l'ion ferrique en milieu sulfurique ou chlorhydrique ;
- lixiviation ammoniacale.

Le tableau 5 ci-après résume les différents procédés qui ont été développés en milieu sulfate. La majorité de ces techniques de lixiviation se développent surtout pour le traitement de la chalcopirite qui possède des propriétés complexes contrairement aux sulfures secondaires du cuivre, à la sphalérite et à la galène. Elle se lixivie difficilement avec des cinétiques très lentes lorsque la température de la réaction est faible (Dreisinger et al., 1995 ; Dreisinger, 2006).

Tableau 5 - Procédés hydrométallurgiques développés pour la lixiviation de la chalcopirite en milieu sulfate (Dreisinger, 2006, UBC Reseachers David G Dixon and Alain Tshilombo)

Procédé	Status	Température (°C)	Pression (kPa)	Granulométrie d_{80}	Conditions spéciales
Activox	P	90-100	10-12	5-10	particules très fines combinées avec une forte pression d'oxygène
Albion	P	85	1	5-10	Lixiviation ferrique atmosphérique de concentré fin
Anglo American- University of British Columbia	P	150	10-12	10-15	Particules fines combinées avec l'usage des sulfactants lignosol pour la lixiviation de la chalcopirite
Bactech/Mintek Low temperature	P	35	1	5-10	Bioleach à température faible (35-50°C) requiert l'usage de très fines particules pour prévenir la passivation de la chalcopirite
BIOCOP™	C	65-80	1	37	Bioleach à température élevée (65-80°C) avec usage de bactéries thermophiles
CESL copper	D	140-150	10-12	37	Catalyse de la lixiviation de la chalcopirite par les ions chlorures pour prévenir la précipitation de cuivre sulfate en autoclave
Dynarec	P	150	10-12	37	
Galvanox	P	80	1	53	Lixiviation ferrique atmosphérique à 80°C avec ajout de pyrite
Mt. Gordon	C	90	8	100	
Platsol	P	220-230	30-40	15	Oxydation sous forte pression en présence de 10-20g/l de NaCl. Les métaux précieux sont aussi lixiviés
Sepon copper	P and soon C	80	1	100	Lixiviation ferrique atmosphérique de la chalcosine
Total pressure oxydation (Placer)	C	200-230	30-40	37-53	Conditions extrêmes en T et P pour une lixiviation rapide de la chalcopirite et des autres sulfures

Status: P = pilot plant, D=demo plant, C=commercial facility

4.2. Lixiviation chimique des sulfures

4.2.1. Considérations générales

La lixiviation chimique des sulfures est plus difficile à mener que celle des oxydes puisqu'elle nécessite des températures élevées et l'usage d'un oxydant (O_2 , Fe^{3+} , ...) pour avoir des cinétiques appréciables. La dissolution des sulfures en milieu acide et en absence d'air (oxygène) est lente et correspond essentiellement à la dissolution de produits de l'oxydation superficielle préalable du minéral. Habashi cité par Wiertz (1997) propose la réaction suivante :



Pour la chalcopryrite, elle se décompose en donnant d'abord CuS



Lorsqu'on utilise un réacteur à l'air libre, l'oxygène dissous participe à la réaction et l'on obtient une lixiviation lente comparable à la lixiviation sous pression d'oxygène discutée ci-après. Plusieurs agents lixivants contenant des chlorures, des nitrates, des amines et sulfates ont été expérimentés, mais c'est la lixiviation en milieu sulfate qui est la plus utilisée puisqu'étant moins corrosive, moins coûteuse et facilitant les opérations ultérieures (SX et Electrowining). Les procédés développés sont classés en procédés à hautes températures (180 à 230°C), procédés à températures modérées (130 à 150°C) et procédés à températures faibles (inférieures à 130°C).

4.2.2. Lixiviation oxydante en milieu sulfate

La lixiviation en milieu sulfate est souvent gênée par les produits de réaction qui se forment à la surface des minéraux. Ces produits forment un écran à la diffusion des réactifs et produits de réaction et finissent parfois à passiver totalement les minéraux lixiviés. Beaucoup d'auteurs (Hackl et al., 1995 ; Lochmann et Pedlik, 1995 ; Peng et al., 2005) s'accordent à dire que cette passivation est due essentiellement aux polysulfures et au soufre élémentaire formés par la réaction. Pour activer la lixiviation, on utilise dans les procédés Bioleach des bactéries qui oxydent les minéraux sulfurés en même temps que le soufre (thiooxydants), tandis que dans les procédés chimiques, le soufre est oxydé par l'oxygène ou fondu par

l'usage de températures supérieures à celle de la fusion du soufre (115°C) et de pressions élevées (McDonald et Muir, 2007). Dans les procédés les plus récents, on fait recours à des surfactants organiques comme le sodium lignosulfonate, le quebracho, l'o-phénylènediamine qui ont pour effet d'extraire le soufre de la surface des particules minérales (Peng et al, 2005 ; McDonald et Muir, 2007).

La lixiviation oxydante est menée à des températures et pressions faibles lorsqu'on utilise l'ion Fe^{3+} comme oxydant et à des températures et pressions élevées dans le cas de l' O_2 . La sphalérite et les sulfures secondaires de cuivre se lixivient avec des cinétiques appréciables mais par contre, la chalcopirite se lixivie difficilement. Dans les procédés tels que le procédé Placer, les cinétiques élevées sont obtenues en autoclave sous de fortes pressions d' O_2 et des températures pouvant atteindre 220-230°C. Chimiquement, l'oxydation à une température inférieure à la température de fusion du soufre se réalise avec dépôt de soufre élémentaire (Hackl et al., 1995 ; Dreisinger et al., 1995 ; Rodriguez et al., 2003 ; Dreisinger, 2006 ; McDonald et Muir, 2007). La lixiviation sous pression d'oxygène à des hautes températures oxyde le soufre comme l'indiquent les réactions reprises dans le tableau 6.

Tableau 6 - Réactions chimiques lors de la lixiviation chimique oxydante des sulfures

Méthode de lixiviation	Zone de T, °C	Réactions chimiques	Réf.
Lixiviation ferrique	20-100	$MS + Fe^{3+} \rightarrow M^{2+} + Fe^{2+} + S^0$ (4.3)	Hackl et al., 1995
		$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2S^0$ (4.4)	
		$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + CuS + 2FeSO_4$ (4.5)	
		$CuS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 2FeSO_4 + S^0$ (4.6)	
		$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S^0$ (4.7)	
		$PbS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow PbSO_4 + 2FeSO_4 + S^0$ (4.8)	
		$CuFeS_2 + 16Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow Cu^{2+} + 17Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$ (4.9)	
Lixiviation sous pression d' O_2	100-170	$2CuFeS_2 + 2.5O_2 + 5H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4S^0 + 5H_2O$ (4.10)	Dreisinger, 2006 ; McDonald et Muir ; 2007 ;
		$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2S^0$ (4.11)	
		$2FeS + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + 2S^0 + H_2O$ (4.12)	
		$CuS + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + S^0 + H_2O$ (4.13)	
		$Cu_2S + O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + S^0 + H_2O$ (4.14)	
		$ZnS + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + S^0 + H_2O$ (4.15)	
Lixiviation sous pression d' O_2	180-230	$S + 1.5O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ (4.16)	Dreisinger, 2006 ; McDonald et Muir ; 2007
		$2CuFeS_2 + 8.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$ (4.17)	
		$2CuFeS_2 + 16Fe_2(SO_4)_3 + 16H_2O \rightarrow 2CuSO_4 + 34FeSO_4 + 16H_2SO_4$ (4.18)	
		$CuS + 2O_2 \rightarrow CuSO_4$ (4.19)	
		$2Cu_2S + 5O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 4CuSO_4 + 2H_2O$ (4.20)	
		$2FeS_2 + 7.5O_2 + H_2O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$ (4.21)	
$2FeSO_4 + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$ (4.22)			

Lors de la lixiviation, les réactions secondaires caractérisées par l'hydrolyse de sulfate ferrique avec précipitation d'hématite, de jarosite, ou de sulfate ferrique basique sont observées (Hackl et al., 1995 ; McDonald et Muir, 2007).



Plusieurs travaux indiquent que l'usage des milieux plus acides (pH inférieurs à 2) limite la formation de ces sels et ceux de Rajko et al. (2003) et de Mac Donald et Muir (2007) ont démontré la limitation des précipités de fer par l'introduction en solution de petites quantités d'ions Cl^- ou NO_3^- . Ces ions ont aussi un effet catalytique important sur les réactions d'oxydation à basse température. Par ailleurs, les travaux d'autres auteurs (Metha et Murr, 1983 ; Natarajan cité par Wiertz, 1997 ; Romero et al., 2003 ; Rodriguez et al., 2003) ont montré que la présence d'ions Ag^+ et Hg^{2+} en solution avait un effet catalytique sur la lixiviation de la chalcopirite et de la sphalérite. Cet effet est expliqué par la précipitation de sulfures de ces ions à la surface du minéral traité suivie de la formation de couples galvaniques entre Ag_2S ou HgS et le minéral qui modifient les propriétés semi-conductrices de la couche de passivation à la surface du minéral. Ils ont aussi montré que la présence de pyrite favorise la dissolution des sulfures par formation de couple galvanique pyrite-minéral sulfuré.

4.3. Lixiviation bactérienne des sulfures : considérations générales

4.3.1. Introduction

La biolixiviation ou biooxydation est un procédé qui utilise des microorganismes pour catalyser les réactions d'oxydation de certains minéraux. Durant ce processus, les microorganismes utilisent les minéraux comme source d'énergie en captant des électrons pour leur développement. Ce processus autocatalytique existe dans la nature et les microorganismes qui sont à l'origine de ce processus peuvent être isolés dans les eaux des sites à drainage minier acide (bactéries mésophiles) ou des sources hydrothermales (bactérie thermophiles). Comparée aux autres procédés de dissolution des minéraux utilisés conventionnellement, la biolixiviation est un procédé simple, économique rentable et sûr sur le plan environnemental puisqu'elle se déroule sans rejet de SO_2 dans l'atmosphère (Brierley et Brierley, 2001).

Elle offre la possibilité de traiter des minerais pauvres (moins de 1 % de cuivre) et des concentrés. Elle n'exige pas le séchage des minerais comme en pyrométallurgie, utilise moins d'énergie et se réalise à des pressions et températures faibles. Les inconvénients majeurs de ce procédé sont la faible vitesse des réactions et l'obtention de solutions diluées.

Initialement, la lixiviation bactérienne était utilisée pour les minerais de cuivre secondaires qui offrent des cinétiques de lixiviation un peu plus rapides que les autres sulfures. Aujourd'hui, elle est développée pour l'extraction d'autres métaux tels que le zinc, l'uranium, l'or et l'argent des minerais réfractaires... (Stemson et al., 1997). Cette technique de mise en solution des sulfures est même actuellement envisagée par plusieurs chercheurs (Gomez et al., 1997 ; Gomez et al., 1999 ; Deveci et al., 2003 ; Rodriguez et al., 2003 ; Pina et al., 2004 ; Tipre et Dave, 2004, Gericke et al, 2008) comme alternative pour la métallurgie des sulfures complexes qui sont difficiles à traiter par le schéma classique de la flottation différentielle suivi de la pyrométallurgie suite à la dissémination des sulfures valorisables dans la matrice de pyrite.

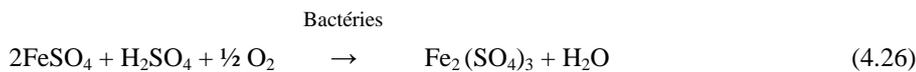
4.3.2. Quelques généralités sur les microorganismes

Les micro-organismes utilisés dans la biolixiviation des minerais sont constitués d'un noyau composé de deux chaînes d'ADN qui forme une boucle longue et continue. Elles peuvent avoir des formes variées comme la forme cylindrique (*bacillus*), la forme sphérique (*cocci*) et même la forme spirale (*vibro ou spirochettes*). Le noyau sans membrane (bactéries *procariotes*) est entouré d'une matière claire et visqueuse (*cytoplasme*) qui contient des enzymes solubles, des nutriments et des précurseurs pour la synthèse des protéines (ARN et ADN). Le cytoplasme est entouré d'un sac membraneux composé d'un complexe lipoprotéique qui forme une barrière semi-perméable qui contrôle l'entrée et la sortie des métabolites de la cellule.

Comme tout organisme, la bactérie a besoin de nutriments pour croître et accomplir ses fonctions métaboliques. Les nutriments sont des substances présentes dans le milieu qui, en passant à travers la membrane cytoplasmique, peuvent être utilisés par la cellule pour la construction du matériel cellulaire ou pour la fourniture d'énergie. Au laboratoire le milieu de culture utilisé est constitué d'un substrat (minéral sulfuré ou Fe^{2+}) sur laquelle les micro-organismes sont cultivés ou d'une solution nutritive comme le milieu 9K

(composition chimique : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 43,3, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 3, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,5, K_2HPO_4 : 0,5, KCl : 0,1, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: 0,01 avec un pH de 2) utilisé pour la culture des bactéries comme l'Acidithiobacillus ferro-oxydans.

Le fer sert dans la croissance de la bactérie comme donneur d'électron. Lorsque le Fe^{2+} est oxydé, l'électron libéré est reçu directement par la bactérie depuis la surface externe de son enveloppe et transporté à l'intérieur de la membrane où il réagit suivant la réaction 4.26 qui forme de l'eau à partir de l'oxygène et des protons H^+ .



La population bactérienne en culture batch croît par division cellulaire suivant une courbe qui est caractérisée par 4 phases. La première phase appelée « *phase de latence* » est le temps nécessaire à une population initiale N_0 apportée par l'inoculum de s'adapter au milieu avant de commencer la division cellulaire et sa multiplication. La durée de cette phase dépend de plusieurs facteurs : le type de microorganisme, la composition du milieu de culture, la taille de l'inoculum, les impuretés, la température, etc. La deuxième phase est la « *phase exponentielle* » qui est caractérisée par la multiplication de la population bactérienne. Chaque cellule se divise en deux cellules identiques, chacune de ces deux cellules produit ensuite deux nouvelles et ainsi de suite. Après un temps t_n , on dénombre N_n cellules = $2^n N_0$. La multiplication de la population bactérienne modifie dans le temps la composition du milieu de culture (épuisement de nutriments, changement de pH, etc.) et à un certain moment la vitesse de division cellulaire diminue jusqu' à rendre la croissance bactérienne nulle (*phase stationnaire*). Dans ces conditions, le milieu de culture doit être renouvelé pour éviter la mort des cellules (*phase létale*).

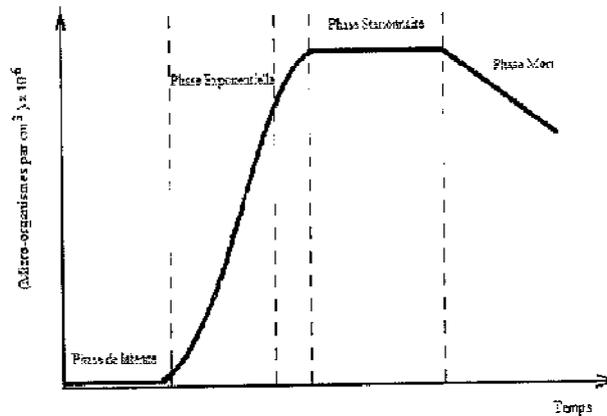


Figure 10- Courbe de croissance bactérienne en culture batch (Wiertz, J., 1997)

4.3.3. Caractéristiques des microorganismes utilisés dans la biolixiviation des minerais sulfurés

Les bactéries sont classées selon leur source de carbone qu'elles utilisent pour la synthèse des composés cellulaires. Les bactéries autotrophes assimilent le carbone du CO_2 de l'air et de l'ion HCO_3^- dans un milieu aqueux tandis que les bactéries hétérotrophes ont besoin du carbone des matières organiques.

Tableau 7- Classification des microorganismes

Types de microorganismes	Source d'énergie	Source de Carbone	Donneur d'électron
Autotrophes	Radiation lumineuse (photo-autotrophes)	CO_2 de l'air	Substances minérales
	Chimique (Chemo-autotrophes)		oxydables comme les sulfures
Hétérotrophes	Radiation lumineuse (photo-hétérotrophes)	C organique	Matières organiques
	Chimique (Chemo-hétérotrophes)		oxydables

En hydrométallurgie, les principales espèces bactériennes utilisées sont autotrophes à l'exception des souches travaillant à température élevée. Elles sont classées en trois catégories selon qu'elles agissent à température faible, modérée ou extrême et sont :

- les bactéries mésophiles : les plus connus pour leur activité métabolique à température faible et modérée (30°C à 35°C) sont *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus*

thiooxidans, *Leptospirillum ferrooxydans* (thermotolerant up to 50°C) et *Thiobacillus caldus* ;

- les bactéries thermophiles modérés (biolixiviation de 50°C à 55°C) : *Thiobacillus caldus*, *Sulfobacillus* (tolérant jusqu'à 63°C), *Sulfobacillus thermosulfidooxydans*, *Sulfobacillus acidophilus* et *Acidimicrobium* ;
- les bactéries thermophiles extrêmes (60°C à 85°C) : *Sulfolobus* (*sulfolobus metallicus*, *sulfolobus acidocaldarius*), *Acidianus brierleyi*.

Les bactéries mésophiles opérant à moins de 40°C sont les plus employées pour la biolixiviation des sulfures puisque commercialement intéressante (Dew et al., 1997). Actuellement, ce sont les bactéries thermophiles qui font l'objet de nouveaux procédés industriels développés (procédés BIOCOP™) puisqu'elles offrent des cinétiques de lixiviation plus rapides (Deveci et al., 2004 ; Mousavi et al., 2007).

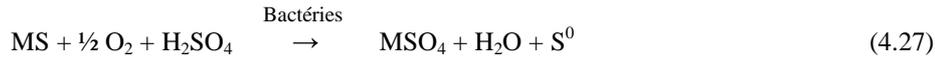
Le pH de croissance des bactéries mésophiles naturelles isolées dans les eaux de drainage minier acide (*Acidithiobacillus ferrooxydans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* et *Leptospirillum ferrooxidans*) se situe entre 2 et 2,5 et la température entre 30 et 35°C (Wiertz, 1997). Mais pour éviter la précipitation de fer ferrique sous forme de goethite FeOOH ou de jarosite, la lixiviation bactérienne est effectuée à un pH inférieure à 2 (Deveci et al., 2004; Mousavi et al., 2006).

4.3.4. Mécanismes de la lixiviation bactérienne

Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature sans que tous les auteurs soient en accord (Konishi, et al, 1992, Fowler et al, 1999 ; Sand et al, 1999, Rodriguez et al, 2003). Les mécanismes les plus décrits dans la littérature sont les mécanismes direct et indirect. Ce dernier passe par la production de l'agent oxydant chimique le Fe³⁺. L'approche actuelle (Crundwell, 2003 ; Watling, 2006) décrit trois mécanismes par lesquels les microorganismes pourraient être en interaction avec un minéral sulfuré :

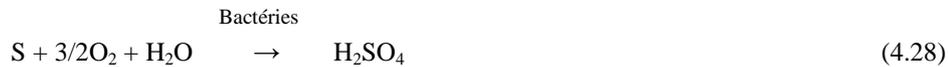
4.3.4.1. Le mécanisme de contact direct

Les bactéries en contact avec le minéral sulfuré oxydent la phase sulfurée en sulfate par des moyens biologiques directs sans exiger la présence d'ions ferriques ou ferreux.



En général les sulfures sont insolubles dans les milieux lixivants acides, tandis que leurs sulfates sont presque tous solubles. La réaction se passe donc à l'interface entre le solide et la phase aqueuse où sont inoculées les bactéries. La réaction se passe par contact de la bactérie avec le minéral sulfuré solide de sorte que la cinétique dépend de la surface spécifique du minéral et des produits qui se forment en surface, qui tendent souvent à gêner ce contact.

Le soufre qui se forme par l'équation chimique (4.27) a tendance à passiver les particules solides et arrêter la dissolution des sulfures. Il est éliminé en surface par oxydation catalysée par les bactéries selon la réaction 4.28.



4.3.4.2. Le mécanisme indirect

Les bactéries oxydent les ions ferreux en ions ferrique et les ions ferriques oxydent ensuite le minéral sulfuré. La réaction principale de dissolution des sulfures métalliques est une réaction chimique entre le fer ferrique et les sulfures :



La bactérie régénère constamment le fer ferrique en solution par la réaction catalytique (4.26) et le soufre formé par la réaction est, comme dans le premier mécanisme, oxydé par la bactérie en acide sulfurique.

4.3.5. Modélisation de la lixiviation des sulfures

Les modèles de lixiviation (chimique ou bactérienne) sont élaborés pour établir un lien entre la vitesse de dissolution ou toute autre variable d'une part, et les paramètres opératoires et les données intrinsèques du minerai d'autre part. Le modèle (sous forme d'équations) vérifie les points expérimentaux. Il est construit sur base d'hypothèses du mécanisme réactionnel qui est vérifié lorsque l'équation décrit les points expérimentaux. Cela permet de prévoir l'influence de différents paramètres.

Plusieurs modèles qui ont été appliqués à la lixiviation chimique et bactérienne des sulfures sont proposés dans la littérature. Les principaux sont présentés ci-après.

4.3.5.1. Modèle de dissolution exponentielle

C'est le modèle le plus simple qui suppose que la vitesse de dissolution est proportionnelle à la fraction dissoute.

$$\text{vitesse de dissolution} = \frac{dX}{dt} = kX \quad (4.30)$$

Avec X la fraction lixiviée à l'instant t

k la constante de vitesse

La relation 4.30 permet après intégration d'estimer la fraction dissoute à l'instant t . Dans le cas général où on considère qu'une fraction initiale X_0 est dissoute au début (cas de la lixiviation des sulfures qui contiennent une fraction d'oxydes), la fraction dissoute après un temps t est donnée par la relation :

$$X = X_0 e^{-kt} \quad (4.31)$$

Avec X_0 la fraction oxydée dissoute au début

4.3.5.2. Modèle de cœur rétrécissant (*shrinking core*)

C'est le modèle cinétique le plus recommandé par plusieurs auteurs (Chaudhury et al., 1985 ; Lochmann et Pedlik, 1995 ; Hackl, 1995 ; Gomez et al., 1999 ; Sand et al., 2001 ; Lizama et al., 2003 ; Uryga et al., 2004). Dans ce modèle, on considère que les particules minérales qui se dissolvent sont des sphères de rayon initial r_i . La dissolution se fait en laissant une couche poreuse de produits insolubles à la surface des particules minérales et que la cinétique dépend de l'évolution de la surface de réaction. Cette surface diminue en fonction du temps à une vitesse qui dépend de la diffusion du réactant à travers la couche des produits de la réaction (figure 11). Pour des particules fines, le rayon à un temps t (r_t) est une fonction linéaire du temps de lixiviation.

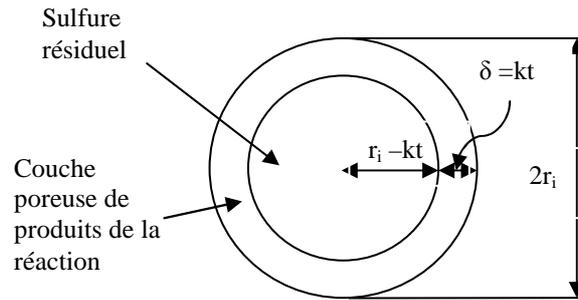


Figure 11 - Représentation schématique d'une particule minérale en dissolution

Avec :

r_i le rayon initial de la particule,

$r_t = r_i - kt$ le rayon après un temps t ,

$\delta = kt$ la profondeur de pénétration dans la particule,

k la constante de vitesse linéaire.

Si on considère X comme la fraction lixiviée à l'instant t , la fraction non dissoute est donné par :

$$1 - X = \left(\frac{r_t}{r_i}\right)^3 = \left(1 - \frac{kt}{r_i}\right)^3 \quad (4.32)$$

$$1 - \sqrt[3]{1 - X} = \frac{kt}{r_i} \quad (4.33)$$

On déduit de ce modèle que le terme : $1 - \sqrt[3]{1 - X}$ est linéaire en fonction du temps t .

Ce modèle a été utilisé par Hackl et al (1995) pour expliquer la cinétique de lixiviation chimique oxydante de la chalcopryrite. Dans la biolixiviation, il a été exploité pour la dissolution des sulfures complexes (Gomez et al., 1997), pour la dissolution de la sphalérite (Lizama, 2003).

4.3.3. Application industrielle de la biolixiviation

Depuis les années 1980, la biolixiviation s'est très développée pour le traitement des minéraux pauvres contenant des sulfures secondaires de cuivre faciles à lixivier. Elle est très peu utilisée pour la chalcopryrite car ce minéral se lixivie lentement et se passive rapidement (Koshini et al, 1999 ; Rodriguez et al, 2003). On peut faire la biolixiviation en cuve agitée ou

en percolant un tas de minerais (bioheap leach). La dernière technologie coûtant moins chère est la plus utilisée comme l'indique le tableau 8.

Tableau 8 - Commercial copper bioheap leach plants (Brierley et Brierley, 2001)

Installation	Tonnes par jour	Années
Lo Aguirre, Chili	16 000	1980-1996
Gunpowder's Mammoth Mine, Australia	In situ 2 000 000	1991- present
Mt. Leyshon, Australia	1 370	1992-1997
Cerro Colorado, Chile	16 000	1993- present
Girilambone, Australia	2 000	1993- present
Ivan-Zar, Chile	1 500	1994-present
Quebrada Blanca, Chile	17 300	1994-present
Andacollo, Chile	10 000	1996-present
Dos Amigos, Chile	3 000	1996-present
Cerro Verde, Peru	15 000	1996-present
Zaldivar, Chile	20 000	1998-present
S&K Copper Project, Myanmar	15 000	1998–Present

Une autre application commerciale de la biolixiviation est le prétraitement des minerais réfractaires contenant les métaux précieux (or, argent, etc.). Ce prétraitement permet la libération des métaux de la matrice pyritique avant leur traitement hydrométallurgique proprement dit. C'est le cas notamment de Fairview en Afrique du Sud, Sao Bento au Brésil, Wiluna et Youanmi en Australie et Tamboraque au Pérou. Signalons aussi la récupération de cobalt dans un concentré de pyrite cobaltifère à Kasese Cobalt en Ouganda (Brierley et Brierley, 2001).

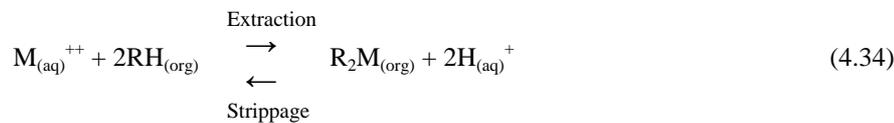
4.4. Techniques d'extraction par solvant

4.4.1. Historique et théorie

L'extraction par solvant est une méthode de séparation et de concentration des ions métalliques en solution aqueuse. La méthode est basée sur l'utilisation d'un extractant

organique dilué dans un solvant organique mis en contact avec la phase aqueuse qui contient le métal à extraire. Par mélange des deux phases non miscibles, l'ion métallique se lie à l'extractant par formation d'un complexe et est ainsi transféré dans la phase organique. Les deux phases sont ensuite séparées par décantation. Le métal est ensuite réextrait dans une nouvelle phase aqueuse sous une forme raffinée et concentrée. Cette deuxième opération est nommée strippage.

L'extraction et le strippage utilisent la même réaction chimique dont l'équilibre est contrôlé principalement par le pH du milieu. L'extraction est réalisée à un pH plus élevé qu'au strippage.



Avec :

$M_{(aq)}^{++}$: ion métallique en solution aqueuse

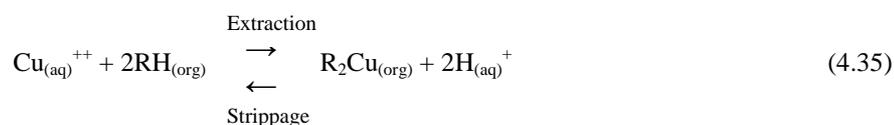
$2RH_{(org)}$: extractant dissous dans la phase organique

$R_2M_{(org)}$: complexe métal/extractant dans la phase organique

L'extraction par solvant est utilisée en hydrométallurgie pour la purification et/ou la concentration des solutions. Combinée à l'électrolyse, elle est largement utilisée pour la production de cuivre cathodique de haute pureté. La première application industrielle remonte à 1950 avec l'extraction de l'uranium en Afrique du Sud. Ensuite la technologie a été développée pour l'extraction du cuivre par la société Ranchers Exploration and Development Corporation. On compte aujourd'hui plus de 30 installations d'extraction par solvant dans le monde (Gerald et Jergensen, 1999 ; Kathryn et al., 2005, Gorgon, 2006).

4.4.2. Extraction par solvant du cuivre

Les extractants les plus utilisés en hydrométallurgie du cuivre en milieu sulfate sont les agents chélatants. L'équilibre d'extraction-strippage est représentée par :



Les premiers extractants à être commercialisés sont des hydroxyoximes dénommés LIX développés par la société Henkel Corporation aujourd'hui Cognis. Le LIX 64, composé du LIX 65 et d'une petite quantité de LIX 63, a été le premier à être utilisé industriellement par la société Ranchers Exploration and Development Corporation. Mais, actuellement le plus utilisé dans les installations industrielles mondiales est le LIX 984N qui est un mélange à volume égal de LIX 84 et Lix 860 (Henkel, 1991 ; Charles 1994).

Tableau 9 - Composition de quelques extractants du cuivre développés par Cognis (anciennement appelé Henkel)

Extractant	Genre	Composition
LIX 84	Ketoxime	Mélange de 5-nonylacétophenone oxime et d'une petite quantité de 5-dodecylsalicylaldoxime dans le kérosène
LIX 860	Aldoxime	Mélange de 5-dodecylsalicylaldoxime et d'une petite quantité de 5-nonylacétophenone oxime dans le kérosène
LIX 984N	Mélange	Mélange à égal volume de LIX 84 et LIX 860
LIX 622	salicylaldoxime	Mélange de 5-dodecylsalicylaldoxime et tridecanol dans le kérosène

D'autres extractants ayant des caractéristiques chimiques similaires ont été commercialisés par Cytec Industries : ACORGA (M5640, M5850, PT5050, ...). Ces produits sont très sélectifs pour le cuivre lorsqu'on fait l'extraction à un pH < 2 (1,5 à 1,9). Le Fe³⁺ qui est un élément gênant à l'électrolyse n'est pas extrait.

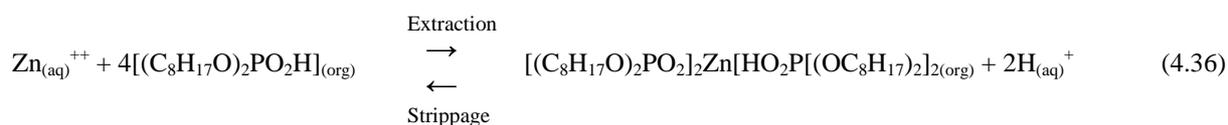
Le tableau 10 donne trois exemples d'usines développées en Zambie qui pratiquent l'extraction par solvant dans leur circuit de traitement.

Tableau 10 - Usines en Zambie utilisant l'extraction par solvant du cuivre (Kathryn et al., 2005)

Usine	PLS (g/l Cu)	Extractant	Cathode Cu électrolytique (t/an)
Konkola Copper Mines, Zambie	3 à 4	LIX 984N (Cognis) 11 % en volume dans Shellsol 2325 et ACORGA M5774 (Cytec) 12% en volume dans le même diluant	80 000
Bwana Mkubwa Mining, Zambie (First Quantum Minerals)	10 (circuit 1) 3,4 (circuit 2)	LIX 984N 25-26 % en volume dans Shellsol2325	40 000
Mopani Copper Mines, Zambie	4	LIX 984N 25-26 % en volume dans Shellsol2325	3 000 (Nkana Plant) 17 500 (Mufulira Plant)

4.4.3. Extraction par solvant du zinc

Le zinc forme des complexes stables avec les extractants organophosphoriques qui sont des dérivés de l'acide phosphorique. Le plus commercialisé est le di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA). L'équilibre d'extraction-stripping est représenté par :



Le complexe est stable aux pH supérieurs à 2,5. Un problème qui limite l'utilisation de ces extractants acides est leur sélectivité limitée pour plusieurs métaux et leur forte affinité pour l'extraction du Fe^{3+} . L'extraction du zinc exige l'élimination au préalable de ces ions en solution (Owusu, 1998 ; Kongolo et al., 2003). Pour améliorer sa sélectivité, le D2EHPA est parfois utilisé en mélange avec le TBP (Tri-Butyl phosphate) qui modifie ses propriétés.

A notre connaissance, il n'existe pas encore d'usine utilisant l'extraction par solvant du zinc avec le D2EHPA. Par contre, cette extraction est très développée pour la purification de solutions, comme c'est le cas pour le cobalt à Kasese Cobalt en Ouganda, Mopani Copper Mines, Chambishi Metal Plc en Zambie et Knightsbridge Cobalt en Afrique du Sud.

4.4.4. Diagramme de McCabe Thiele pour l'extraction et le strippage des métaux

En pratique, le nombre d'étapes d'extraction et de strippage se détermine par la construction du diagramme de McCabe Thiele. Ce graphique est construit en déterminant au laboratoire l'isotherme d'équilibre d'extraction ou de strippage en mélangeant la solution aqueuse et la solution organique à différents rapports de phase (A/O) jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Après la séparation des phases, la concentration en métal dans la phase aqueuse est analysée et celle de la phase organique est calculée par différence. L'isotherme d'équilibre d'extraction est obtenue en reportant sur un graphique les concentrations à l'équilibre du métal dans la phase organique en fonction de la concentration dans la phase aqueuse. L'isotherme de strippage est obtenue en reportant sur un graphique les concentrations du métal dans la phase aqueuse en fonction de la concentration dans la phase organique. L'isotherme d'équilibre obtenue est spécifique pour un système particulier (PO/PA, T° , extractant, solvant,...). Les changements de température, pH et concentrations d'extractant et de l'ion métallique M^{++} conduiront à une autre courbe d'équilibre.

Pour construire le diagramme en escaliers de McCabe Thiele, une ligne de travail doit être ajoutée à l'isotherme d'équilibre et sa pente dépend du rapport de phase (PO/PA) pour le processus d'extraction désirée. Chaque escalier représente une étape d'extraction ou de strippage.

Dans un circuit industriel SX-EW, l'extraction et le strippage s'effectuent en continu. L'extraction est réalisée avec une phase organique qui vient du strippage et le strippage s'effectue avec un électrolyte riche en acide qui vient de l'électrolyse à une température le plus souvent de 40 à 50°C. Ces deux opérations sont effectuées rapidement (2-3 minutes) de sorte qu'on n'atteint pas des équilibres parfaits. En tenant compte des rendements qui sont souvent de 90 à 98 %, les diagrammes de McCabe Thiele doivent être corrigés (Anderson et al., 2002).

4.5. Conclusions

La lixiviation des sulfures est plus difficile que celle des oxydes. Pour cette raison, la métallurgie classique commence par un grillage qui transforme les sulfures en sulfates ou oxydes. Deux inconvénients majeurs de cette technique sont d'ordre économique lorsqu'il s'agit d'un minerai ou concentré pauvre, et d'ordre environnemental car les gaz contiennent du SO_2 et parfois de l'arsenic polluant pour l'atmosphère.

Des techniques alternatives de lixiviation directe des sulfures ont été développées. Pour des raisons économiques les procédés de lixiviation en milieu sulfate sont utilisés industriellement. Des problèmes peuvent se présenter suite à la formation de produits insolubles tels que le soufre, les polysulfures, les jarosites sur les particules minérales qui tendent à bloquer la lixiviation. Pour éviter la passivation par le soufre, ce dernier est oxydé par l'oxygène ou fondu par l'usage des températures proches de la fusion du soufre et des pressions élevées. Dans les procédés qui utilisent la lixiviation bactérienne, l'élimination du soufre de la surface minérale est effectuée par son oxydation en ions sulfates par l'usage des bactéries.

Comparée aux autres techniques effectuées en milieu sulfate, la biolixiviation des sulfures est une technique simple et peu coûteuse. En outre, elle offre l'avantage de permettre le traitement des minéraux sulfurés pauvres et complexes. Ce procédé utilise la capacité de certaines bactéries à oxyder les minéraux sulfurés suivant un mécanisme de contact direct ou un mécanisme indirect lequel se caractérise par la régénération constante de fer ferrique dans le milieu réactionnel et la solubilisation des sulfures par l'action chimique du Fe^{3+} sur les sulfures. Les bactéries les plus employées jusqu'à récemment sont les bactéries acidophiles mésophiles opérant à moins de 40°C . Aujourd'hui les bactéries acidophiles thermophiles sont plus largement utilisées dans les procédés industriels développés actuellement car elles offrent des cinétiques de lixiviation plus rapides. Comme tous les procédés sulfates, la lixiviation est gênée par le soufre élémentaire qui se dépose sur les minéraux et forme une barrière qui a tendance à freiner la diffusion d'ions Fe^{3+} vers les particules minérales à lixivier.

La lixiviation des minerais pauvres conduit à l'obtention de solutions moins concentrées, difficiles à traiter par l'hydrométallurgie classique. L'usage de l'extraction par solvant permet de séparer sélectivement le métal recherché. Les agents extractants du cuivre commercialisés

sont des hydroxyoximes dénommés LIX (LIX 64, 84, 622, 860, 984, ...) développés par la société Henkel Corporation (aujourd'hui Cognis) ou ACORGA (M5640, M5850, PT5050, ...) développés par la société Cytec Industries. Tous ces produits sont très sélectifs pour le cuivre lorsqu'on fait l'extraction à un $\text{pH} < 2$ pour éviter d'extraire le Fe^{3+} . Le zinc est industriellement extrait par les extractants organophosphoriques qui sont des dérivés de l'acide phosphorique. Le plus commercialisé est le di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA). En général, l'extraction est réalisée à un pH moins acide en mélangeant la phase organique et la phase aqueuse par agitation. Le strippage est réalisé après l'extraction avec une nouvelle phase aqueuse de pH plus acide. L'optimisation industrielle de ces processus passe par l'établissement des isothermes d'équilibre et le tracé des diagrammes de McCabe Thiele après extraction et strippage avec différents rapports de phase.

CHAPITRE 5

MATERIELS ET METHODES

5.1. Echantillonnage des tailings

Les tailings de Kipushi ont été constitués progressivement pendant plus de 40 ans et l'hétérogénéité du milieu est liée à deux phénomènes principaux, à savoir d'une part le classement des particules par densité lors de la décantation et de l'écoulement de la pulpe du point d'alimentation de la digue vers le déversoir des eaux claires et d'autre part la superposition de couches successives qui reflètent les variations dans les caractéristiques de la production. Un échantillonnage systématique est plus facile à mettre en œuvre sur des sites miniers et doit assurer la représentativité des caractéristiques granulométriques, de la composition chimique et de la composition minéralogique. Les archives des services topographiques de la Gécamines indiquent que des forages et un échantillonnage systématique avec un maillage de 100 x 100 m ont été menés dans les tailings en 1995. Après une analyse spatiale de ces données, les renseignements tirés montrent que la répartition des minéraux dans les tailings est hétérogène avec des zones plus riches aux points d'alimentation des parcs à rejets (voir annexes G et H). On observe dans le sens horizontal une tendance à la diminution des teneurs en cuivre et en zinc au fur et à mesure que l'on s'éloigne du point de déversement de la digue 1 dans le sens de l'écoulement des rejets vers la digue 2 et du point de déversement de la digue 2 vers la digue 3.

Cet échantillonnage ayant donné une bonne représentation de la variabilité des teneurs, nous avons jugé bon de reprendre le même maillage pour prélever nos échantillons. Pour le besoin de cette étude, trois campagnes successives d'échantillonnage ont eu lieu pendant nos recherches. A chaque fois, 54 à 58 échantillons d'environ 1 kg prélevés à l'aide d'une vis sans fin sur le site étudié aux nœuds d'une trame systématique de 100 m x 100 m (profondeur de prélèvement 2 m) ont été prélevés à la digue 1 pour constituer 60 à 75 kg d'un échantillon représentatif. Cet échantillon a été homogénéisé et des échantillons de 10 à 15 kg ont été obtenus par quartage. Ces échantillons ont été séchés à l'étuve pendant 24 heures pour éliminer l'humidité variant entre 15 et 18 % trouvée lors du prélèvement.

L'échantillon prélevé est représentatif de tout l'espace concerné par les rejets (digue 1) mais seulement sur une profondeur de 2 m alors que les épaisseurs de rejets varient de 7 à 14 m à la

digue 1. Cependant, les échantillons que nous avons prélevés sont de composition assez proche de ceux obtenus par forage par la Gécamines et donc représentatifs de toute l'épaisseur du gisement.

5.2. Caractéristiques minéralogiques et chimiques des tailings

Les résultats de la caractérisation chimique sont repris dans le tableau 11. Ils montrent que les rejets présentent une faible teneur en soufre. Les valeurs trouvées sont situées dans l'intervalle des valeurs minimales et maximales données par la Gécamines (tableau 1) et sont proches des moyennes obtenues statiquement à partir des analyses de chaque prélèvement comme indiquées aux annexes G et H.

Tableau 11 - Composition chimique des tailings de la digue 1 à Kipushi

	Campagne 1	Campagne 2	Campagne 3
Ag (ppm)	33	40	-
As (%)	0,32	0,88	-
Au (ppm)	0,49	-	-
Cd (ppm)	220	110	160
Cu oxyde (%)	0,19	-	-
Cu total (%)	0,62	0,58	0,60
Fe (%)	5,76	6,20	5,50
Pb (%)	0,24	0,23	0,14
S total (%)	3,80	4,32	4,10
Zn oxyde (%)	0,36	-	-
Zn total (%)	2,50	2,70	2,60
CaO (%)	8,80	-	10,40
MgO (%)	15,50	-	8,90
SiO ₂ (%)	26,00	-	19,00

Des analyses minéralogiques ont été effectuées afin d'identifier les minéraux d'origine dans les rejets ainsi que ceux pouvant se former suite à des phénomènes d'altération. Les minéraux de cuivre d'origine sont la chalcopirite (CuFeS_2) en forte proportion, la bornite (Cu_5FeS_4), la chalcosine (Cu_2S) et la covelline (CuS) en faible proportion ; le zinc était principalement sous forme de sphalérite (ZnS). Outre ces minéraux, étaient également présents la galène (PbS), la pyrite (FeS_2), la marcasite (FeS_2), l'arsénopyrite (FeAsS), des traces de renierite ($\text{Cu}_3(\text{Zn,Fe,Ge})(\text{S,As})_4$), la tennantite ($\text{Cu,Fe,Zn,Ag}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), la briartite ($\text{Cu}_5(\text{Zn,Fe})\text{GeS}_4$), la gallite (CuGaS_2) et une gangue principalement formée de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

La caractérisation minéralogique a été réalisée à partir de sections polies observées au microscope optique polarisant en lumière réfléchie. Elle a été complétée par la spectrométrie de diffraction X qui a principalement permis d'identifier les minéraux de la gangue. Tous les minéraux identifiés sont repris dans le tableau 12.

Tableau 12 - Composition minéralogique des tailings de Kipushi

Classes	Minéraux principaux	Minéraux accessoires
Sulfures	Bornite,	
	Covellite,	Arsénopyrite,
	Chalcopyrite,	Digénite,
	Galène,	Tennantite,
	Marcassite,	Réniérite,
	Pyrite,	Tétraédrite
	Sphalérite	
Carbonates	Calcite,	Malachite
	Dolomite	
Oxydes	Chlorite,	Goethite
	Muscovite,	
	Quartz	

Digénite : Cu_7S

Chlorite : $(\text{Mg,Fe})_5 \text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Goethite : FeOOH

Malachite : $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

Muscovite: $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Tennantite $(\text{Cu,Fe,Zn,Ag})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$

Tétraédrite : $(\text{Cu, Fe, Zn, Ag})_{12} \text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Les photographies (a), (b) et (c) de la figure 12 ont été prises au microscope en lumière réfléchie simplement polarisée et la photographie (d), en lumière réfléchie polarisée analysée avec nicols croisés. L'analyse du tableau 12 et de ces photographies indique que les tailings de Kipushi ont une composition minéralogique complexe formée principalement de minéraux de gangue comme le quartz, la dolomite et la calcite. Les minéraux sulfurés majoritaires retrouvés après analyse minéralogique sont par ordre d'importance la pyrite et la marcassite, la sphalérite, la chalcopyrite, la covellite et la bornite.

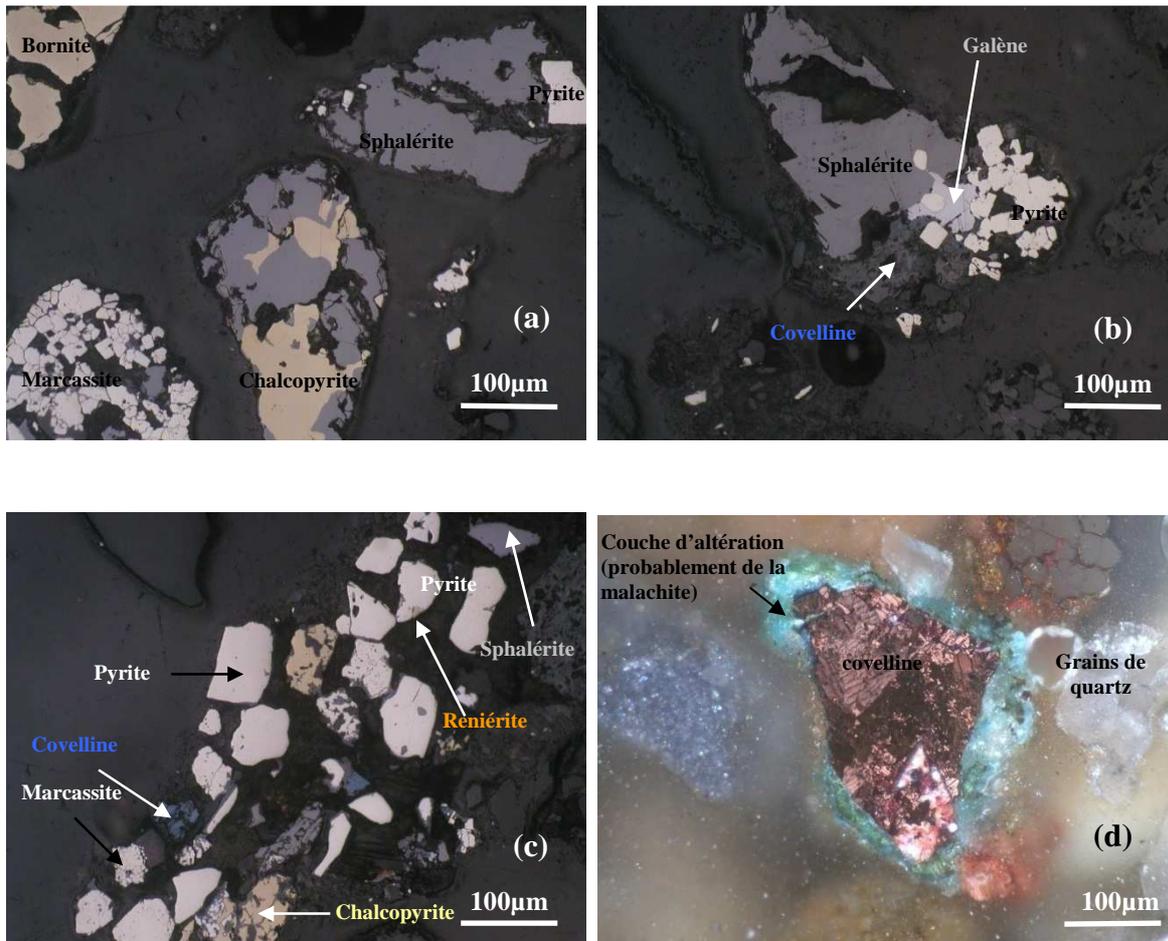


Figure 12 - Minéraux observés au microscope optique polarisant en lumière réfléchie (sections polies) et couche d'altération observée autour des grains de covellite

Ces minéraux sont légèrement altérés en surface, les minéraux cuprifères semblant être plus altérés que les autres. Les minéraux sulfurés sont bien libérés de ceux de la gangue à part quelques grains grossiers de dimension supérieure à 75 µm. On trouve certains grains avec une proportion importante d'associations de deux ou trois minéraux sulfurés dont la dimension de libération est inférieure à 38 µm. Ce constat est défavorable si une séparation sélective des sulfures est envisagée.

Les ETM se présentent en majorité sous forme de sulfures faiblement altérés, ce qui est favorable pour une flottation globale des sulfures. Ces minéraux sont en grande partie libérés de la gangue. Par contre, des facteurs défavorables sont une proportion importante de fines particules, et une fraction grossière (> 100 µm) qui présente une moins bonne libération.

5.3. Caractérisation granulométrique et granulochimique des tailings

L'analyse granulométrique de l'échantillon de la campagne 1 a été réalisée au moyen d'une série de tamis de dimensions comprises entre 840 μm et 38 μm . Vu la finesse des grains, le tamisage humide a été préféré au tamisage à sec. Toutes les fractions obtenues ont été séchées à l'étuve, pesées et les principaux éléments ont été analysés afin de déterminer la répartition dans les différentes tranches granulométriques.

Les résultats sont donnés dans le tableau 13. Ces résultats montrent que les rejets présentent près de 50 % des particules de dimension inférieure à 38 μm et environ 60 % de particules de dimension inférieure à 75 μm . La courbe granulométrique, à la figure 14, indique aussi que la fraction des particules ultrafines de dimension inférieure à 20 μm , ou schlamms, est importante et représente environ 30 % (lecture par extrapolation sur la courbe). On note aussi que les teneurs en cuivre sont plus élevées dans les fractions grossières que dans les fractions fines tandis que le zinc présente des teneurs presque les mêmes sur toutes ces fractions. En comparant la teneur en soufre total des différentes fractions avec celles en cuivre et en zinc, nous remarquons qu'il y a une corrélation entre ces teneurs et que les tranches granulométriques riches en cuivre et en zinc sont aussi riches en soufre. Les teneurs en soufre total sont plus faibles dans les particules fines, ce qui serait dû à une oxydation plus importante due à une surface spécifique plus grande (Ek, 1973 ; Bouchard, 2001 ; Wills, 2001). La fraction supérieure à 840 μm est très riche en soufre, 13 %. Elle pourrait être traitée séparément mais elle ne représente qu'environ 3,5 % du soufre total. Le traitement par flottation impose que les fractions grossières soient ramenées par broyage à des dimensions inférieures à 100 μm , favorables pour la récupération des sulfures (Ek, 1973).

Tableau 13 - Résultats des analyses granulométrique et granulochimique des tailings de Kipushi (Campagne 1)

Dimension (μm)	Fractions				Eléments							
	Poids		Poids cumulés		Cu		Zn		Fe		S _{total}	
	g	%	g	%	Teneur (%)	Rép. (%)	Teneur (%)	Rép. (%)	Teneur (%)	Rép. (%)	Teneur (%)	Rép. (%)
840	9,43	1,0	9,43	1,0	0,85	1,4	1,80	0,7	2,84	0,7	12,79	3,5
212	121,76	12,9	131,19	13,9	0,89	18,8	3,36	17,3	2,84	9,4	5,97	21,0
150	82,35	8,7	213,54	22,6	0,83	11,8	2,30	8,0	3,14	7,0	3,94	9,4
106	5,71	0,6	219,25	23,2	0,79	0,8	1,90	0,5	3,69	0,6	3,64	0,6
75	148,01	15,6	367,26	38,8	0,61	15,6	1,92	12,0	4,38	17,7	3,96	16,9
53	92,29	9,8	459,55	48,6	0,58	9,3	1,96	7,6	6,63	16,7	5,05	13,5
44	24,91	2,6	484,46	51,2	0,51	2,2	1,72	1,8	6,69	4,5	4,77	3,4
38	9,92	1,1	494,38	52,3	0,52	0,9	1,66	0,7	4,08	1,1	4,08	1,2
-38	451,87	47,7	946,25	100,0	0,50	39,2	2,70	51,4	3,44	42,3	2,34	30,5
Total	946,25	100			0,61	100	2,51	100	3,88	100	3,66	100

5.4. Prétraitement de l'échantillon des tailings

Les tailings de la digue 1 ont une granulométrie trop grossière pour la flottation. Les 23 % de particules de dimensions supérieures à 150 μm flotteraient mal. Les échantillons ont été traités suivant le prétraitement de la figure 13 afin de les amener à une granulométrie favorable pour la flottation des sulfures. Le broyage a été effectué dans un petit broyeur à boulets de laboratoire (de marque Denver Lab) contenant 14 kg de boulets en acier, dont le diamètre était situé entre 20 et 40 mm. 1 kg de matière (fraction + 75 μm) était placé dans le broyeur avec à 1 litre d'eau. Après réduction granulométrique et tamisage humide, toutes les fractions obtenues étaient mélangées dans un même sceau. Les deux opérations ont été répétées jusqu'à l'obtention d'environ 20 % de refus sur le tamis de 75 μm . Ce refus était ensuite mélangé à l'ensemble de la matière recueillie dans le sceau (- 75 μm). Après ce prétraitement, l'échantillon préparé pour les essais de flottation contenait 20 % de particules de dimensions supérieures à 75 μm et 40 % de particules de dimensions supérieures à 38 μm comme l'indiquent le tableau 14 et la courbe granulométrique de l'échantillon à la figure 14.

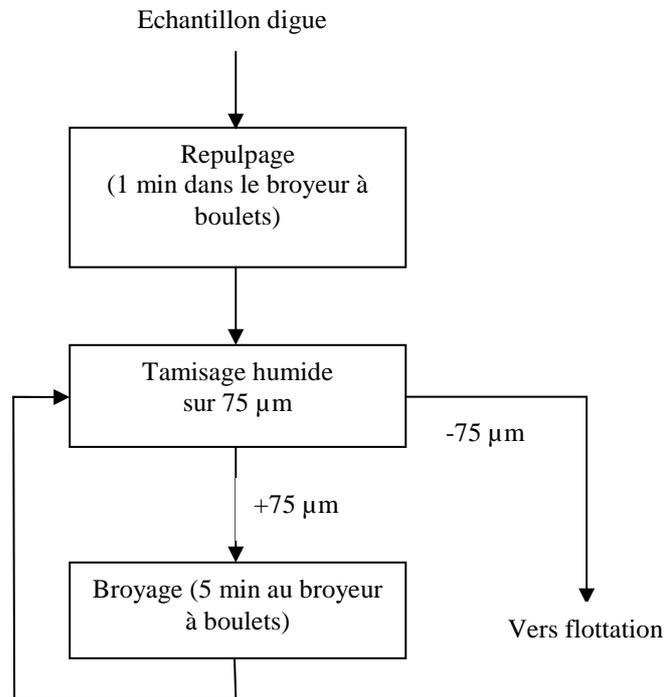


Figure 13 - Prétraitement de l'échantillon initial avant les essais de flottation en laboratoire

Tableau 14 – Résultats des analyses granulométrique et granulochimique de l'échantillon de la Campagne 1 après prétraitement suivant le schéma de la figure 13.

Dimension µm	Fractions		Eléments			
	Poids %	Poids cumulés %	Cu		Zn	
			Teneur (%)	Rép. (%)	Teneur (%)	Rép. (%)
75	18,5	18,5				
53	10,1	28,6	(0,65)	41,6	(2,19)	34,8
38	11,0	39,6				
- 38	60,4	100,0	0,60	58,4	2,70	65,2
Total	100,0		0,62	100,0	2,50	100,0

() Teneurs recalculées à partir des teneurs de l'analyse chimique de l'échantillon de la campagne 1

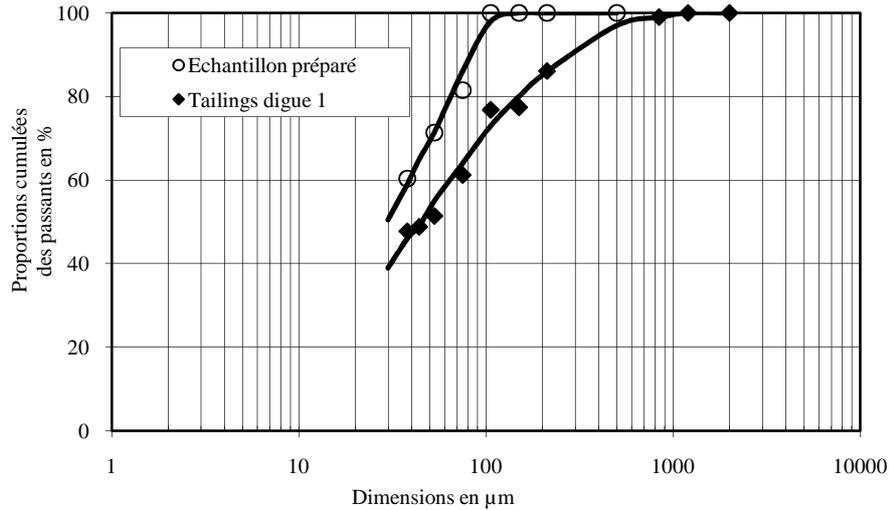


Figure 14 - Distribution granulométrique de l'échantillon préparé pour les essais de flottation comparée à celle de l'échantillon prélevé à la digue 1

5.5. Réactifs de flottation

La flottation nécessite l'utilisation de certains réactifs. Le choix de ces réactifs a été guidé par la littérature et certains essais d'orientation. Il s'agit de :

- KAX (amylxanthate de potassium) et NaIBX (isobutylxanthate de sodium) appelé aussi Aero 317, xanthates de Cytec employés comme collecteurs ;
- CuSO_4 comme activant de la sphalérite ;
- NaHS comme agent sulfurant des grains altérés ou oxydés ;
- Dowfroth 200 (polypropylène glycol methyl ether) et le senfroth G41 de la Gécamines comme agents moussants ;
- H_2SO_4 comme agent d'activation des sulfures altérés et comme régulateur de pH ;
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comme régulateur de pH.

Conformément aux essais d'orientation, la dose au départ de NaIBX a été fixée à 100 g/t et celle de CuSO_4 à 400 g/t. Pour arriver à préparer des solutions avec une concentration en NaHS connue, le sel $\text{NaHS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ utilisé était solubilisé sous forme d'une solution concentrée et c'est après l'analyse chimique que la dilution par ajout d'eau était réalisée.

5.6. Tests de flottation

Les essais de flottation ont été effectués sur les machines de laboratoire, l'une de marque Denver et l'autre Agitair model LA-500®. Lors des expérimentations, nous avons utilisé une cellule de capacité 3 litres mais lors des tests de finissage, la cellule utilisée était de 1 litre. La majorité des tests a été pratiquée sur des pulpes à 30 % en poids de solides et la vitesse de rotation du rotor réglée à 1200 tr/min sauf pour les tests d'enrichissement du concentré où aux étapes de finissage la densité de pulpe était d'environ 20 % de solides et la vitesse de rotation réglée à 1000 tr/min.

Toutes les flottations ont été réalisées avec l'eau de distribution. Le solide est pulpé pendant 10 minutes par agitation dans la cellule de flottation (rapport solide-liquide S/L = 1). La densité de pulpe et le pH sont ensuite ajustés respectivement par ajout d'eau et de lait de chaux. Les réactifs sont alors ajoutés (temps de conditionnement : 5 minutes). Dans les essais avec sulfuration, celle-ci est réalisée par réaction pendant 2 minutes avec le NaHS préalablement à l'introduction des réactifs de flottation. Lors des essais avec prétraitement à l'acide sulfurique, la pulpe était conditionnée avec ce réactif pendant 10 minutes en maintenant le pH à 6. Pendant les expérimentations, le pH était mesuré constamment à l'aide d'un pH mètre et la température était celle du milieu ambiant.

La majorité des essais a été réalisée suivant des tests cinétiques en écumant avec une raclette les différentes fractions de concentré après 2, 4, 8 et 12 minutes. Le collecteur, $\frac{3}{4}$ de la dose globale, était ajouté au début de l'essai et le $\frac{1}{4}$ restant après 8 minutes de flottation, après ajustement du volume de la pulpe avec de l'eau. La procédure expérimentale utilisée pour la majorité des essais est schématisée ci-après. Les fractions de concentré A à D et le nouveau rejet R recueillis sont séchés à l'étuve à une température de 70 à 80°C pendant 24 heures et des échantillons sont ensuite prélevés pour analyser le cuivre, le zinc, le fer et le soufre afin de déterminer les récupérations. La désulfuration est évaluée en déterminant la teneur résiduelle du soufre.

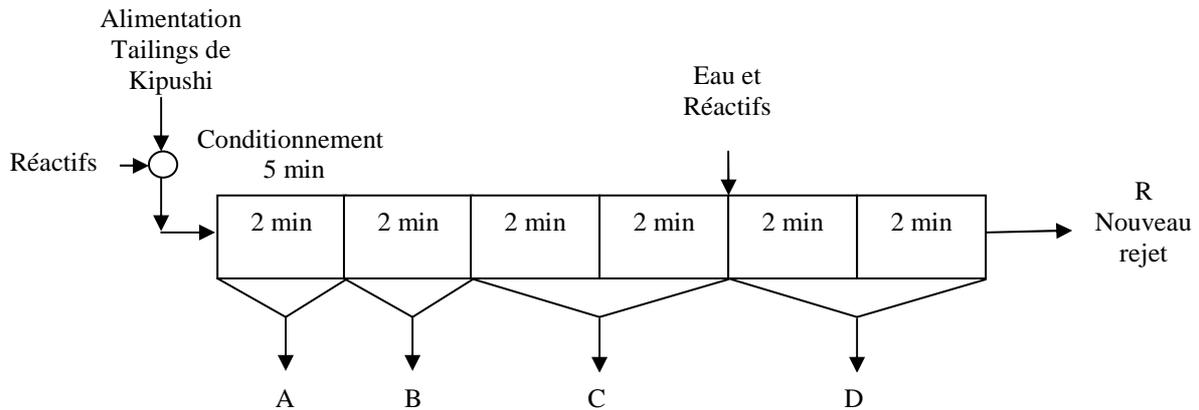


Figure 15 - Représentation schématique des procédures expérimentales pour les tests de désulfuration par flottation

5.7. Tests de caractérisation environnementale des rejets

5.7.1. Potentiel de génération des eaux acides

Différents critères sont proposés dans la littérature (par exemple SRK, 1989 ; Morin and Hutt, 1997 cités par Benzaazoua et al., 2000) pour déterminer si un rejet solide peut être ou non générateur d'acide. Le critère le plus utilisé est basé sur la détermination du potentiel net de neutralisation (NNP) ou sur le rapport entre le potentiel de neutralisation d'acide (NP) et le potentiel de production d'acide (AP). Les matériaux sont considérés non générateurs d'acide lorsque $NNP = NP - AP$ est positif et/ou lorsque le rapport NP/AP est supérieur à 1. Les potentiels de neutralisation (NP) et de production d'acide (AP) ont été déterminés par la méthode de Sobek et al. (1978) (voir point 2.3.2.). NP est mesuré par titrage du rejet minier à l'acide chlorhydrique (HCl).

Le mode opératoire est le suivant :

- prendre 2 g de d'échantillon ;
- ajouter 25 ml d'HCl 0,1N ;
- agiter pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur mécanique ;
- filtrer la solution et ensuite pipeter 10 ml de la solution claire (filtrat) ;
- doser l'acide en excès par NaOH 0,1 N ;

$$- \text{ ml HCl ayant réagi avec } \text{CO}_3^{2-} = N_a V_a - 2N_b V_b.$$

Avec N_a et V_a respectivement la concentration et le volume de HCl utilisé

N_b et V_b la concentration et le volume de NaOH utilisé.

5.7.2. Caractérisation de la mobilité des ETM en condition naturelle

La mobilité et les risques de transfert des ETM en condition naturelle ont été étudiés par les tests d'extraction simple avec une solution de CaCl_2 0,01M. Ces tests moins agressifs ont été préférés aux tests TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) recommandés par certains auteurs pour caractériser la toxicité des rejets miniers (Somot et al., 2002). Ces derniers utilisent la mobilisation des ETM par des solutions d'acide acétique à des pH acides (3-5) et cela est loin d'être réelle en conditions naturelles (Kitobo et al, 2007). La solution de CaCl_2 0,01 M reproduit la composition de la solution de sol en termes de force ionique et de pH. L'extraction au CaCl_2 permet donc de mettre en évidence la fraction fortement mobile en conditions naturelles.

Les deux types de tests tels que recommandés dans les protocoles de références AFNOR (Lebourg et al. 1996, Lebourg et al. 1998, Gupta et al. 1996, Ure, 1996 ; Blanchard, 2000) ont été utilisés :

- le premier test effectué en batch permet une évaluation rapide de cette fraction d'ETM facilement lixiviable par les eaux d'infiltration ;
- le deuxième test est un test dynamique effectué en colonne noyée qui simule les conditions des percolations naturelles.

Le protocole suivi pour le test en batch est celui proposé par Novozamski et al. (1993) et Quevauviller et al. (1996) qui recommandent d'utiliser un rapport L/S de 10 et d'agiter l'ensemble en continu pendant 2 heures à la température ambiante. Conformément aux recommandations de ces auteurs, nous avons conservé le rapport $L/S = 10$ pour réaliser les tests, mais la quantité de rejet a été modifiée pour des raisons pratiques. Un échantillon de 4 g de rejet est transféré dans un bécher de 100 ml dans lequel 40 ml de solution de CaCl_2 à 0,01 mol/l sont ajoutés. L'ensemble est agité en continu pendant 2 heures à la température ambiante (20 à 25°C). Les extraits sont analysés par absorption atomique après filtration.

Pour les tests de percolixiviation en colonne noyée un échantillon des rejets est placé dans une colonne et puis percolé en continu avec une solution de CaCl_2 à 0,01 mol/l. Pour faciliter un remplissage homogène de la colonne, l'échantillon sec a été préalablement humidifié. Il est introduit ensuite dans la colonne et légèrement tassé avec un outil plat. A chaque prélèvement, la solution ayant percolé est recueillie, son volume est mesuré, puis elle est mélangée avec les prélèvements précédents. Le pH est mesuré et un échantillon est prélevé pour l'analyse par absorption atomique.

5.8. Tests de lixiviation du concentré

5.8.1. Lixiviation chimique

Les tests de lixiviation chimique acide et acide oxydante ont été effectués en Erlenmeyer avec une agitation mécanique par baguette magnétique. La température du milieu était réglée par chauffage à l'aide d'une plaque électrique thermostatée et mesurée régulièrement avec une sonde placée sur le pHmètre. L' H_2SO_4 ou le $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ utilisé était ajouté à l'aide d'une burette graduée montée sur un statif. Le contrôle de l'avancement de la réaction était effectué par prélèvement régulier de 2 ml de solution. Le volume réactionnel est maintenu constant par ajouts d'eau distillée.

5.8.2. Lixiviation bactérienne

5.8.2.1. Bactéries utilisées et milieux de culture

Les souches bactériennes mésophiles utilisées dans ce travail étaient de deux origines, une ancienne du laboratoire Gemme de l'Université de Liège (souche MTM) et l'autre d'origine bulgare, toutes deux constituées d'un mélange principalement d'*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxydans*. Ces souches étaient a priori adaptées puisqu'elles ont été cultivées par repiquages mensuels sur des minerais sulfurés (chalcopyrite, pyrite, sphalérite). Les cultures de bactéries mésophiles étaient maintenues dans un Erlenmeyer de 250 ml pendant trois jours dans un milieu de culture (9K) formé de : 43,3 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,5 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g/l K_2HPO_4 , 0,1 g/l KCl, 0,01 g/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à pH 2, une vitesse de rotation de 120 tr/min et une température constante de 33°C. Les bactéries étaient utilisées lorsque le potentiel oxydo-réducteur atteignait des valeurs de 620 à 635 mV.

La souche bactérienne thermophile modérée *Sulfobacillus thermosulfidooxydans* utilisée est d'origine brésilienne. Elle a été adaptée par 4 inoculations successives de 5 à 6 jours (5 % en volume de l'inoculum) sur 5 g de concentré dans 100 ml de milieu de culture en réacteur cuve agitée. Afin d'obtenir des inoculums ne contenant pas de cuivre ni de zinc, deux repiquages successifs (5 à 6 jours) dans un milieu constitué de : 33,4 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,4 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,4 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,4 g/l K_2HPO_4 à pH 2, à 50°C sans ajout de concentré (Ronald, 1997). Les bactéries étaient utilisées lorsque le potentiel oxydo-réducteur atteignait des valeurs de 600 à 620 mV.

5.8.2.2. Tests de biolixiviation en Erlenmeyers

Les tests à des densités de pulpe faibles (inférieure à 4 % de solides) ont été effectués en ajoutant un poids déterminé de concentré dans un Erlenmeyer de 250 ml contenant 95 ml du milieu de culture adéquat. La pulpe était agitée en plaçant l'Erlenmeyer sur agitateur orbital dans le cas des bactéries mésophiles ou dans un bain marie avec agitation mécanique dans le cas des bactéries thermophiles. Afin d'éviter de trop grandes variations de pH durant la lixiviation bactérienne, une première lixiviation par l' H_2SO_4 est réalisée à pH constant égal à celui requis pour la lixiviation bactérienne. La pulpe était ensuite inoculée avec 5 ml d'une culture bactérienne. La température a été maintenue égale à $33 \pm 2^\circ\text{C}$ (chambre thermostatisée) pour la lixiviation en présence des bactéries mésophiles et $55 \pm 2^\circ\text{C}$ pour les bactéries thermophiles modérées. La vitesse de rotation était de 120 tr/min. Les pertes d'eau par évaporation étaient compensées par ajout d'eau distillée. Après chaque prélèvement de 2 ml de solution pour analyse, une quantité équivalente d'eau distillée était réintroduite dans le milieu réactionnel. Des contrôles stériles étaient effectués sans ajout de bactéries en ajoutant 5 ml de d'une solution de thymol dans du méthanol (2 % v/v) tous les 10 jours pour éviter un quelconque développement de bactéries.

5.8.2.3. Tests de biolixiviation en cuve agitée

Les tests à densité de pulpe plus élevée ont été menés dans des cuves agitées en verre ou en plexiglass. Pour faciliter la diffusion de l'oxygène, la pulpe était aérée constamment à un débit 0,5 l/min à l'aide d'un compresseur. L'oxygène dissous a été mesuré au moyen d'un oxymètre de laboratoire. La procédure opératoire est identique à celle des tests en Erlenmeyer.

Les réacteurs avaient une capacité de 1 litre et les essais étaient effectués avec des volumes de pulpe allant de 200 ml à 800 ml. La pulpe était maintenue en suspension par agitation mécanique (300 à 400 tr/min) comme le montrent ces photographies.

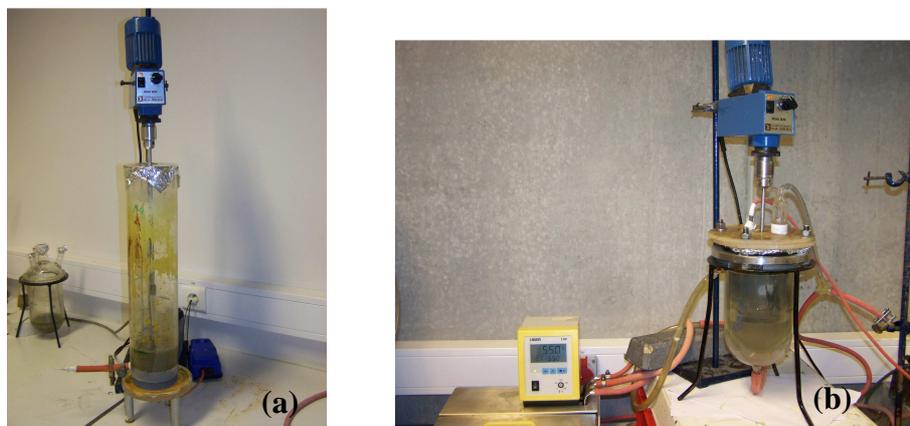


Figure 16 - Photographies des réacteurs cuves agitées utilisés pour les tests à densité de pulpe élevée (a) en plexiglass pour les mésophiles, (b) en verre pour les thermophiles

5.8.3. Méthodes analytiques

Le pH et le potentiel oxydo-réducteur étaient mesurés constamment. Les concentrations des solutions en cuivre, en zinc, en fer total et en ions K^+ étaient déterminées par spectroscopie d'absorption atomique sur les échantillons prélevés régulièrement. Le suivi des concentrations en fer total et en K^+ avait pour but de suivre les éventuelles précipitations de jarosite (Rodriguez et al., 2003 ; Deveci et al., 2004). Le Fe^{2+} en solution était analysé par titrage volumétrique avec le dichromate de potassium. A la fin de la lixiviation, le résidu est filtré, lavé et séché. Il était ensuite analysé chimiquement (cuivre, zinc, fer, plomb, argent) et parfois minéralogiquement par diffraction des rayons X et/ou microscopie optique.

5.9. Traitement des solutions de biolixiviation

5.9.1. Extraction et Strippage du cuivre et du zinc

Les essais d'extraction par solvant et de strippage ont été réalisés de manière discontinue (en batch) et semi-continue. Les opérations en discontinu ont été effectuées dans des béciers allongés avec un petit diamètre et le mélange de la phase organique et de la phase aqueuse était agité à l'aide d'un agitateur mécanique (voir les photographies à la figure 17). Pour faciliter le mélange des deux phases, la vitesse d'agitation était de 800 tr/min.

Après extraction, les phases sont séparées par décantation dans une ampoule à décanter. Un échantillon de la phase aqueuse est ensuite prélevé puis analysé. Les concentrations dans la phase organique sont déterminées par calculs.



Figure 17 - Extraction par solvant en discontinu dans un bécher

Les extractions semi-continues étaient réalisées dans un petit mixer-settler construit au laboratoire et dimensionné à partir des résultats des essais en discontinu (voir 8.2.3). Le dessin de cette unité d'extraction par solvant est inspiré des unités industrielles de Konkola Copper Mines (Zambie) visitées pendant nos recherches. Le débit d'alimentation de chaque phase (organique et aqueuse) est de 2,4 litres par heures. Le mélange passe du mixer au settler par débordement et pour permettre une bonne décantation, des chicanes sont placés sur la ligne d'écoulement. A l'extrémité du décanteur (settler), la phase organique chargée est recueillie en continu par débordement et la phase aqueuse par un orifice à la base du décanteur.



Figure 18 - Extraction par solvant semi-continue dans une unité mixer-settler de laboratoire

L'extraction du cuivre était réalisée avec le LIX 984N dissous dans du kérosène (15 % en volume). L'extraction du zinc a été réalisée avec le D2EHPA préparé sous forme d'une solution à 30 % dans l'ESCAID 100. Dans les deux cas, le strippage de la phase organique chargée était réalisé avec une solution acide à 150-180 g/l H_2SO_4 et 33 g/l de cuivre ou 60 g/l de zinc conformément à la pratique industrielle. Les extractions ont été effectuées à une température de $33 \pm 2^\circ C$ et les strippages à $40 \pm 2^\circ C$. Cette température au strippage se rapproche de la pratique industrielle puisque l'électrolyte retour cellules d'electrowinning utilisé est souvent chaud.

5.9.2. Précipitation du fer ferrique

Préalablement à l'extraction du Zn, la précipitation du fer ferrique était réalisée dans un bécher de 1000 ml par ajout d'une solution de NaOH en maintenant le pH constant à 3. La réaction a été réalisée à une température de $30^\circ C$ avec une agitation constante (200 tr/min) à l'aide d'un agitateur mécanique.

CHAPITRE 6

DESULFURATION ENVIRONNEMENTALE DES TAILINGS DE KIPUSHI ET FLOTTATION DIFFERENTIELLE DU CONCENTRE SULFURE

6.1. Désulfuration environnementale des tailings

La désulfuration environnementale est un mode de dépollution des tailings qui consiste à flotter globalement tous les sulfures. Cette flottation a été testée sur les tailings de Kipushi pour atteindre le premier objectif de ce travail, c'est-à-dire la réduction de la teneur en soufre et en ETM.

L'influence du pH, de l'activation des grains par sulfuration superficielle ou par prétraitement à pH acide et de la granulométrie a été étudiée. Les résultats obtenus ainsi que les discussions sont présentés dans ce chapitre. Les récupérations du cuivre et du zinc sont données en fonction de ces paramètres de flottation. La désulfuration est évaluée en déterminant la teneur résiduelle du soufre.

6.1.1. Influence du pH sur la flottation des sulfures

Les résultats des essais concernant l'influence du pH sur la flottabilité des sulfures sont repris dans le tableau 15 et sur les courbes correspondantes représentées dans la figure 19. Benzaazoua et Kongolo (2003) ont montré que les résidus sulfurés contenant principalement de la pyrite flottent bien à un pH neutre ou légèrement acide (pH 6) et à pH 10 lorsqu'on utilise des collecteurs sulfhydryles à longues chaînes hydrocarbonées. Des essais ont été menés à ces pH en utilisant le NaIBX respectivement comme collecteur et le Dowfroth 200 comme moussant.

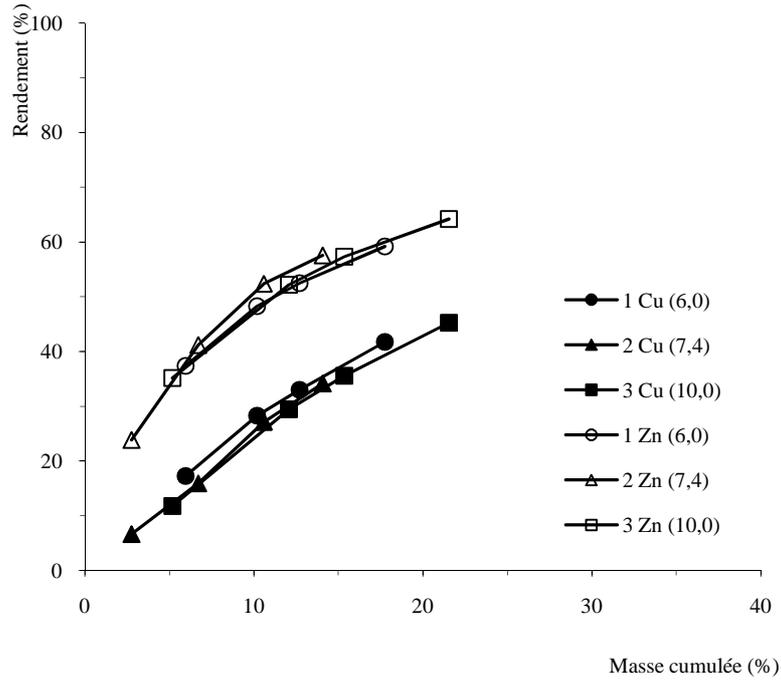
Il ressort des résultats de ces tests que l'influence du pH sur la flottation globale de tous les sulfures est très faible dans l'intervalle étudié (pH 6 à 10). Comme on peut le voir par les allures des courbes de la figure 19 donnant les rendements et les teneurs cumulées en fonction du poids flotté de concentré, les rendements de récupération du cuivre et du zinc ainsi que leurs teneurs cumulées ont varié presque de la même manière.

Tableau 15 - Résultats concernant l'étude de l'influence du pH sur la désulfuration des tailings de Kipushi

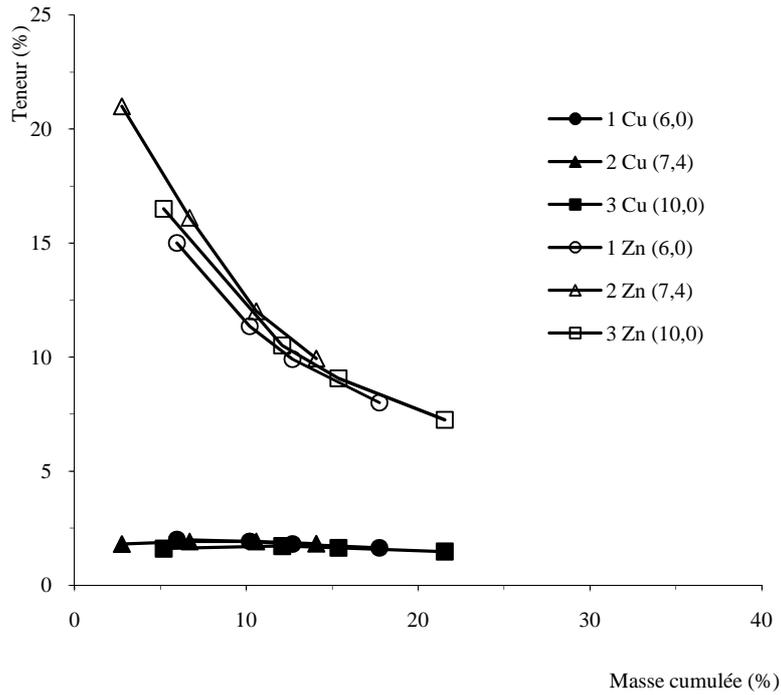
Essai 1											
Fraction	Temps Flottation (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Conditions opératoires (Campagne 1 $d_{80} = 75\mu\text{m}$)				
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	Mode d'activation des grains	CuSO ₄ (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)
A	2	5,97	2,00	17,3	15,00	37,4	6	Aucun	400	75	15
B	2	4,22	1,80	11,0	6,20	10,9					
A+B	4	10,20	1,92	28,3	11,35	48,3					
C	4	2,50	1,30	4,7	4,00	4,2					
A+B+C	8	12,70	1,80	33,0	9,90	52,5					
D	4	5,05	1,20	8,8	3,20	6,7				25	5
A+B+C+D	12	17,75	1,63	41,8	8,00	59,2					
R		82,25	0,49	58,2	1,19	40,8					
Aliment.		100,00	0,69	100,0	2,40	100,0			400	100	20

Essai 2											
Fractions	Temps flottation (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Conditions opératoires (Campagne 1 $d_{80} = 75\mu\text{m}$)				
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	Mode d'activation des grains	CuSO ₄ (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)
A	2	2,76	1,80	6,7	21,00	23,9	7,4	Aucun	400	75	15
B	2	3,45	2,00	9,3	12,20	17,3					
A+B	4	6,71	1,91	16,0	16,11	41,2					
C	4	4,38	1,90	11,2	6,20	11,2					
A+B+C	8	10,59	1,91	27,2	12,01	52,4					
D	4	3,49	1,50	7,0	3,60	5,2				25	5
A+B+C+D	12	14,08	1,81	34,2	9,93	57,6					
R		85,92	0,57	65,8	1,20	42,4					
Aliment.		100,00	0,74	100,0	2,43	100,0			400	100	20

Essai 3											
Fraction	Temps Flottation (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Conditions opératoires (Campagne 1 $d_{80} = 75\mu\text{m}$)				
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	Mode d'activation des grains	CuSO ₄ (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)
A	2	5,19	1,60	11,8	16,50	35,2	10	Aucun	400	75	15
B	2	6,89	1,80	17,7	6,00	17,0					
A+B	4	12,08	1,71	29,5	10,51	52,2					
C	4	3,28	1,30	6,0	3,80	5,1					
A+B+C	8	15,36	1,63	35,5	9,07	57,3					
D	4	6,18	1,10	9,7	2,70	6,9				25	5
A+B+C+D	12	21,54	1,47	45,2	7,25	64,2					
R		78,46	0,49	54,8	1,11	35,8					
Aliment.		100,00	0,70	100,0	2,43	100,0			400	100	20



(a)



(b)

Avec

1Cu(6,0) : numéro essai/élément/pH

Figure 19 - Influence du pH sur la flottation du cuivre et du zinc des tailings de Kipushi, rendements (a) et teneurs (b) en fonction de la masse cumulée de concentré

Une légère amélioration de la flottabilité des minéraux de cuivre est observée à pH 6 où il est constaté que les teneurs en cuivre des concentrés sont légèrement bonnes et que les rendements évoluent légèrement à des valeurs supérieures. Mais dans l'ensemble, les rendements de récupération sont beaucoup plus influencés par le poids flotté et l'augmentation de ce dernier s'accompagne d'un entraînement des minéraux de la gangue qui dilue le concentré final. Ces différences sur le poids flotté peuvent être liées aux manipulations de l'opérateur mais également à une faible influence du pH en admettant que toutes les flottations ont été arrêtées après 12 minutes quand la mousse n'était plus minéralisée.

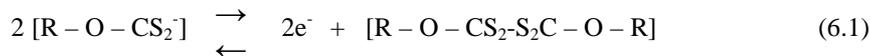
Les récupérations obtenues d'environ 60 % pour le zinc et d'environ 45 % pour le cuivre sont faibles comparées à celles qu'on observe habituellement à la flottation des sulfures avec les collecteurs sulfhydryles. Les faibles récupérations sont probablement dues à l'oxydation superficielle des grains sulfurés et/ou à la présence de complexes cyano-métalliques formés lors de la concentration par flottation ayant donné les tailings étudiés mais également à la finesse des grains.

Les minéraux sulfurés altérés et couverts à leurs surfaces de minéraux oxydés ou carbonatés flotteraient difficilement avec les xanthates. Pour les minéraux légèrement altérés, le broyage effectué lors du prétraitement de l'échantillon alimenté devrait par attrition permettre leur activation et améliorer leur flottabilité mais malheureusement ce broyage n'a été réalisé que sur 39 % de la matière (voir tableau 13, particules de dimension + 75 μm) et non sur l'ensemble. La présence de certains minéraux oxydés et/ou carbonatés autour des grains composés des minéraux sulfurés a été observée lors des analyses minéralogiques. C'est le cas notamment du grain de covelline couvert de malachite sur la figure 12 (d) et de certains grains de pyrite ou marcassite couverts de goethite. La probabilité que ces oxydes ou carbonates se soient formés par l'altération des sulfures présents lors de leur stockage en surface au contact de l'air et de l'eau est très grande puisque beaucoup de signes sur le terrain le confirment comme l'exemple de la formation constante de gypse qui blanchit les particules des tailings pendant la saison sèche (voir figure 6). La moindre flottabilité des minéraux de cuivre confirmerait que l'altération est plus prononcée pour les minéraux cuprifères.

Dans ses travaux sur l'influence des ions cyanures sur la flottation de la pyrite, Wet (1997) a démontré que l'état de la surface des sulfures est fortement dénaturé de façon

presqu'irréversible lorsque le rejet minier est passé par un procédé de cyanuration. Les ions CN^- forment des complexes cyano-métalliques qui inhibent l'adsorption des xanthates à la surface des minéraux (Wang et Ferssberg, 1996 ; Makunga, 2005). Dans le cas particulier de la pyrite, il y a également aux pH supérieurs à 6,5 formation ou précipitation de ferrocyanure ferrique $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3(s)}$ à la surface du minéral qui annule les sites positifs de la surface et par conséquent, le potentiel zêta devient négatif et les anions xanthates sont alors repoussés. Les tailings de Kipushi résultent d'un traitement qui a utilisé le NaCN dans le circuit de flottation du cuivre pour déprimer la sphalérite et la pyrite, ce qui pourrait expliquer la faible récupération du cuivre et du zinc.

L'augmentation du poids flotté et du rendement de récupération du cuivre à pH 6 peut se justifier par l'action de l'acide sur les couches d'altération qui tend à les dégrader et favoriser ainsi le nettoyage chimique de la surface des sulfures. Tandis qu'à pH 10, on pourrait l'expliquer par la théorie de la stabilité de la collection. En effet, les xanthates sont stables dans l'intervalle de pH de 8 à 13 et le dixanthogène qui se forme par oxydation d'ions xanthates (équation 6.1) est stable dans l'intervalle de 1 à 11 (Bouchard, 2001).



La pyrite et la chalcopirite flottent très bien en présence des xanthates à des pH inférieurs à 8 puisque leurs surfaces peuvent servir de catalyseur pour l'oxydation d'ion xanthate en dixanthogène. Ceci n'est pas le cas de la covelline qui recouvre la sphalérite après activation par les ions Cu^{2+} . La flottation de la covelline et/ou de la sphalérite activée s'expliquent par un mécanisme de chimisorption de xanthate et donc de collection moins stable à pH faible. Toutes ces raisons peuvent expliquer l'augmentation du poids de concentré et par conséquent une récupération plus grande du zinc et une légère amélioration de la récupération du cuivre à pH 10.

La finesse des grains peut être aussi évoquée pour expliquer cette mauvaise récupération. Dans un processus d'altération des sulfures, les fines particules s'oxydent rapidement car elles présentent une surface plus grande au contact avec les agents atmosphériques. Nous avons constaté lors de nos analyses granulochimiques que les fractions de moins 38 μm présentent de faibles teneurs en soufre et contiennent 40 % de cuivre total et 50 % de zinc total (tableau 13).

Si les faibles récupérations sont dues à une oxydation superficielle des grains et à une désactivation par formation en surface des complexes cyano-métalliques, de meilleurs résultats pourraient être obtenus après sulfuration, attrition ou prétraitement à pH acide. Ces modes d'activations sont testés dans la suite des essais de flottation et le pH de travail qui a été retenu est celui de 10 pour favoriser la collection des xanthates sur tous les minéraux sulfurés présents.

6.1.2. Influence de l'activation des grains sur la flottation des sulfures

6.1.2.1. Activation par sulfuration superficielle

En admettant l'hypothèse de l'altération des minéraux sulfurés des tailings de Kipushi, un autre test de flottation a été mené en ajoutant au préalable le NaHS à une dose totale de 150 g/t pour la sulfuration superficielle des minéraux désactivés. Les résultats de cette flottation sont donnés au tableau 16 (essai 4).

Pour tenir compte de la dualité possible entre l'activation et la dépression des sulfures par l'ion S^{2-} apporté dans la pulpe (les ions S^{2-} de la solution tendent à déplacer les ions xanthates de la surface des minéraux à pH élevé), d'autres flottations ont été réalisées en deux étapes successives :

- A la première étape, on flotte les sulfures non altérées sans ajout de NaHS comme à l'essai 3
- ensuite à la seconde, après sulfuration du rejet de la première étape, on flotte les minéraux altérés.

Trois essais ont été ainsi réalisés avec de doses différentes de NaHS (100, 200 et 400 g/t) et les résultats sont donnés dans le même tableau 16 (essais 5 à 7). Pour voir l'influence de la sulfuration dès le début de la flottation ou de la sulfuration après flottation des sulfures non altérés sur la flottation du cuivre et du zinc, nous avons porté sur le même graphique (figure 20) les résultats obtenus (rendements cumulés et teneurs cumulées) aux essais 4 à 7 et ceux de l'essai 3 effectué au même pH sans sulfuration en fonction de la masse cumulée de concentré.

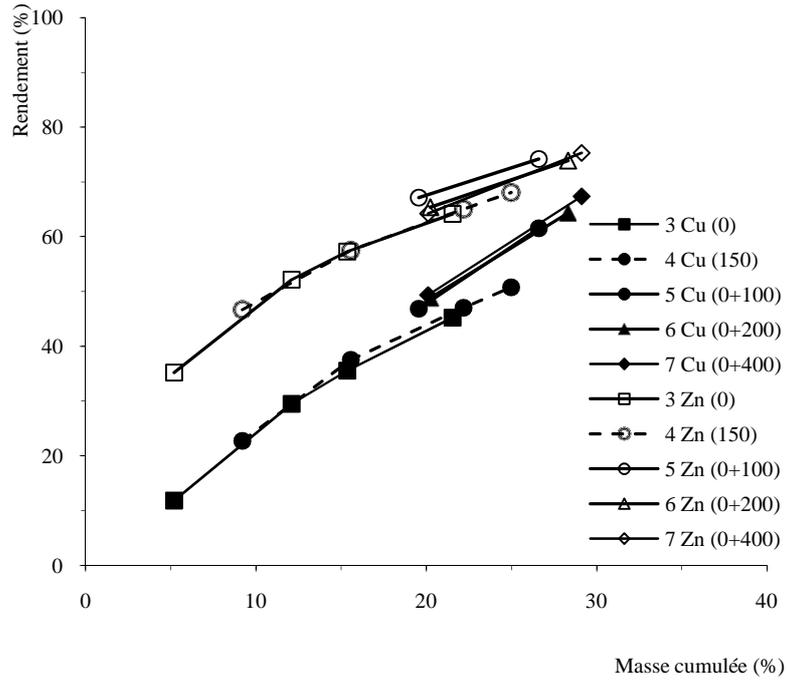
Tableau 16 - Résultats concernant l'étude de l'influence de la sulfuration sur la flottation du cuivre et du zinc des tailings de Kipushi

Essai 4											
Fractions	Temps flottation (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Conditions opératoires (Campagne 1 $d_{80} = 75\mu\text{m}$)				
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	NaHS (g/t)	CuSO ₄ (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)
A	2	9,19	1,81	22,8	12,50	46,7	10	100	400	75	15
B	2	6,37	1,61	14,5	4,20	10,9					
A+B	4	15,56	1,75	37,3	9,10	57,6					
C	4	6,63	1,05	9,8	2,80	7,5					
A+B+C	8	22,19	1,55	47,1	7,22	65,1					
D	4	2,78	0,98	3,7	2,60	2,9					
A+B+C+D	12	24,98	1,49	50,8	6,70	68,0					
R		75,02	0,48	49,2	1,05	32,0					
Aliment.		100,00	0,73	100,0	2,46	100,0		150	400	100	20

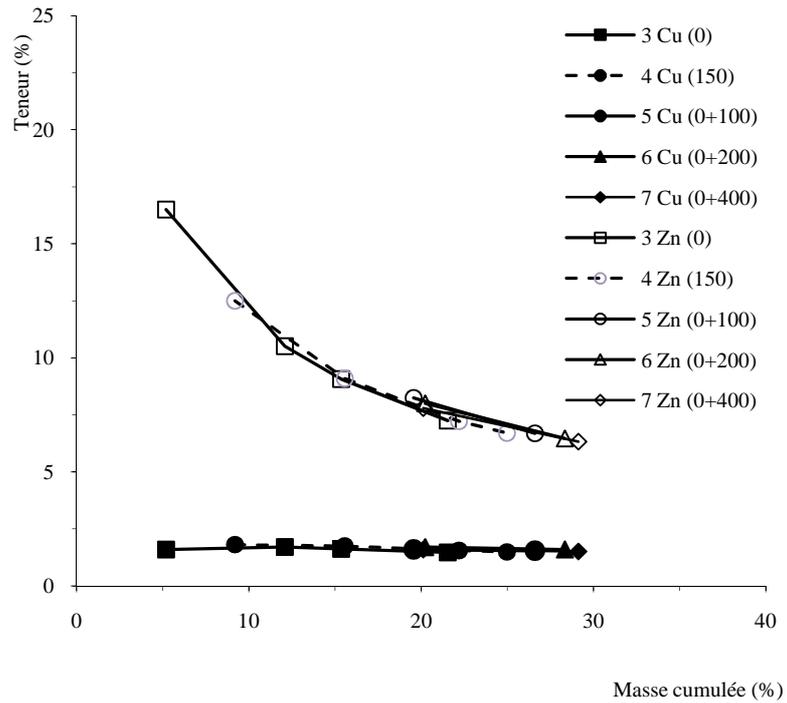
Essai 5											
Fraction	Temps Flottation (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Conditions opératoires (Campagne 1 $d_{80} = 75\mu\text{m}$)				
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	NaHS (g/t)	CuSO ₄ (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)
A	12	19,56	1,60	46,9	8,24	67,2	10		400	100	20
B	4	7,04	1,39	14,6	2,40	7,0					
A+B	16	26,60	1,54	61,5	6,69	74,2					
R		73,40	0,35	38,5	0,85	25,8					
Aliment.		100,00	0,67	100,0	2,40	100,0		100	400	150	25

Essai 6											
Fraction	Temps Flottation (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Conditions opératoires (Campagne 1 $d_{80} = 75\mu\text{m}$)				
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	NaHS (g/t)	CuSO ₄ (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)
A	12	20,23	1,70	48,9	8,00	65,4	10		400	100	20
B	4	8,10	1,35	15,5	2,60	8,5					
A+B	16	28,33	1,60	64,4	6,46	73,9					
R		71,67	0,35	35,6	0,90	26,1					
Aliment.		100,00	0,70	100,0	2,47	100,0		200	400	150	25

Essai 7											
Fraction	Temps Flottation (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Conditions opératoires (Campagne 1 $d_{80} = 75\mu\text{m}$)				
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	NaHS (g/t)	CuSO ₄ (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)
A	12	20,11	1,60	49,4	7,80	64,3	10		400	100	20
B	4	9,00	1,30	18,0	3,00	11,0					
A+B	16	29,11	1,51	67,4	6,32	75,3					
R		70,89	0,30	35,6	0,85	24,7					
Aliment.		100,00	0,65	100,0	2,44	100,0		400	400	150	25



(a)



(b)

Avec

4Cu(150) : numéro essai/élément/dose NaHS

5Cu(0+100) : numéro essai/élément/dose de NaHS ajoutée après flottation sans NaHS

Figure 20 - Influence de la sulfuration des grains sur la flottation du cuivre et du zinc des tailings de Kipushi, rendements (a) et teneurs (b) en fonction de la masse cumulée de concentré

En comparant les essais 3 et 4 réalisés dans les mêmes conditions avec la seule différence qu'à l'essai 4 l'alimentation a subi au préalable une sulfuration par ajout en pulpe de NaHS, on constate que les résultats ne sont pas différents. Les rendements et les teneurs cumuléees varient de la même manière avec le poids flotté. Il y a juste une légère augmentation du poids flotté à l'essai 4 qui a fait passer le rendement de récupération du cuivre de 45 à 50 % et celui du zinc de 64 à 68 %. Comme aux essais précédents, cette augmentation du poids de concentré s'accompagne de la diminution des teneurs cumuléees en métaux comme on peut le voir sur la figure 20 (b).

La première flottation effectuée aux essais 5 à 7 avant d'ajouter le NaHS dans la pulpe est identique à l'essai 3. La comparaison des résultats de cette première flottation (voir tableau 16 essais 5 à 7, les résultats liés à la fraction A ou sur la figure 20, les points de départ des courbes à deux points) avec ceux de l'essai 3 (sur la figure 20, le point donnant le rendement maximum) montre que ce dernier essai est reproductible. Le poids flotté est de 20 à 21 % de l'alimentation et les récupérations du cuivre et du zinc sont respectivement égales à 47 ± 2 % et $65,5 \pm 1,5$ %.

L'ajout de NaHS aux essais 5 à 7 après cette première étape favorise la flottation d'une autre quantité de matière, 7 à 9 % de l'alimentation comme l'indiquent les résultats au tableau 16. Cette deuxième flottation permet d'augmenter la récupération globale du cuivre qui atteint 61 à 67 % et celle du zinc qui monte à 74–75 %. Ces résultats s'expliqueraient par l'influence de l'ajout de NaHS sur l'activation des minéraux de cuivre et de zinc oxydés et/ou sulfurés altérés qui n'arrivent pas à flotter avec les xanthates sans ajout d'agent sulfurant. L'activation par le NaHS et l'augmentation résultante de la récupération globale en métaux est plus sensible pour le cuivre que pour le zinc et même en comparant les teneurs cumuléees, celles du cuivre sont restées autour de 1,5 % alors que celles du zinc ont légèrement baissées. Ceci confirmerait l'hypothèse de l'altération prononcée des minéraux de cuivre dans les tailings de Kipushi.

Comme l'indiquent les courbes de rendement et teneur cumuléees de ces mêmes essais (figure 20), l'augmentation de la dose de NaHS ne changent pas tellement les résultats de la flottation. La dose de 100 g/t de NaHS (essai 5) est suffisante pour la récupération de cette partie du cuivre et du zinc qui est activée par sulfuration superficielle.

6.1.2.2. Activation par prétraitement à pH acide

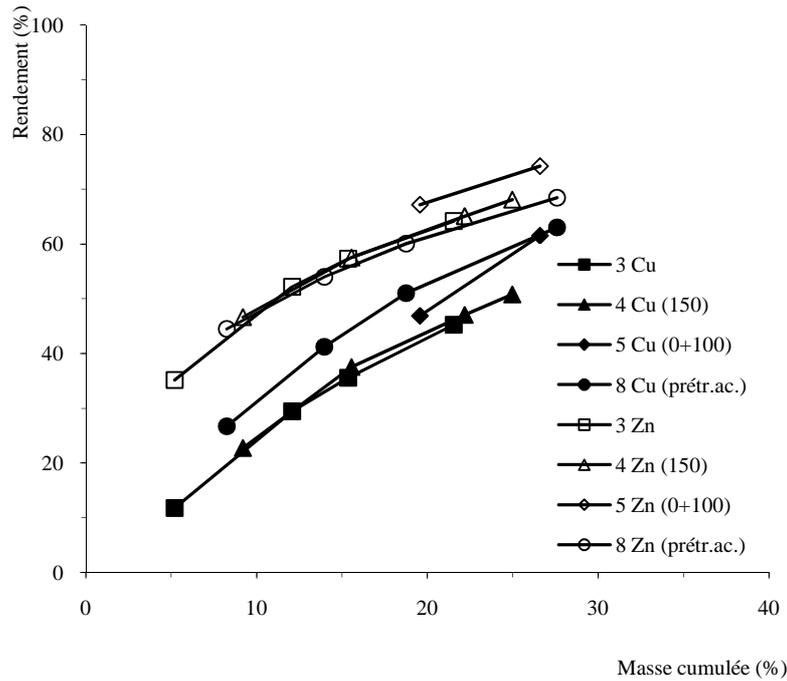
L'activation acide est parfois recommandée dans le cas où la dépression des sulfures est due à la formation des complexes stables comme dans le cas de la pyrite du ferrocyanure ferrique $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3(s)}$. Ces complexes étant stables aux pH supérieurs à 6,5, les rejets ont été traités en pulpe avec de l'acide sulfurique à pH 6 pendant 10 minutes. La pulpe a été ensuite ramenée à la valeur du pH de flottation (pH 10).

Les résultats de l'influence du prétraitement acide à pH 6 sur la flottation des sulfures sont repris dans le tableau 17. Pour voir l'influence de l'activation par ce prétraitement acide, nous avons comparé les résultats obtenus à l'essai 8 avec ceux de l'essai 3 en reportant sur la figure 21 la variation des rendements cumulés et des teneurs en cuivre et en zinc en fonction de la masse cumulée de concentré. Sur le même graphique, nous avons également représenté les rendements et teneurs obtenus aux essais 4 et 5 pour pouvoir comparer les deux modes d'activation utilisés lors des tests de flottation.

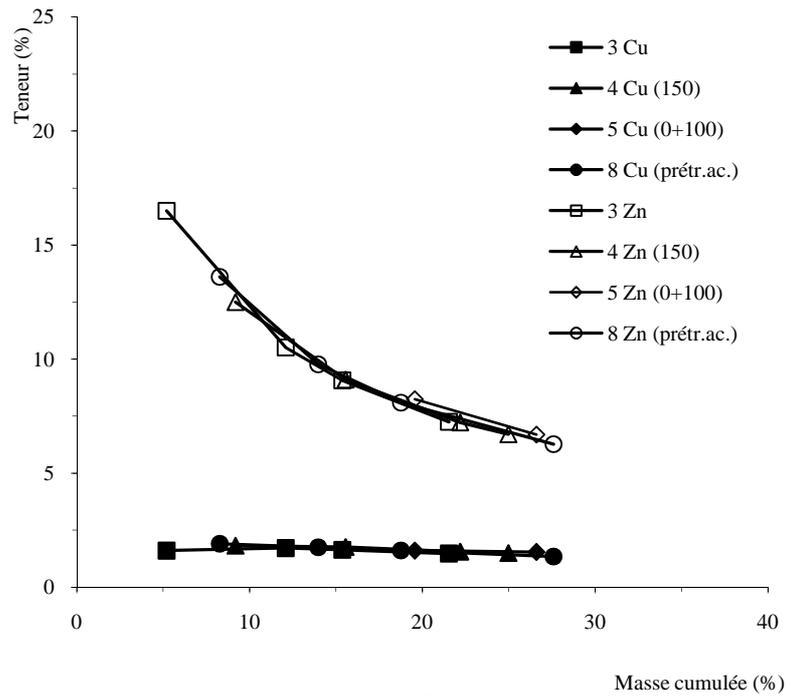
Tableau 17 - Résultats concernant l'étude de l'influence du prétraitement acide sur la désulfuration des tailings de Kipushi

Essai 8											
Fractions	Temps flottation (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Conditions opératoires (Campagne 1 $d_{50} = 75\mu\text{m}$)				
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	Temps de prétraitement à pH 6	CuSO_4 (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)
A	2	8,26	1,90	26,7	13,60	44,5	10	10	400	75	15
B	2	5,69	1,50	14,5	4,20	9,5					
A+B	4	13,96	1,74	41,2	9,76	54,0					
C	4	4,80	1,20	9,8	3,20	6,1					
A+B+C	8	18,76	1,60	51,0	8,08	60,1					
D	4	8,83	0,80	12,0	2,40	8,4				25	5
A+B+C+D	12	27,59	1,34	63,0	6,26	68,5					
R		72,41	0,30	37,0	1,10	31,5					
Aliment.		100,00	0,59	100,0	2,52	100,0			400	100	20

Il ressort des résultats présentés sur la figure 21 que sauf pour le cuivre où le rendement de récupération à l'essai 8 a évolué à des valeurs supérieures, celui du zinc ainsi que les teneurs cumulées en cuivre et en zinc ont varié de la même manière avec ceux de l'essai 3 effectué sans aucune activation préalable. Comme pour les essais de flottation avec sulfuration, le prétraitement à pH acide favorise la flottation d'un poids de matière plus grand. Le rendement de récupération du cuivre à l'essai 8 a évoluée à des valeurs supérieures puisque le bilan de la flottation ferme avec une teneur faible en cuivre dans le rejet.



(a)



(b)

Avec

4Cu(150) : numéro essai/élément/dose NaHS directement au début

5Cu(0+100) : numéro essai/élément/dose NaHS ajoutée après flottation sans NaHS

8Cu(prétr.ac)) : numéro essai/élément/prétraitement acide

Figure 21- Influence de l'activation par prétraitement acide sur la flottation du cuivre et du zinc des tailings de Kipushi, rendements (a) et teneurs (b) en fonction de la masse cumulée de concentré

Comparé à l'essai 3, le prétraitement acide de l'essai 8 augmente le poids flotté de 7 % par rapport à l'alimentation comme à l'essai 5 et ceci s'est accompagné d'une augmentation du rendement globale de récupération des métaux. La récupération du cuivre passe de 45 à 63 % et celle du zinc passe de 64 à 68 %. Le prétraitement acide a donc une influence sur l'activation des sulfures désactivés par l'oxydation superficielle ou la précipitation des complexes cyano-métalliques. L'action de l'acide dissout les oxydes et détruit les complexes cyanurés qui désactivent ces minéraux. Cependant la consommation d'acide est importante car la gangue contient de la calcite et de la dolomite. Elle dépend du pH et du temps de conditionnement (figure 22). Cette consommation est d'environ 2200 g/t pour un prétraitement d'une durée de 30 minutes à pH 6. La figure 22 reprend également les analyses des ions métalliques passés en solution lors de ce traitement et qui confirment l'activation par dissolution superficielle des couches d'altération. Ces quantités dissoutes sont faibles par rapport au contenu total de l'alimentation.

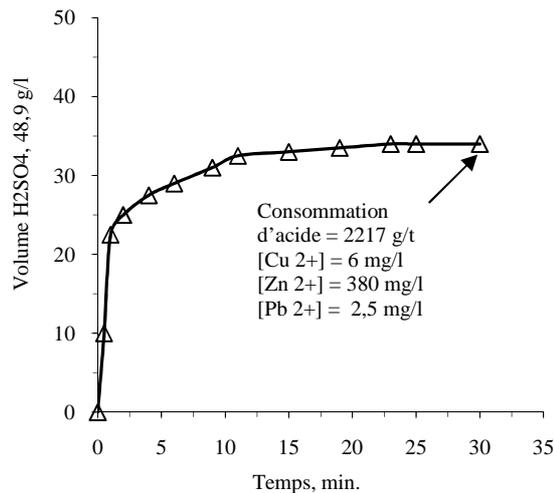


Figure 22 - Consommation d'acide lors du prétraitement des rejets à pH acide

6.1.2.3. Comparaison entre la sulfuration et le prétraitement acide

Les deux modes d'activation des sulfures désactivés améliorent les récupérations du cuivre et du zinc en augmentant le poids flotté d'au moins 7 % par rapport à l'alimentation comparé au poids de matière flottée sans activation préalable (essai 3). Dans le cas du zinc, les résultats sont légèrement meilleurs quand on fait la sulfuration (l'essai 5) que quand on fait le prétraitement à pH acide comme on peut le voir à la figure 21 (a) en comparant les rendements cumulés obtenus aux essais 5 et 8. Aux deux essais, le poids flotté est presque le

même mais le rendement de récupération du zinc est plus élevé à l'essai 5. Dans le cas du cuivre, c'est le contraire. Les différences ne sont pas tellement grandes qu'on peut considérer que les résultats sont proches à quelques pourcentages près.

D'une manière générale, l'activation par sulfuration ou par prétraitement acide favorise la flottation des minéraux de cuivre et de zinc oxydés et/ou sulfurés altérés mais provoque également un effet de dilution du concentré par l'entraînement des minéraux de la gangue.

Quoique la dose de 100 g/t de sulfhydrate de sodium n'est pas très grande comparée à la consommation d'acide d'environ 2 kg/t observée lors du prétraitement acide, ce dernier mode d'activation semble être le plus facile à appliquer au Katanga. L'acide sulfurique est un produit de fabrication local et qui coûte environ 200 USD/tonne, tandis que le sulfhydrate de sodium est un produit importé. Le produit bon marché de la Chine a une valeur FOB de 300 USD/tonne et une valeur CIF à Lubumbashi de 800 USD/tonne. De plus, la flottation avec prétraitement dure moins de temps que celle qui est réalisée en deux étapes successives avec sulfuration par ajout de NaHS.

Quel que soit le mode d'activation des minéraux désactivés utilisé, la récupération du cuivre n'a pas dépassé 68 % et celle de zinc 75 %. Ce constat a suscité des questions sur la nature ou les caractéristiques chimiques des ETM non flottés. Des sections polies des rejets de la flottation ont été confectionnées en vue d'une étude minéralogique. Les photographies de la figure 23 montrent les minéraux des rejets de Kipushi qui n'ont pas été flottés. Il ressort de ces photographies que la majorité des sulfures a été éliminée et seuls quelques grains, ceux qui semblent être liés aux minéraux de la gangue, persistent. Aucun grain libre formé de minéraux sulfurés n'est resté dans le rejet final.

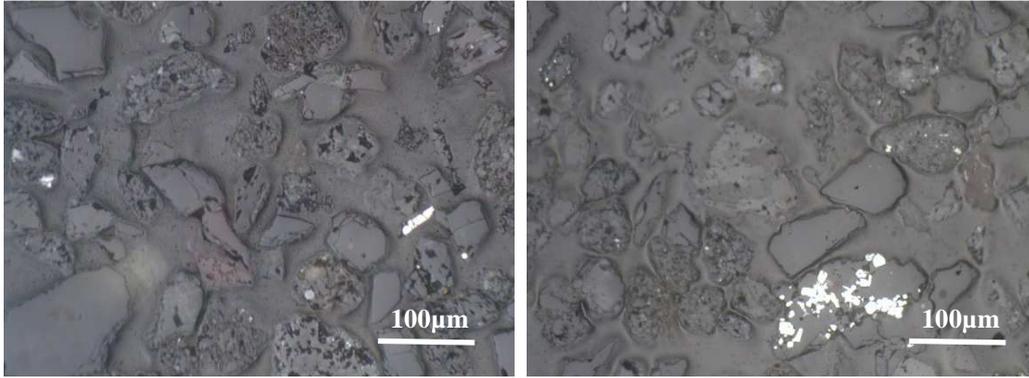


Figure 23 - Photographies prises au microscope polarisant à lumière réfléchie des minéraux du nouveau rejet après dépollution par flottation bulk

Seuls des grains mixtes sont observés et sur la photographie de droite les minéraux sulfurés résiduels sont bloqués dans des associations avec la gangue n’offrant pas une surface de collection suffisante pour être entraîné dans la mousse lors du processus de traitement. De telles particules avec une minéralisation disséminée (exemple du grain mixte chalcopyrrite-minéraux de la gangue) exigeraient un broyage très fin pour libérer les minéraux visés.

6.1.3. Influence de la granulométrie des grains sur la flottation des sulfures

Tous les tests précédents ont été menés sur un échantillon de la campagne 1 présentant un $d_{80} = 75 \mu\text{m}$. Pour augmenter la libération des sulfures et limiter leur entraînement dans des associations avec la gangue comme celles observées à la figure 23, d’autres échantillons de la campagne 2 ont été préparés suivant le schéma de la figure 13. La fraction de dimensions supérieures à $75 \mu\text{m}$ a été broyée de manière à préparer deux échantillons caractérisés l’un avec un $d_{90} = 75 \mu\text{m}$ et l’autre avec un $d_{98} = 75 \mu\text{m}$. La réduction granulométrique de l’ensemble des grains n’est pas envisageable puisque les tailings de Kipushi sont déjà fins.

Deux flottations ont été menées ensuite dans les mêmes conditions qu’à l’essai 8 c’est-à-dire à un pH de 10 après activation par prétraitement acide. Les résultats obtenus sont repris dans le tableau 18 et les courbes de rendements et teneurs cumulées obtenus en fonction du poids flotté sont représentées sur la figure 24.

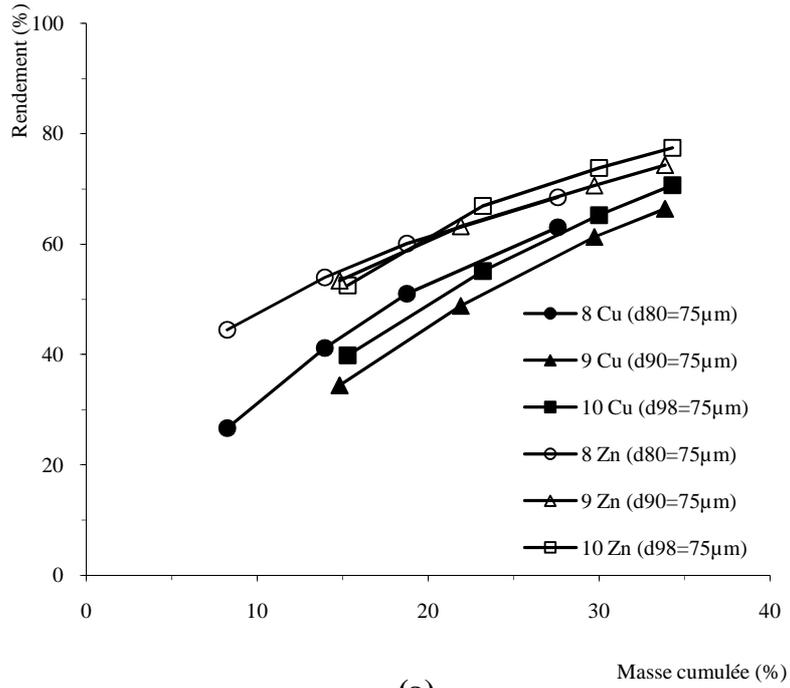
Tableau 18 - Résultats concernant l'étude de l'influence de la granulométrie sur la désulfuration des tailings de Kipushi

Essai 9											
Fraction	Temps Flottation (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Conditions opératoires (Campagne 2 $d_{90} = 75\mu\text{m}$)				
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	Temps de prétraitement à pH6 (min)	CuSO ₄ (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)
A	2	14,82	1,60	34,4	8,80	53,3	10	10	400	75	15
B	2	7,08	1,40	14,4	3,40	9,9					
A+B	4	21,91	1,54	48,8	7,05	63,2					
C	4	7,82	1,10	12,5	2,30	7,36					
A+B+C	8	29,73	1,42	61,3	5,80	70,6					
D	4	4,13	0,85	5,1	2,20	3,7				25	5
A+B+C+D	12	33,86	1,35	66,4	5,36	74,3					
R		66,14	0,35	33,6	0,95	25,7					
Aliment.		100,00	0,69	100,0	2,44	100,0			400	100	20

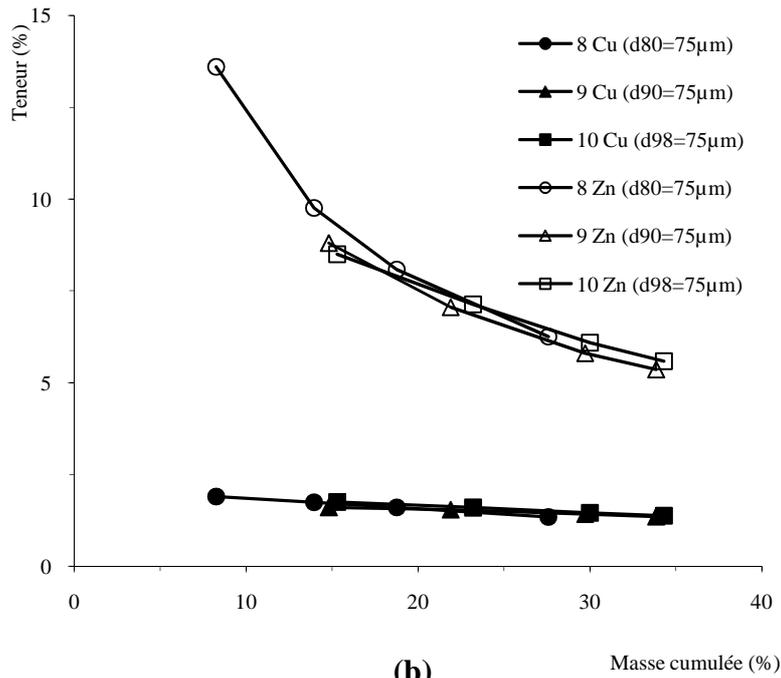
Essai 10											
Fraction	Temps Flottation (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Conditions opératoires (Campagne 2 $d_{98} = 75\mu\text{m}$)				
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	Temps de prétraitement à pH6 (min)	CuSO ₄ (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)
A	2	15,30	1,75	39,8	8,50	52,5	10	10	400	75	15
B	2	7,90	1,30	15,3	4,50	14,4					
A+B	4	23,20	1,60	55,1	7,14	66,9					
C	4	6,80	1,00	10,1	2,50	6,9					
A+B+C	8	30,00	1,46	65,2	6,09	73,8					
D	4	4,30	0,85	5,5	2,10	3,6				25	5
A+B+C+D	12	34,30	1,38	70,7	5,59	77,4					
R		65,70	0,30	29,3	0,85	22,6					
Aliment.		100,00	0,67	100,0	2,47	100,00			400	100	20

Les résultats repris au tableau 18 et sur la figure 24 ne montrent pas une grande différence entre l'essai 9 ($d_{80} = 75\mu\text{m}$) et l'essai 10 ($d_{90} = 75\mu\text{m}$) concernant les poids flottés et la variation des teneurs cumulées. On observe une légère amélioration du rendement de récupération du cuivre à l'essai 10 mais pour le zinc, le rendement varie de la même manière.

Pour comparer les résultats de l'essai 8 de la campagne 1 avec ceux des essais 9 et 10 de la campagne 2, il faut admettre que les échantillons des deux campagnes sont semblables. Cette hypothèse est probable puisque ces deux échantillons ont été prélevés de la même manière à la digue 1, les analyses chimiques sont proches et le prétraitement avant la flottation est identique. Cette comparaison des résultats indiquerait que la réduction granulométrique de la fraction supérieure à $75\mu\text{m}$ favorise la récupération du cuivre et du zinc. Elle conduit à la flottation de plus de matière alimentée à la flottation. Le poids de la matière flottée a augmenté de 28 % (essai 8) à 34 % (essais 9 et 10).



(a)



(b)

Figure 24 - Influence de la granulométrie sur la flottation du cuivre et du zinc des tailings de Kipushi, rendements (a) et teneurs (b) en fonction de la masse cumulée de concentré

Comme l'indique le tableau 19, la récupération du cuivre est passée de 63 à 70 % en broyant presque la totalité de la fraction $+ 75 \mu\text{m}$ et celle de zinc est passée de 68 à 77 %. Cette augmentation du poids de concentré est évidente puisque la libération qui a augmenté favorise la flottation des fins grains sulfurés bloqués dans la gangue. Mais, le broyage augmente aussi la quantité de fines particules de cette gangue et ceci par entraînement de ces dernières dilue le concentré final comme l'indique la figure 24 (b).

Tableau 19 – Récupération du cuivre et du zinc en fonction de la granulométrie de l'alimentation

Caractéristiques granulométriques	Récupération Cu (%)	Récupération Zn (%)
$d_{80} = 75\mu\text{m}$	63,0	68,5
$d_{90} = 75\mu\text{m}$	66,4	74,3
$d_{98} = 75\mu\text{m}$	70,7	77,4

Les résultats des essais 9 et 10 démontrent que le rendement de récupération des métaux sous forme sulfures n'est pas limité seulement par l'altération mais aussi par la libération. Les grains de rejets sont fins mais constitués aussi des minéraux mixtes. Ceci explique par ailleurs leur entraînement dans le rejet lors de la flottation dans l'Ancien concentrateur de Kipushi. Selon les photographies prises sur les sections polies (figures 12 et 23), ce sont les minéraux de cuivre qui sont les moins libérés et cette raison pourrait expliquer l'obtention d'un rendement de 70 % plus faible que celui du zinc (77 %).

Lorsque nous analysons les photographies de la figure 23, nous constatons que la maille de libération des grains de chalcopirite associée aux minéraux de la gangue est plus petite que $20 \mu\text{m}$. La granulométrie de départ des talings de Kipushi est déjà très fine et ne permet pas de broyer plus finement pour améliorer d'avantage les résultats précédents. De plus, même en broyant simplement la fraction de dimension supérieure à $75 \mu\text{m}$, on produit des fines particules de gangue qui sont entraînées dans le concentré final et diminue ainsi les teneurs en cuivre et en zinc.

6.1.4. Comparaison des résultats de tous les essais menés pour la désulfuration environnementale

Pour bien discuter de la désulfuration environnementale, nous donnons dans le tableau 20 la synthèse des résultats obtenus dans les différentes conditions.

Tableau 20 - Synthèse des résultats sur la flottation non sélective des sulfures des tailings de Kipushi

Essai	Conditions de flottation	Concentré (% poids)	Concentré (%)			S résiduel (%)	Récupération (%)		
			S	Cu	Zn		S	Cu	Zn
Essai 3	Flottation directe sans activation avec une granulométrie caractérisée par un $d_{80}=75\mu\text{m}$	21,54	-	1,47	7,25	0,95	80,54	45,2	64,2
Essai 4	Flottation après sulfuration directe avec une granulométrie caractérisée par un $d_{80}=75\mu\text{m}$	24,98	-	1,49	6,70	-	-	50,8	68,0
Essai 5	Flottation des sulfures suivie de la flottation des oxydes après sulfuration (100 g/t) avec une granulométrie caractérisée par un $d_{80}=75\mu\text{m}$	26,60	-	1,54	6,69	0,79	84,86	61,5	74,2
Essai 6	Flottation des sulfures suivie de la flottation des oxydes après sulfuration (200 g/t) avec une granulométrie caractérisée par un $d_{80}=75\mu\text{m}$	28,33	-	1,60	6,46	-	-	64,4	73,9
Essai 7	Flottation des sulfures suivie de la flottation des oxydes après sulfuration (400 g/t) avec une granulométrie caractérisée par un $d_{80}=75\mu\text{m}$	29,11	-	1,51	6,32	-	-	67,4	75,3
Essai 8	Flottation après prétraitement à pH acide avec une granulométrie caractérisée par un $d_{80}=75\mu\text{m}$	27,59	-	1,34	6,26	0,28	94,7	63,0	68,5
Essai 9	Flottation après prétraitement à pH acide avec une granulométrie caractérisée par un $d_{90}=75\mu\text{m}$	33,86	8,84	1,35	5,36	0,25	94,7	66,4	74,3
Essai 10	Flottation après prétraitement à pH acide avec une granulométrie caractérisée par un $d_{98}=75\mu\text{m}$	34,30	8,78	1,38	5,59	0,25	95,2	70,7	77,4

- signifie analyse non effectuée

En comparant les résultats de l'essai 3 à ceux des essais 4 à 8, on peut retenir que tous les procédés d'activation utilisés améliorent la récupération des ETM et la désulfuration. L'amélioration de la récupération des ETM a été discutée aux paragraphes précédents. Pour la désulfuration, on peut voir dans le tableau que la récupération du soufre qui est à 80,5 % à

l'essai 3 sans activation passe à 85 % lorsqu'on fait la sulfuration et 95 % lorsqu'on fait le prétraitement à pH acide. La meilleure désulfuration est donc obtenue avec un prétraitement acide qu'avec une sulfuration des grains. Ce constat pourrait s'expliquer par le fait que le prétraitement acide favorise l'ensemble des grains désactivés que ce soit par oxydation superficielle ou par formation des complexes cyano-métalliques, par contre la sulfuration n'influence que la flottation des minéraux oxydés ou carbonatés. On constate que dans les deux cas, la récupération des ETM est améliorée mais la désulfuration est meilleure dans le cas de l'activation par prétraitement acide.

Lorsqu'on les compare les deux derniers essais 9 et 10 aux autres, on observe que les résultats sont encore meilleures dans les deux cas c'est-à-dire l'élimination des ETM et la désulfuration. La réduction granulométrique a une influence sur la flottation des sulfures puisqu'elle améliore la libération. De plus le broyage favorise aussi le nettoyage des grains par attrition les uns sur les autres.

L'objectif de la désulfuration a été atteint à 95 % mais celui de l'élimination des ETM n'est réalisé qu'en partie. Le cuivre et le zinc ont été récupérés avec des rendements respectivement d'environ 70 % et 77 %. Les observations faites sur les photographies des sections polies et le taux de 95 % évalués avec une alimentation qui contenait environ 3,8 % de soufre et 0,25 % de soufre résiduel après flottation confirmeraient l'hypothèse de limitation du procédé suite à une altération qui a déjà touché presque la totalité de la partie non flottée et à la structure complexe des minéraux résiduels (grains mixtes) qui ne favorise pas la flottation. D'autre part, l'altération s'accompagne de l'oxydation du soufre avec formation d'ions sulfates. Si ces ions n'ont pas été entraînés sous forme des sels solubles, ils ont probablement été piégés dans la matrice minérale sous forme de sulfates insolubles comme le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou sous forme de très fines particules de sulfures incluses dans les carbonates de la gangue. On peut considérer que le soufre résiduel dans le nouveau rejet (0,25 %) est probablement sous ces formes, ce qui pourrait expliquer pourquoi il ne s'élimine pas même en broyant plus fin (essai 9 et 10).

6.1.5. Conclusions

Les tailings de Kipushi contiennent des ETM en majorité sous forme des minéraux sulfurés résiduels (la pyrite, la sphalérite, la chalcopyrite, la bornite, la covelline, etc.) mais ils ont aussi une partie sous forme des minéraux oxydés. Pour réaliser une bonne désulfuration de ces tailings avec récupération d'une grande partie des ETM, nous avons trouvé après les expérimentations qu'il faut premièrement activer les grains et deuxièmement broyer finement. L'activation peut se faire par sulfuration superficielle avec le NaHS ou par prétraitement à pH acide. Les meilleurs résultats sont obtenus avec ce dernier mode d'activation puisqu'il favorise la dissolution des oxydes d'altération en surface mais détruit également ces complexes cyano-métallique qui inhibent l'adsorption des xanthates. La granulométrie fine de départ ne permet pas un broyage plus poussé de toute la matière alimentée à la flottation. Un broyage juste des particules de +75 μm jusqu'à un échantillon caractérisé avec un d_{90} ou $d_{98}=75\mu\text{m}$ permet d'atteindre une désulfuration à 95 %, le soufre résiduel étant probablement un soufre sulfate insoluble ou soufre sulfure sous forme de particules très fines incluses dans les carbonates de la gangue qui ne flotte pas.

Dans la zone de pH étudié (6 à 10), le pH de la pulpe a très peu d'influence sur la flottation globale des sulfures. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une granulométrie caractérisée par un $d_{98} = 75 \mu\text{m}$, une activation acide à pH 6 pendant 10 minutes, une flottation avec 400 g/t de CuSO_4 , 100 g/t de NaIBX ou KAX, 20 g/t de Dowfroth 200 et un pH de pulpe de 10. Le cuivre et le zinc sont récupérés respectivement avec des rendements de $70 \pm 2 \%$ et $77 \pm 2 \%$. Dans ces conditions, on récupère par la flottation :

- 34 % en poids des tailings de Kipushi sous forme d'un concentré qui contient environ 1,4 % de cuivre, 5,6 % de zinc et 8,8 % de soufre ;
- 66 % de nouveau rejet qui contient 0,3 % de cuivre, 0,8 % de zinc et 0,25 % de soufre.

Sur le plan environnemental, cette désulfuration à 95 % pourrait écarter les risques de DMA, ceci est vérifié à la section suivante (point 6.2). La flottation a permis d'éliminer une bonne partie des ETM mais l'autre partie qui reste pourrait être nuisible pour l'environnement. Nous vérifions au point 6.2 la mobilité des ETM résiduels en appliquant certains tests d'extraction décrits au point 5.7.2 pour voir leur comportement possible dans l'environnement lors des percolations par les eaux naturelles.

6.2. Etude comparée des caractéristiques environnementales des rejets

Une étude comparée des caractéristiques environnementales des talings de Kipushi et du nouveau rejet obtenu après désulfuration par flottation est effectuée pour évaluer le niveau de dépollution atteint par cette flottation. La capacité de ces rejets à générer des eaux acides (DMA) est évaluée par la méthode de Sobek et al. (1978) telle que décrite au point 2.3.2. La lixivibilité des ETM est testée suivant deux types de mobilisation : mobilisation en batch par une solution de CaCl_2 0,01M choisie dans les protocoles de références comme extractant de force ionique proche des eaux naturelles et mobilisation par percolation en colonne noyée par la même solution.

6.2.1. Prédiction du drainage minier acide (DMA)

L'évaluation du DMA du nouveau rejet de flottation a été réalisée sur le rejet de l'essai 10 réalisé sur l'échantillon de la campagne 2 et qui a donné les meilleurs résultats. Celle pour les talings de Kipushi a été réalisée sur les échantillons représentatifs formés par mélange des différents prélèvements systématiques de la digue et sur l'ensemble des 54 échantillons différents prélevés systématiquement selon un maillage de 100 m x 100 m à la campagne 2 (voir point 5.1). Le tableau 21 présente toutes les caractéristiques chimiques et environnementales de ces rejets. Les analyses des 54 échantillons de la campagne 2 sont reprises à l'annexe I.

Une première caractérisation du DMA basée sur le rapport NP/AP a classé les tailings de Kipushi comme rejets à DMA incertain (voir point 2.3.3.2). Les valeurs NP/AP calculées sur les échantillons des deux nouvelles campagnes d'échantillonnage (tableau 21) sont proches de celles déterminées antérieurement (Kitobo et al, 2007). L'échantillon représentatif de la première campagne a donné une valeur de NP/AP égale à 1,38 et la seconde campagne a donné 0,95. Cette dernière valeur situe l'échantillon très légèrement dans la zone certaine de génération de DMA. Il faut cependant tenir compte de la précision qui affecte cette valeur, et surtout le fait qu'une partie importante de soufre est lié au zinc dans la sphalérite et ne contribue pas à la génération d'acide.

Tableau 21 - Comparaison des caractéristiques chimiques et environnementales du nouveau rejet avec celles des tailings de Kipushi

	Tailings Campagne 1	Tailings Campagne 2	Nouveau Rejet (Essai 10 Campagne 2)
Cu (%)	0,62	0,58	0,30
Zn (%)	2,50	2,70	0,85
Fe (%)	5,76	6,20	-
Cd (ppm)	220	110	<0,01
Pb (%)	0,24	0,23	0,20
As (%)	0,32	0,88	0,48
S _{total} (%)	3,80	4,32	0,25
NP (kg de CaCO ₃ /t)	162,4	127,8	25,0
AP (kg de CaCO ₃ /t)	118 ,8	135,0	7 ,8
NNP (kg de CaCO ₃ /t)	43,7	-7,2	17,19
NP/AP	1,38	0,95	3,2
Type de rejet selon la classification environnementale	Intermédiaire	Générateur d'acide	Non générateur d'acide

La majorité du zinc des tailings de Kipushi a été flottée (77 %) et 23 % qui restent bloqués dans le rejet est probablement sous d'autres formes minéralogiques que sulfurées ou de très fines inclusions de sulfures dans la gangue. En admettant que le zinc des tailings sous forme sulfure représente 77 % du zinc total (valeur de la récupération maximale en zinc atteinte à la flottation), les valeurs d'AP peuvent être corrigées en soustrayant la partie du S_{ZnS} (soufre lié au zinc). Les valeurs du rapport NP/AP obtenues (tableau 22) classent les talings de Kipushi intermédiaires entre les rejets générateurs et non générateurs d'acide.

Tableau 22 - Caractéristiques de DMA sans S_{ZnS} des tailings de Kipushi

	Tailings Campagne 1	Tailings Campagne 2
S _{total} (%)	3,80	4,32
S _{ZnS} (%)	0,94	1,02
S _{total} - S _{ZnS}	2,86	3,30
NP (kg de CaCO ₃ /t)	162,4	127,8
AP _(Stotal - SZnS) (kg de CaCO ₃ /t)	89,4	106,4
NNP (kg de CaCO ₃ /t)	73,0	21,4
NP/AP _(Stotal - SZnS)	1,82	1,20
Type de rejet selon la classification environnementale	Intermédiaire	Intermédiaire

En évaluant le DMA par la méthode de Sobek et al (1978), l'analyse du DMA des 54 échantillons de la campagne 2 pris individuellement indique que 34 échantillons ont un rapport $NP/AP_{\text{Total}} < 1$ qui correspond à des résidus générateurs d'acide et que les 20 autres peuvent être classés incertains ($2 > NP/AP_{\text{Total}} > 1$). Aucun échantillon ne donne une valeur de NP/AP supérieure à 2. En considérant que le ZnS ne génère pas l'acide, nous avons recalculé les rapports $NP/AP_{(\text{Total}-SZnS)}$ et les résultats obtenus (annexe I) indiquent que seuls 24 sont générateurs d'acide et que 27 sont classés incertains. Trois échantillons présentent un rapport $NP/AP_{(\text{Total}-SZnS)} > 2$, critère des rejets non générateurs d'acide (voir valeurs hachurées à l'annexe I).

Des deux façons d'évaluer le DMA, nous constatons toujours que le nuage des couples de points (AP, NP) glisse plus vers la zone de DMA (figures 25 et 26) et ce constat montre que le risque de DMA est plus certain qu'incertain. La présence de calcite et de dolomite tend à neutraliser toutes les eaux acides qui se forment mais leur quantité n'est pas suffisante pour écarter tout risque, ce qui serait observé à des valeurs du rapport NP/AP supérieures à 2. En interpolant les valeurs du rapport de NP/AP_{Total} reportées sur la carte de la digue étudiée, nous observons une répartition du DMA qui divise le site en deux zones distinctes, l'une présentant un risque de drainage acide certain et l'autre incertain (figure 27).

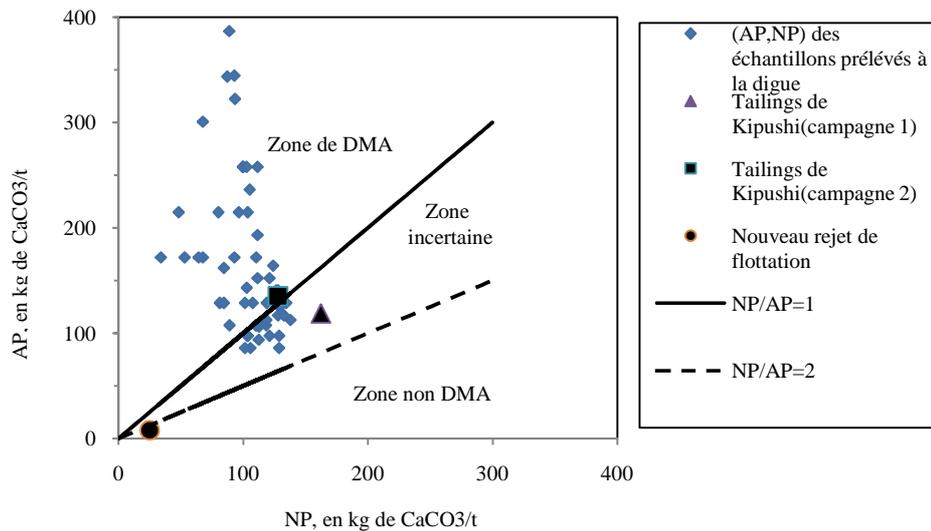


Figure 25 - Classification des rejets selon le rapport NP/AP_{Total}

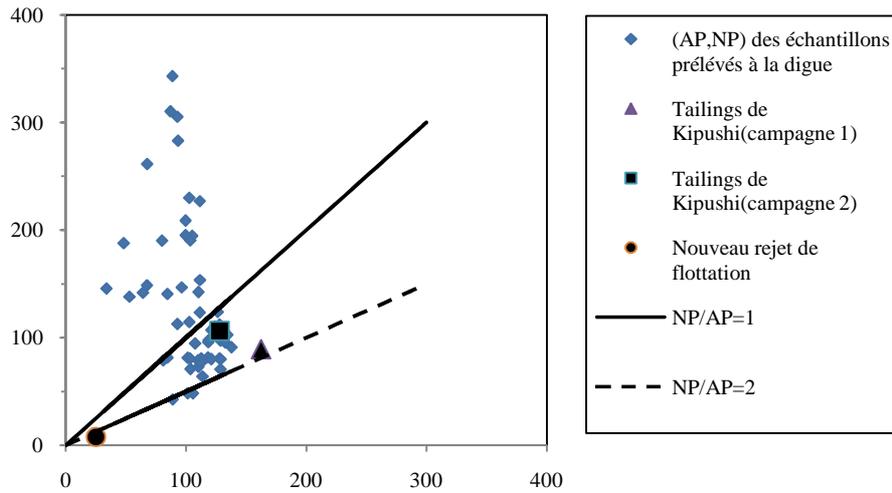


Figure 26 - Classification des rejets selon le rapport $NP/AP_{(Stotal - SZnS)}$

La zone de drainage certain est réduite légèrement lorsque les valeurs d'AP sont recalculées sans tenir compte du S_{ZnS} (figure 28). La zone à risque élevé de DMA se trouve du côté nord par rapport à la source de la rivière Kipushi et correspond à l'alimentation de la digue riche en fer, cuivre, zinc, et soufre. Ces observations expliqueraient les signes indicateurs de production d'acide observés dans cette zone au niveau des digues à rejets : formation de gypse, affaissement de terrain dû aux phénomènes karstiques (voir photographie à la figure 6).

En comparant les caractéristiques chimiques du nouveau rejet avec celles des tailings de Kipushi, nous constatons, tableau 21, que la flottation a réduit la quantité d'ETM et éliminé presque totalement la fraction sulfurée. Le risque de DMA est donc totalement écarté avec une valeur $NP/AP = 3,2$. Le nouveau rejet a un potentiel de neutralisation NP qui compense largement toute génération d'acide et de ce fait limitera sensiblement la mobilisation des métaux résiduels. On note également de ces résultats que le potentiel NP diminue sensiblement suite au prétraitement à pH acide qui a réagi avec la calcite et la dolomite. Ce facteur est descendu à une valeur inférieure à 35 kg de $CaCO_3/t$ de rejets.

La désulfuration par flottation élimine donc bien le risque de formation de DMA et de mobilisation des ETM solubles aux pH acides. Il reste cependant la possibilité d'un impact environnemental lié aux éléments toxiques solubles aux pH alcalins. C'est le cas de l'As et de certains ETM (voir point 2.3.3).

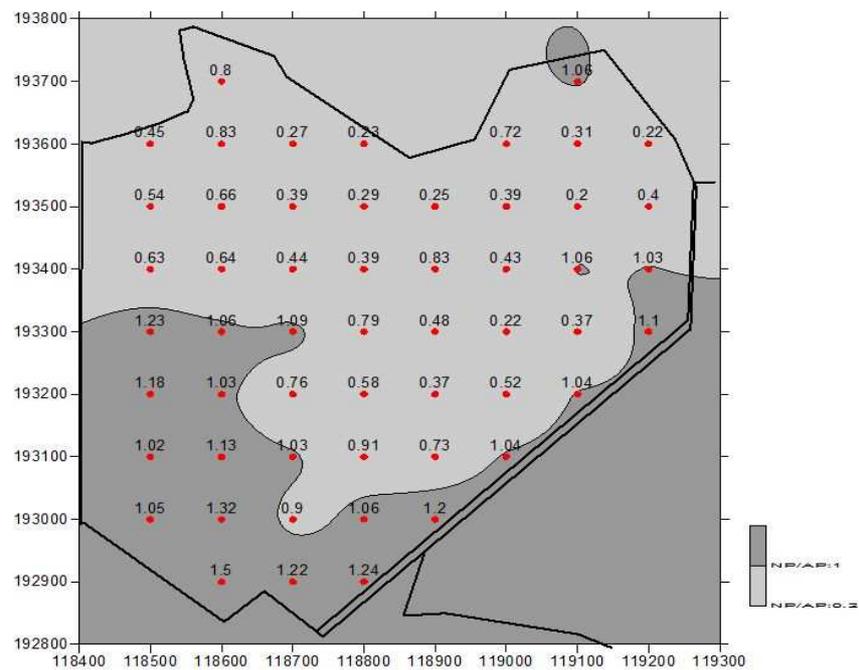


Figure 27 - Valeurs de NP/AP_{Stotal} en chaque point de prélèvement d'échantillon à la digue à rejets de Kipushi

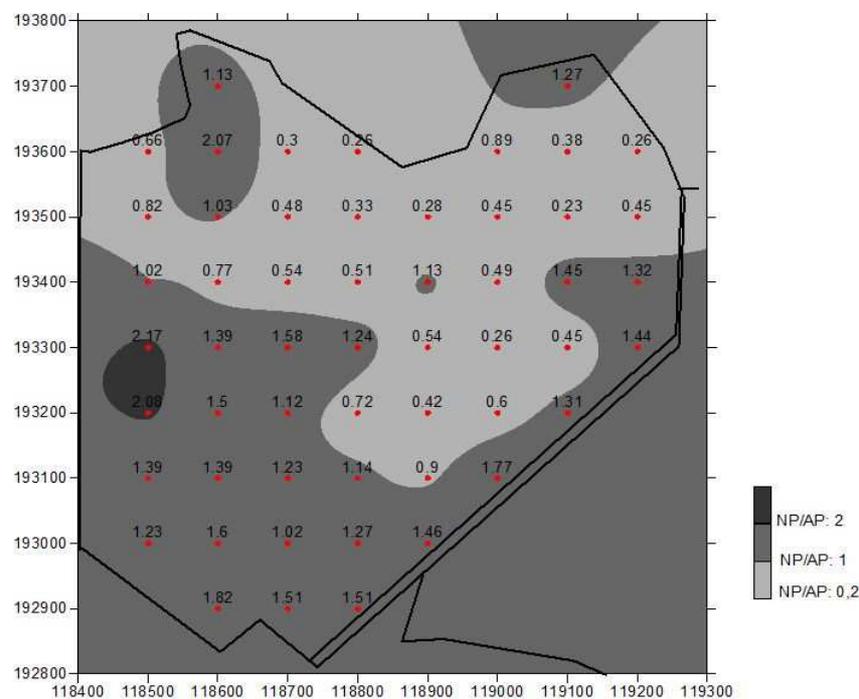


Figure 28 - Valeurs de NP/AP_(Stotal-SZnS) en chaque point de prélèvement d'échantillon à la digue à rejets de Kipushi

6.2.2. Caractérisation de la mobilité des ETM du nouveau rejet de désulfuration

6.2.2.1. Tests d'extraction en batch

Le protocole utilisé est décrit au point 5.7.2. Les formules suivantes nous ont permis de faire les calculs des quantités extraites :

Quantité d'ETM mobilisé en mg/kg de rejet = $10 c$

Avec c = la concentration d'ETM considéré dans le lixiviat en mg/l

Quantité d'ETM mobilisé en % = $\frac{c}{10y}$

Avec y = la teneur en % d'ETM considéré

Dans le tableau 23 sont regroupés les résultats des tests de la détermination des fractions mobiles des ETM du nouveau rejet de flottation et ceux des tailings de Kipushi. Ces résultats sont traduits sous forme graphique à la figure 29.

Tableau 23 - Fraction des ETM mobilisé par une solution de CaCl₂ 0,01M

ETM	Tailings		Tailings		Nouveau rejet	
	Campagne 1		Campagne 2		de flottation (Essai 10)	
	mg/kg de rejet	%	mg/kg de rejet	%	mg/kg de rejet	%
As	47	1,47	132	1,5	118	2,46
Cu	2,6	0,04	2	0,03	0	0
Pb	3	0,13	2,6	0,11	1,3	0,07
Zn	128	0,51	80	0,30	40	0,47

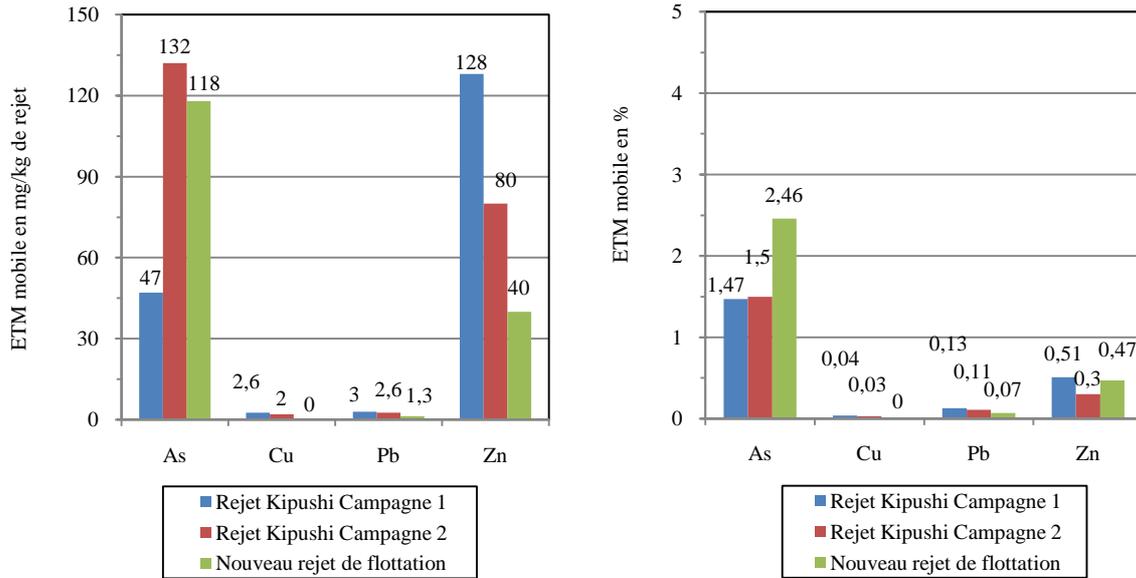


Figure 29 - Fractions mobiles des ETM mises en évidence sur les rejets lors d'extractions chimiques simples avec une solution de CaCl_2 0,01M

La flottation des tailings de Kipushi qui a été menée avec un objectif d'éliminer le maximum d'ETM présents a montré qu'une partie de ces derniers est restée bloquée dans le nouveau rejet (voir tableau 20). Les tests d'extraction simple en batch montrent que cette partie résiduelle n'est pas totalement stable et une fraction d'ETM de celle-ci est toujours mobile. Nous notons d'une analyse globale des résultats ci-dessus que les quantités d'ETM extraites en batch par le CaCl_2 0,01M sont faibles comparées au contenu total. A part l'arsenic qui est mobilisé à environ 1,5 % dans les tailings de Kipushi et 2,5 % dans le nouveau rejet, tous les autres ETM analysés sont mobilisés à moins de 1% par rapport à la quantité initiale.

L'arsenic des tailings de Kipushi semble être le polluant le plus mobile des ETM étudiés suivi du zinc. Le cuivre et le plomb sont presque stables dans les conditions d'extraction puisque leur mobilisation est presque insignifiante. La mobilisation plus importante de l'arsenic a été également mise en évidence dans les travaux antérieurs comme on peut le voir au point 2.3.3. (Kitobo et al, 2007). Il a été observé dans ces travaux que l'arsenic des talings de Kipushi était mobilisé à tous les pH et beaucoup plus à des pH basiques, contrairement aux autres ETM qui présentent une mobilisation presque nulle à des pH neutres (voir figure 5). Dans le nouveau rejet, la fraction mobilisée est aussi importante malgré l'élimination d'une partie d'arsenic par flottation. Nous pensons que les fractions éliminées par flottation sont celles qui sont sous forme de sulfures (arsénopyrite, tennantite, renierite). Les formes relarguées lors de

l'extraction sont des formes oxydées qui ne flottent pas et se concentrent dans le rejet. Ceci expliquerait l'augmentation du pourcentage d'arsenic mobilisé dans le nouveau rejet comparé aux tailings étudiés.

6.2.2.2. Tests de percolixiviation en colonne noyée

- Description des colonnes utilisées

Deux types de colonnes ont été utilisés. Dans le premier, la percolixiviation des tailings de Kipushi a été réalisée. Pour faciliter un remplissage homogène de la colonne, l'échantillon des rejets secs a été humidifié avec l'eau de distribution à 12 %. L'échantillon humide est introduit dans la colonne et légèrement tassé avec un outil plat pour obtenir une hauteur de 9,0 cm. Les particules de rejets avaient des diamètres de moins d'un millimètre (voir granulométrie au tableau 13). Dans la deuxième colonne était réalisée la percolixiviation du nouveau rejet de flottation. L'échantillon a été humidifié à 19,7 % pour faciliter son tassement.

Tableau 24 - Description des colonnes utilisées

Colonne	Diamètre (cm)	Hauteur colonne matière (cm)	Masse rejet humide (g)	Masse volumique sèche (kg/m ³)	Masse volumique apparente (kg/m ³)	Volume des pores (cm ³)	porosité
1	4,1	9,0	225,0	2403,8	1651,1	37,6	0,28
2	4,0	12,4	280,3	2300,0	1444,7	57,9	0,37

- Durée de la percolation

L'écoulement était réalisé par gravité. La circulation de la solution a été maintenue pendant 288 heures jusqu'à ce que le pH des percolats soit stable. Chaque jour, le lixiviat est récolté. Après mesure de son volume et de son pH, il est mélangé à ceux des jours précédents et un échantillon de 5 ml du mélange est alors prélevé.

Le débit moyen d'écoulement a été de 25 ml/l pour le test mené sur les tailings de la campagne 1 et 22,2 ml/h pour les tailings de la campagne 2. Par contre, à cause de la

granulométrie fine (moins de 75 μm) du nouveau rejet de flottation, le débit maximal atteint était de 8 ml/h.

- Résultats et discussions

Les formules suivantes nous ont permis de faire les calculs des quantités extraites :

$$\text{Quantité d'ETM mobilisé en mg/kg de rejet} = \frac{Vp.C}{m}$$

Avec V_p le volume percolé en ml

C = la concentration d'ETM considéré dans le lixiviat en mg/l

m = masse en g de rejet sec

$$\text{Quantité d'ETM mobilisé en \%} = \frac{Vp.C}{100.y.m}$$

Avec V_p le volume percolé en ml

y = la teneur en % d'ETM considéré

m = masse en g de rejet sec

La figure 30 présente l'évolution du pH dans le lixiviat lors la percolixiviation.

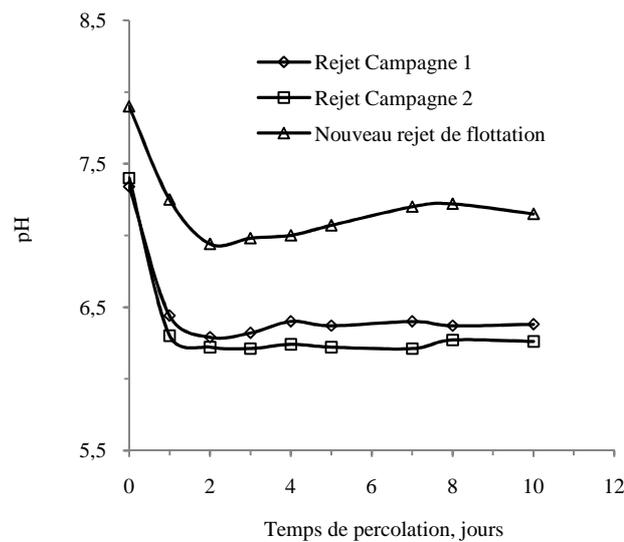


Figure 30 - Evolution du pH des percolats (tests de percolixiviation en colonnes noyées)

Nous constatons que le pH initial est basique. Il diminue rapidement au début de l'essai pour devenir légèrement acide. Il augmente ensuite très légèrement pour se stabiliser à une valeur d'environ 7,2 pour le nouveau rejet de flottation et à un pH de 6,3 à 6,4 pour les tailings de Kipushi. La diminution du pH est attribuable à l'oxydation superficielle des sulfures comme la pyrite au début de la percolixiviation. Le pH des tailings de Kipushi est descendu plus bas que celui du nouveau rejet de flottation puisqu'ils sont riches en pyrite (voir teneur en soufre et en fer dans le tableau 20). La présence de carbonate neutralise l'acidité produite, ce qui remonte le pH. Le pH d'équilibre dépend du degré de neutralisation qui est fonction de la quantité de carbonate et de la vitesse d'écoulement dans le lit. Ce constat montre que dans certaines zones des tailings de Kipushi (riche en pyrite), les lixiviats sont donc légèrement acides.

La désulfuration par flottation globale permet d'obtenir un rejet qui donne des lixiviats à pH basiques. Ce changement de pH des lixiviats influence également le comportement des ETM résiduels dans le nouveau rejet.

En faisant une lixiviation par percolation avec une solution de CaCl_2 0,01 M, nous constatons d'une manière générale que les fractions extraites sont plus importantes que celles obtenues en batch avec le même rapport L/S = 10. Comme on peut le noter en comparant les résultats repris aux tableaux 25 à 27, avec ce rapport L/S = 10, on extrait 118 mg d'arsenic/kg de nouveau rejet en batch et un maximum d'environ 189 mg d'arsenic/kg par percolation. De même pour le zinc, on constate qu'on extrait 40 mg de zinc/kg de rejet en batch et 69 mg de zinc/kg de rejet par percolation.

Les percolats obtenus avec les rejets ont des caractéristiques semblables aux eaux prélevées sur le site comme on peut le voir dans le tableau 28. Ces eaux sont trop dures puisque que l'acidité liée à l'oxydation des sulfures est neutralisée par les carbonates présents. Les concentrations maximales d'arsenic et de zinc atteintes dans les percolats du nouveau rejet (22 g/l d'As, 8 g/l Zn) sont largement importantes pour prétendre avoir écarté tout risque de pollution de l'environnement après flottation. Ces valeurs sont supérieures aux normes admises dans le code minier de la RD Congo pour que le nouveau rejet soit mis en décharge sans prendre certaines précautions au préalable.

Tableau 25 - Fraction mobile des ETM des tailings de Kipushi (Campagne 1)

Durée (jours)	Volume percolé Vp (ml)	pH	Rapport L/S	Concentration lixiviat mg/l				Pourcentage d'ETM mobilisé							
				As	Cu	Pb	Zn	As		Cu		Pb		Zn	
								mg/kg de rejet	%	mg/kg de rejet	%	mg/kg de rejet	%	mg/kg de rejet	%
0		7,34													
1	706	6,44	3,54	5	0,50	0,60	30,00	17,68	0,55	1,77	0,03	2,12	0,09	106,09	0,42
2	1289	6,29	6,46	6,3	0,40	0,50	25,00	40,68	1,27	2,58	0,04	3,23	0,14	161,41	0,65
3	2010	6,32	10,07	4,8	0,40	0,60	17,00	48,33	1,51	4,03	0,07	6,04	0,25	171,15	0,69
4	2652	6,40	13,28	3,5	0,30	0,70	14,00	46,49	1,45	3,99	0,06	9,30	0,39	185,97	0,74
5	3280	6,37	16,43	2,7	0,30	0,60	13,00	44,36	1,39	4,93	0,08	9,86	0,41	213,58	0,85
7	4280	6,40	21,44	2,3	0,20	0,50	10,00	49,31	1,54	4,29	0,07	10,72	0,45	214,38	0,86
8	4700	6,37	23,54	2	0,20	0,50	10,00	47,08	1,47	4,71	0,08	11,77	0,49	235,41	0,94
10	5986	6,38	29,98	1,7	0,15	0,50	8,00	50,97	1,59	4,50	0,07	14,99	0,63	239,86	0,96

Tableau 26 - Fraction mobile des ETM des tailings de Kipushi (Campagne 2)

Durée (jours)	Volume percolé Vp (ml)	pH	Rapport L/S	Concentration lixiviat mg/l				Pourcentage d'ETM mobilisé							
				As	Cu	Pb	Zn	As		Cu		Pb		Zn	
								mg/kg de rejet	%	mg/kg de rejet	%	mg/kg de rejet	%	mg/kg de rejet	%
0		7,40													
1	640	6,30	3,21	9,8	0,20	0,40	22,00	31,42	0,36	0,64	0,01	1,28	0,05	70,52	0,28
2	1192	6,22	5,97	11,8	0,20	0,30	17,00	70,45	0,80	1,19	0,02	1,79	0,08	101,50	0,41
3	1812	6,21	9,08	11	0,20	0,20	14,00	99,84	1,13	1,82	0,03	1,82	0,08	127,06	0,51
4	2318	6,24	11,61	9,8	0,20	0,40	12,00	113,78	1,29	2,32	0,04	4,64	0,19	139,33	0,56
5	2860	6,22	14,33	11,3	0,15	0,40	10,00	161,87	1,84	2,15	0,04	5,73	0,24	143,25	0,57
7	3845	6,21	19,26	11,3	0,15	0,30	8,00	217,63	2,47	2,89	0,05	5,78	0,24	154,07	0,62
8	4402	6,27	22,05	11,8	0,12	0,40	8,00	260,18	2,96	2,65	0,04	8,82	0,37	176,39	0,71
10	5320	6,26	26,65	10,2	0,10	0,30	8,00	271,80	3,09	2,67	0,04	7,99	0,33	213,18	0,85

Tableau 27 - Fraction mobile des ETM du nouveau rejet de flottation (Essai 10 Campagne 2)

Durée (jours)	Volume percolé Vp (ml)	pH	Rapport L/S	Concentration lixiviat mg/l				Pourcentage d'ETM mobilisé							
				As	Cu	Pb	Zn	As		Cu		Pb		Zn	
								mg/kg de rejet	%	mg/kg de rejet	%	mg/kg de rejet	%	mg/kg de rejet	%
0		7,90													
1	175	7,25	0,78	24,2	0,00	0,26	12,00	18,82	0,39	0,00	0,00	0,20	0,01	9,33	0,11
2	368	6,94	1,64	20,3	0,00	0,26	12,00	33,20	0,69	0,00	0,00	0,43	0,02	19,63	0,23
3	577	6,98	2,56	16,2	0,00	0,13	22,00	41,54	0,87	0,00	0,00	0,33	0,02	56,42	0,66
5	907	7,07	4,03	16,7	0,00	0,26	14,00	67,32	1,40	0,00	0,00	1,05	0,05	56,44	0,66
6	1120	7,15	4,98	25	0,00	0,13	14,00	124,44	2,59	0,00	0,00	0,65	0,03	69,69	0,82
8	1557	7,22	6,92	22,2	0,00	0,26	8,00	153,62	3,20	0,00	0,00	1,80	0,09	55,36	0,65
10	1932	7,15	8,59	22	0,00	0,26	8,00	188,91	3,94	0,00	0,00	2,23	0,11	68,69	0,81
12	2312	7,18	10,28	16,7	0,00	0,26	6,00	171,60	3,58	0,00	0,00	2,67	0,13	61,65	0,73

Tableau 28 - Comparaison des analyses des percolats de laboratoire avec celles mesurées à la digue 1 de Kipushi

Paramètres	Percolats	Percolat	Eaux brutes	Eaux de	Eaux de la digue	Eaux de la mine	
	Rejet de Kipushi Campagne 2 L/S = 10	Rejet de flottation L/S = 10	(station de pompage Kipushi)	pluie	Prélèvement dans la zone d'effondrement 48h après la pluie	Echant du 06/02/2003	Echant du 30/01/2008
			Echant du 28/01/2008	Echant du 28/01/2008	Echant du 30/01/2008	Echant du 06/02/2003	Echant du 30/01/2008
MS (mg/l)	-	-	-	-	-	-	1 230
pH	6,24	7,18	7,45	7,14	8,08	8,10	8,20
O ₂ dissous mg/l	-	-	2,4	3,36	2,56	-	-
Dureté tot. °F	-	-	29,40	1,40	64,40	-	58,60
Dureté Temp °F	-	-	12,88	0,28	5,32	34	23,98
Dureté Perm °F	-	-	16,52	1,12	59,08	-	34,71
Ca mg/l	-	-	-	-	-	105,00	-
Mg mg/l	-	-	-	-	-	85,00	-
Cu mg/l	0,2	0,0	0,03	-	0,12	0,50	0,08
Zn mg/l	12	6,0	0,07	-	9,30	12,00	1,28
Pb mg/l	0,4	0,26	0,08	-	0,90	0,40	0,07
Mn mg/l	-	-	0,004	-	0,02	0,10	0,03
Cd mg/l	-	-	0,02	-	0,02	-	0,01
Fe mg/l	-	-	0,38	-	0,49	-	0,29
As mg/l	9,8	22,0	-	-	-	0,90	-

En analysant les allures des courbes donnant l'évolution de la concentration d'ETM en fonction du temps au cours de la percolixiviation, on peut remarquer l'influence de la flottation sur la réduction de la fraction mobile dans le nouveau rejet (figures 31 à 34). Bien entendu, cette réduction est moins importante pour l'arsenic. Ce dernier se lixivie rapidement dans un premier temps et semble atteindre un état stationnaire vers 8 jours (L/S = 22-23) pour les tailings de Kipushi et vers 3-4 jours (L/S = 3) pour le nouveau rejet.

La difficulté de réduire l'impact de l'arsenic sur l'environnement par la flottation et vu sa toxicité élevée sur la santé humaine exigerait une stabilisation du nouveau rejet sur son lieu de stockage par des couches de rétention et une couverture végétale (Raj K et Anil K, 2000 ; Wills, 2001 ; Newman P., 2003 ; Li M.S., 2005).

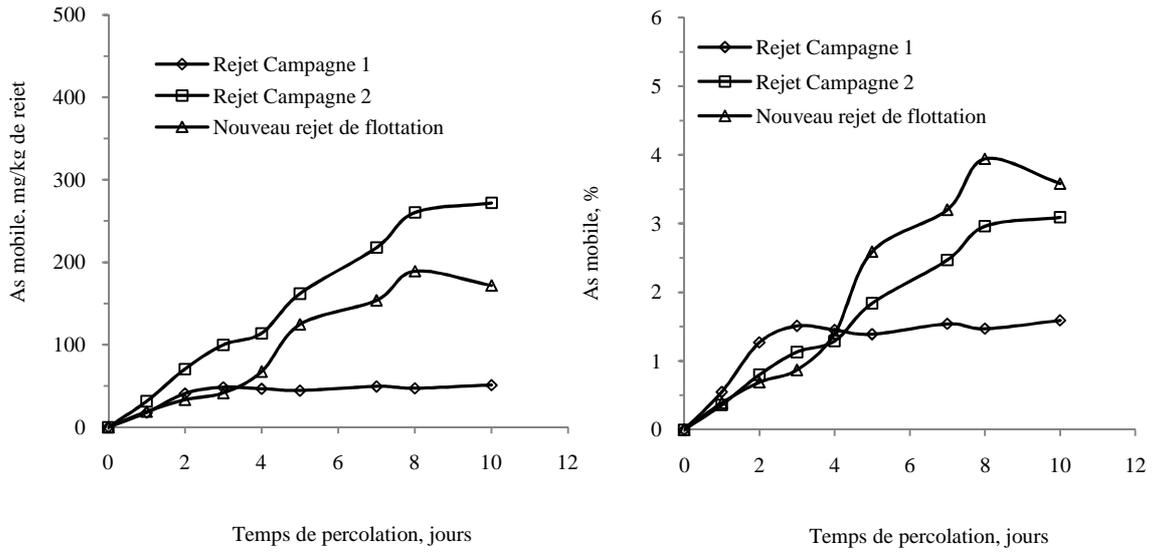


Figure 31 - Fraction mobile de l'arsenic dans les rejets

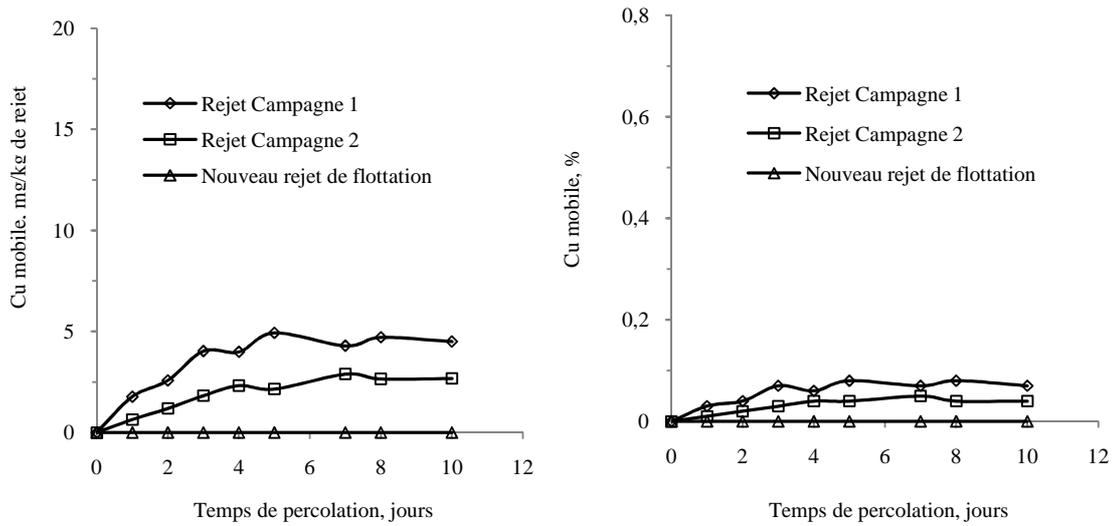


Figure 32 - Fraction mobile de cuivre dans les rejets

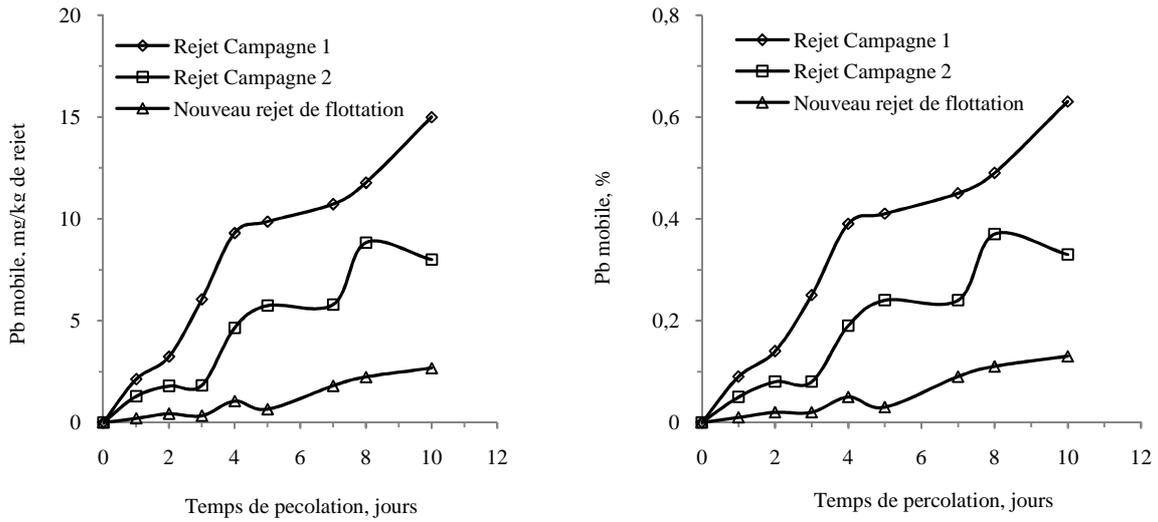


Figure 33 - Fraction mobile de plomb dans les rejets

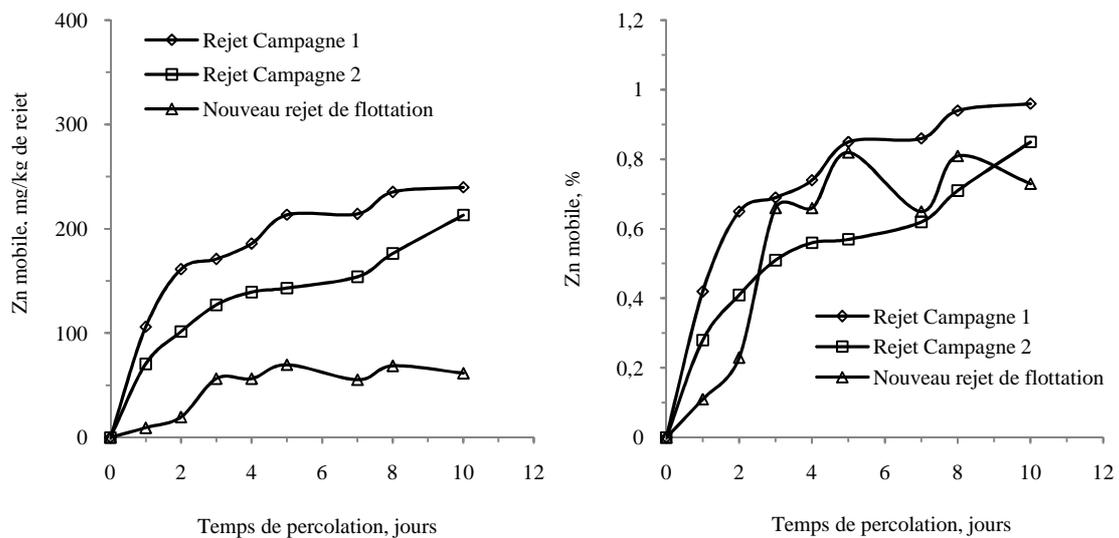


Figure 34 - Fraction mobile de zinc dans les rejets

6.2.3. Conclusions

L'évaluation du DMA sur un échantillon représentatif des tailings par la méthode Sobek et al. (1978) indique que ces rejets présentent un drainage incertain mais, l'évaluation secteur par secteur suivant une trame systématique de 100 m x 100 m montre que le DMA est plus certain qu'incertain puisque le nuage des couples de points (AP, NP) glisse plus vers la zone de DMA. La présence de calcite et de dolomite tend à neutraliser toutes les eaux acides qui se

forment mais leur quantité n'est pas suffisante dans tous les secteurs des tailings pour écarter tout risque. Les zones les plus dangereuses sont celles qui sont très riches en soufre et en fer.

En réalisant la désulfuration environnementale dans les conditions optimales déterminées au point 6.1, on produit un nouveau rejet dont l'impact environnemental est moins dangereux que celui des tailings de Kipushi. Le risque de formation de DMA et la mobilisation des ETM résiduels aux pH acides sont écartés. Les tests de mobilisation avec une solution de CaCl_2 l'ont prouvé, les eaux mises au contact du nouveau rejet acquièrent un pH basique et la mobilisation des ETM solubles est réduite sensiblement. Mais, il reste cependant un impact environnemental lié à l'arsenic résiduel qui se mobilise encore aux pH alcalins. Une mise en confinement contrôlé du nouveau rejet sera nécessaire pour protéger l'environnement.

6.3. Essais d'enrichissement du concentré global par la dépression de la pyrite

6.3.1. Objectif de la dépression de pyrite

La flottation globale des sulfures donne un concentré trop peu riche en cuivre et en zinc (essai 10 : 1,4 % de cuivre et 5,6 % de zinc) pour être valorisé économiquement. C'est pourquoi nous avons tenté de l'enrichir en réalisant une flottation sélective de ce concentré en déprimant la pyrite. Suivant la littérature (Richardson et al., 1996 ; Boulton et al., 2001 ; Wills, 2001), la dépression de la pyrite peut être réalisée en travaillant à des pH fortement basiques obtenus par ajout de chaux. En effet, la flottation de la pyrite est principalement due à la présence à la surface de celle-ci de dixanthogène obtenu par l'oxydation du xanthate par la réaction 6.1, réaction qui est inhibée aux pH égaux ou supérieurs à 11 (Wang et al., 1989 ; Cases et al., 1993 ; Bouchard, 2001 ; Wills, 2001 ; Mermillod, 2005).

6.3.2. Conception du schéma de traitement

L'ébauchage et l'épuisement ont été réalisés dans les mêmes conditions que l'essai 10. Le temps d'ébauchage a été fixé à 8 minutes puisque c'est à ce moment où ce qui flotte a la même concentration que l'alimentation (voir résultats de l'essai 10). Le finissage après dépression de la pyrite par la chaux pendant 5 minutes a été réalisé en recueillant des concentrés après 2, 4, 8 et 12 minutes. Ce schéma est illustré à la figure 35.

La dépression de la pyrite a été réalisée à pH 11. Un autre test a été également réalisé à pH 10 à titre de comparaison. L'influence d'un rebroyage du concentré global C1 a été également étudiée.

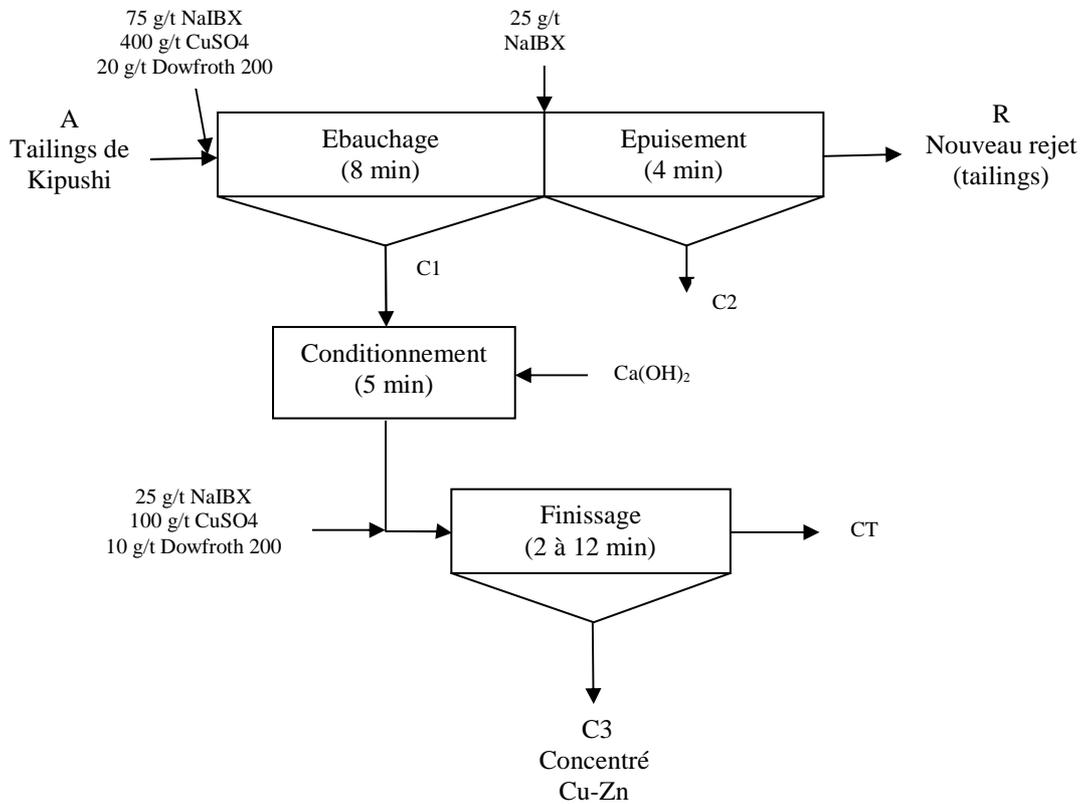


Figure 35 - Circuit de retraitement du concentré global des sulfures avec dépression de la pyrite à pH 11 par ajout de chaux

6.3.3. Tests de dépression de la pyrite

La flottation avec dépression de la pyrite à pH 11 par ajout de la chaux a été testée suivant le schéma de la figure 35. Les essais ont été réalisés avec un échantillon de tailings de la campagne 1 préparé suivant le schéma de la figure 13. Les conditions de flottation à l'ébauchage et l'épuisement sont celles de l'essai 10. Les résultats obtenus sont repris dans le tableau 29. Une flottation sans ajout de collecteur avant l'étape de finissage a été réalisée afin de vérifier que les collecteurs ajoutés à l'ébauchage sont restés actifs. Les résultats de cet essai sont repris au tableau 30.

**Tableau 29 - Résultats de la flottation du concentré global des sulfures avec dépression de la pyrite
(Essais avec ajout de 25g/t de collecteur à l'étape de finissage)**

Essai 11													
Etapas	Fraction	Temps Flott. (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		pH	Conditions opératoires (Campagne 1 $d_{98} = 75\mu\text{m}$)				
				%	Rdt (%)	%	Rdt (%)		Temps de prétraitement à pH6 (min)	CuSO ₄ (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)	
Ebauchage	C1	8	25,14	1,65	60,0	7,42	72,5	10	10	400	75	15	
Epuisement	C2	4	5,74	1,20	10,0	2,70	6,0				25	5	
	R		69,13	0,30	30,0	0,80	21,5						
	Aliment.		100,0	0,69	100,0	2,57	100,0			400	100	20	
Finissage	A	2	29,89	2,80	50,8	18,00	72,5	10		100	20	7,5	
	B	2	13,04	2,00	15,8	5,90	10,4						
	A+B	4	42,93	2,56	66,6	14,32	82,9						
	C	4	7,61	1,80	8,3	3,00	3,1						
	A+B+C	8	50,54	2,44	74,9	12,62	86,0						
	D	4	5,98	1,10	4,0	2,90	2,3				5	2,5	
	A+B+C+D	12	56,52	2,30	78,9	11,59	88,3						
	CT		43,48	0,80	21,1	2,00	11,7						
	C1		100,0	1,65	100,0	7,42	100,0			100	25	10	

Essai 12													
Etapas	Fraction	Temps Flott. (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		pH	Conditions opératoires (Campagne 1 $d_{98} = 75\mu\text{m}$)				
				%	Rdt (%)	%	Rdt (%)		Temps de prétraitement à pH6 (min)	CuSO ₄ (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)	
Ebauchage	C1	8	24,86	1,68	57,3	8,11	74,4	10	10	400	75	15	
Epuisement	C2	4	6,96	1,05	10,0	2,15	5,5				25	5	
	R		68,18	0,35	32,7	0,80	20,1						
	Aliment.		100,0	0,73	100,0	2,71	100,0			400	100	20	
Finissage	A	2	27,08	3,20	51,5	19,50	65,1	11		100	20	7,5	
	B	2	10,80	1,90	12,2	6,60	8,8						
	A+B	4	37,88	2,83	63,7	15,82	73,9						
	C	4	10,63	1,50	9,5	4,80	6,3						
	A+B+C	8	48,52	2,54	73,2	13,41	80,2						
	D	4	7,83	1,30	6,1	4,30	4,2				5	2,5	
	A+B+C+D	12	56,35	2,37	79,3	12,14	84,4						
	CT		43,65	0,80	20,7	2,90	15,6						
	C1		100,0	1,68	100,0	8,11	100,0			100	25	10	

**Tableau 30 - Résultats de la flottation du concentré global des sulfures avec dépression de la pyrite
(Essai sans ajout de collecteur à l'étape de finissage)**

Essai 13													
Etapas	Fraction	Temps Flott. (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		pH	Conditions opératoires (Campagne 1 $d_{98} = 75\mu\text{m}$)				
				%	Rdt (%)	%	Rdt (%)		Temps de prétraitement à pH6 (min)	CuSO ₄ (g/t)	NaIBX (g/t)	Dowfroth 200 (g/t)	
Ebauchage	C1	8	24,03	1,83	59,3	8,51	75,0	10	10	400	75	15	
Epuisement	C2	4	5,52	1,00	7,5	2,10	4,3				25	5	
	R		70,44	0,35	33,2	0,80	20,7						
	Aliment.		100,0	0,74	100,0	2,72	100,0			400	100	20	
Finissage	A	2	29,20	3,00	47,8	19,50	67,0	11		0	0	7,5	
	B	2	10,06	2,45	13,4	6,80	8,0						
	A+B	4	39,25	2,86	61,2	16,25	75,0						
	C	4	8,39	1,90	8,7	5,20	5,1						
	A+B+C	8	47,64	2,69	69,9	14,30	80,1						
	D	4	5,80	1,50	4,7	4,30	2,9				0	2,5	
	A+B+C+D	12	53,45	2,56	74,6	13,21	83,0						
	CT		46,55	1,00	25,4	3,10	17,0						
	C1		100,0	1,83	100,0	8,51	100,0			0	0	10	

La première étape de flottation (ébauchage en 8 minutes) pour les essais 11 à 13 a donné des résultats reproductibles. Le poids flotté est de 25 % de l'alimentation et les rendements de récupération du cuivre et du zinc sont presque les mêmes. La comparaison de ces concentrés ébauchés avec le concentré cumulé à 8 minutes de la flottation à l'essai 10 avec la même granulométrie d'alimentation (30 % de l'alimentation sur la figure 36) indique qu'on flotte moins en poids sur la campagne 1 pour atteindre un même rendement. Ceci est probablement dû à la teneur en soufre qui est légèrement supérieure à la campagne 2 (voir tableau 11). Même en cumulant le concentré de l'ébauchage avec celui de l'épuisement, le constat est le même. Les récupérations atteintes en fin de flottation sont proches de celles de l'essai 10 soit 69 ± 2 % pour le cuivre et $78,5 \pm 1,5$ % pour le zinc mais le poids flotté est petite 30 ± 1 % en poids de l'alimentation au lieu de 34 % à l'essai 10. Le poids flotté étant faible, il est évident que les teneurs cumulées observées soient légèrement supérieures (figure 36 b).

Les courbes de la figure 37 indiquent les rendements (recalculés par rapport à l'alimentation du circuit de la figure 35) et les teneurs en fonction de la masse cumulée du concentré de l'étape de finissage. Les masses cumulées portées sur le graphique sont celles recalculées par rapport aux poids réels du concentré C1 flotté à l'ébauchage, l'exemple de l'essai 11 où le poids de C1 est de 25,14g et non par rapport à 100 g de C1 comme aux tableaux 29 et 30.

La dépression de la pyrite par conditionnement de la pulpe à pH 11 n'a pas donné de résultats satisfaisants. Les résultats de l'essai 11 mené à pH 10 sont identiques à ceux de l'essai 12 mené à pH 11 comme on peut le voir par les allures des courbes de rendement et teneurs cumulés de la figure 37. La dépression de la pyrite devait se manifester par un enrichissement du concentré final, ce qui n'est pas le cas puisqu'on obtient des concentrés ayant presque les mêmes teneurs en cuivre (2,3 %) et en zinc (12 %). Nous arrivons aux mêmes constats lorsqu'on représente les teneurs cumulées en fonction de rendements cumulés (figure 38). En aucun moment de la flottation un enrichissement qui serait lié à la montée du pH est observé.

L'observation de la non dépression de la pyrite à pH 11 pourrait être due au fait que les liaisons dixanthogène-pyrite formées avant l'ébauchage sont restées stables malgré l'élévation du pH. Cette difficulté de la dépression de la pyrite pourrait s'expliquer aussi par la présence de grains mixtes dans le concentré. L'existence des grains mixtes pyrite-sulfures de cuivre ou de zinc peut permettre une certaine flottabilité de la pyrite, même à des pH supérieurs à 10 où en principe elle est déprimée.

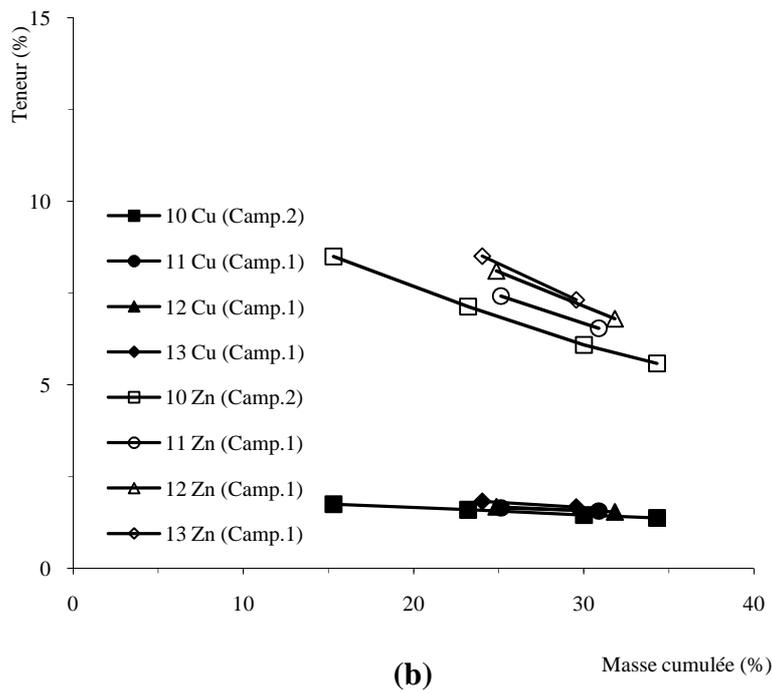
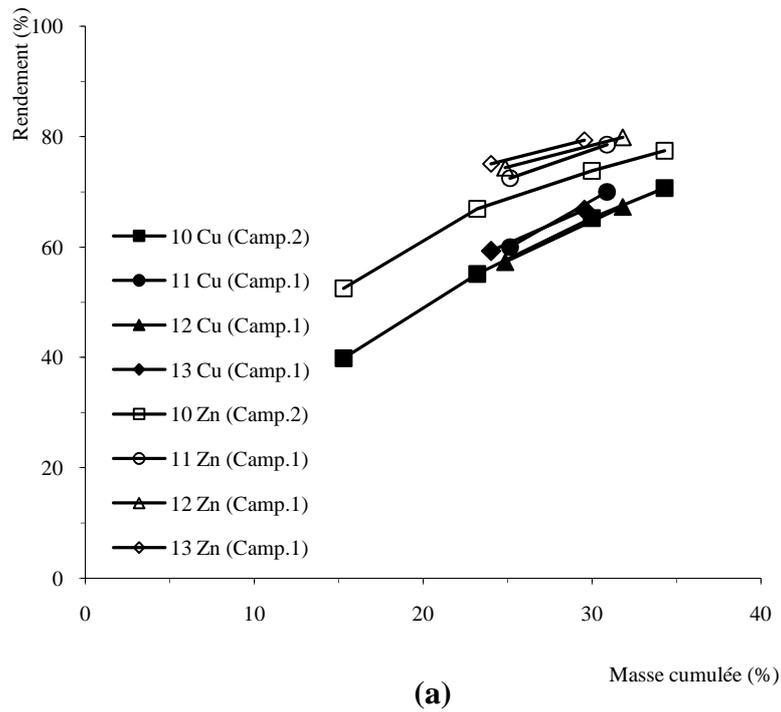
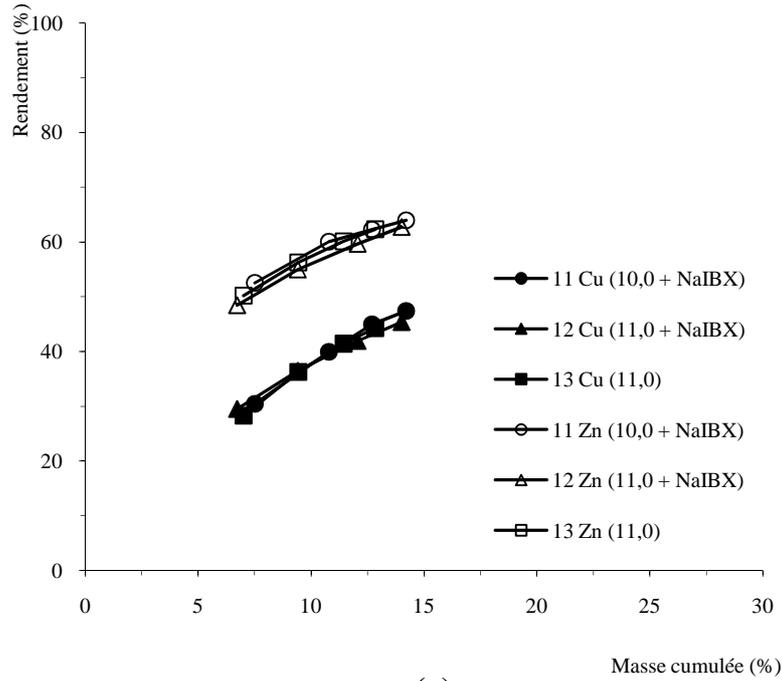
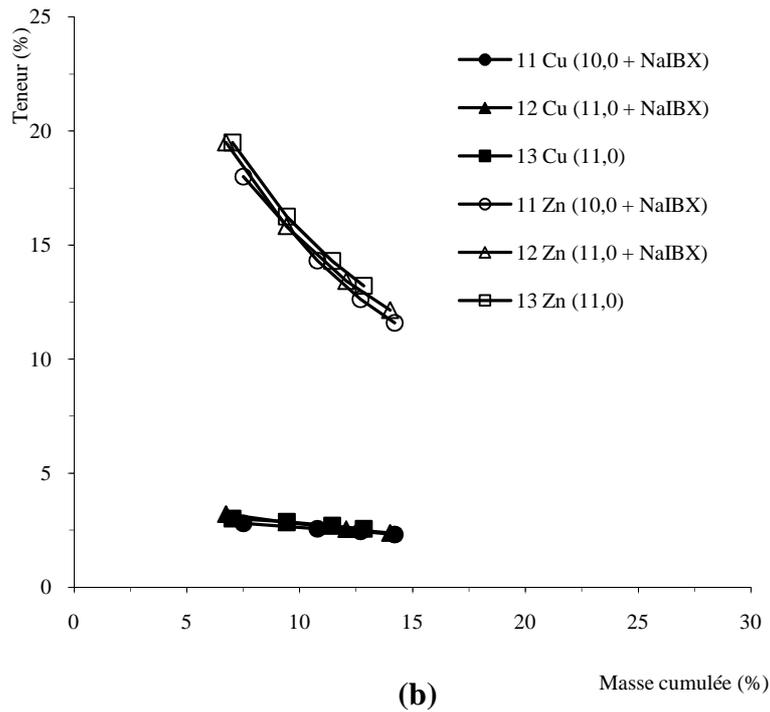


Figure 36 – Rendements (a) et teneurs cumulées (b) en fonction de la masse cumulée du concentré (ébauchage et épuisement) lors du retraitement avec essai de dépression de la pyrite à la chaux



(a)

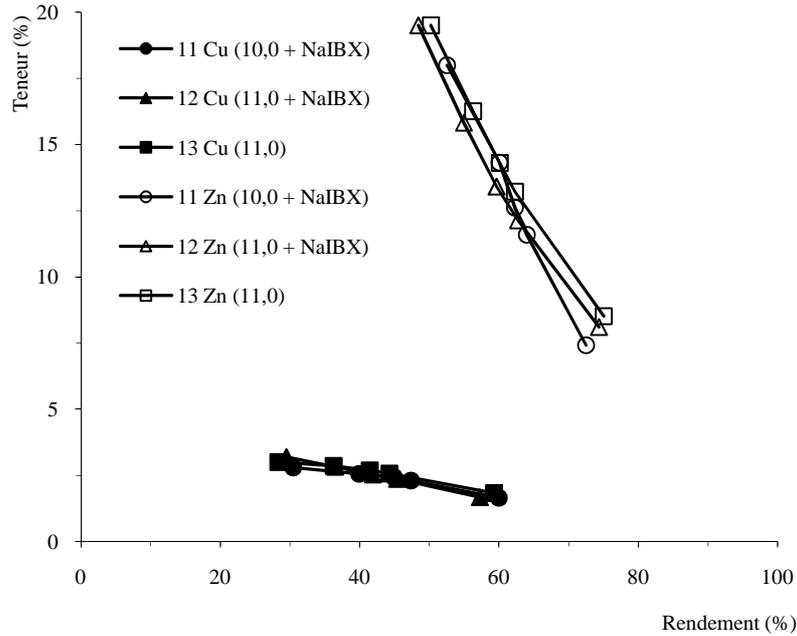


(b)

Avec

11Cu(11,0 + NaIBX) : numéro essai/ élément (pH au finissage + ajout collecteur)

Figure 37 - Rendements (a) et teneurs (b) en fonction de la masse cumulée de concentré de finissage lors du retraitement avec essai de dépression de la pyrite à la chaux



Avec

11Cu(11,0 + NaIBX) : numéro essai/ élément (pH au finissage + ajout collecteur)

Figure 38 – Teneurs cumulées dans le concentré de finissage en fonction des rendements observés (essais 11 à 13)

L'hypothèse des liaisons collecteur-minéraux flottés à l'ébauchage qui sont restées stables malgré l'élévation de pH a été vérifiée par une flottation sans ajout de collecteur à l'étape de finissage (voir essai 13). Les résultats obtenus confirment cette hypothèse puisqu'ils sont presque les mêmes que ceux de l'essai 11 et 12 (voir figures 37 et 38). Un nettoyage préalable de la surface des grains du concentré ébauché serait donc nécessaire pour rompre le lien dixanthogène-pyrite et permettre une désactivation de la surface du minéral par la chaux.

Pour vérifier l'hypothèse des grains mixtes, nous avons réalisé des sections polies avec les fractions A (concentré de tête recueilli à 2 minutes), CT et R de l'essai 12. Les observations minéralogiques ont confirmé l'existence de tels grains mixtes dans le concentré A. Les photographies de la figure 39 montrent l'existence des associations suivantes : pyrite-covelline (1), pyrite-bornite (2), pyrite-sphalérite (3), pyrite-sphalérite-chalcopryrite-minéraux de la gangue (4). En comparant les deux photographies de la figure 39, nous remarquons que presque toute la pyrite (grains blancs) a flotté avec la sphalérite et les sulfures de cuivre (chalcopryrite, bornite et covelline). La comparaison des minéraux de CT (figure 39 à droite) à ceux du rejet R (figure 40) n'indique pas une grande différence. Il y a quasi absence de sulfures dans CT et R.

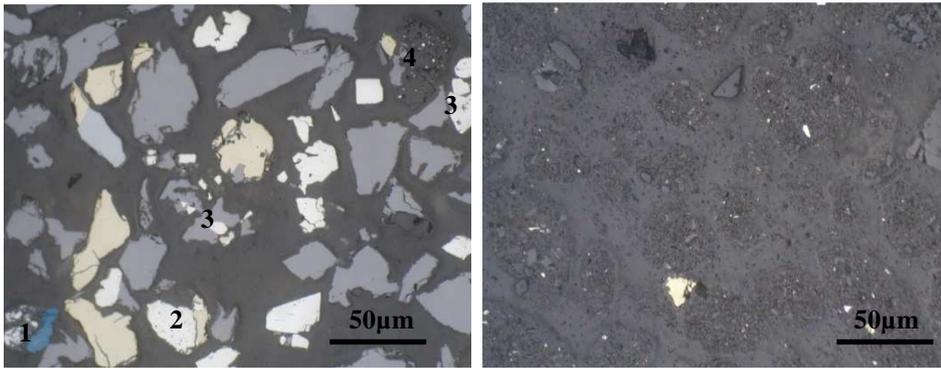


Figure 39 – Photographies des minéraux observés au microscope optique du concentré de tête A après dépression de la pyrite (à gauche) et photographies des minéraux de la fraction CT (à droite)

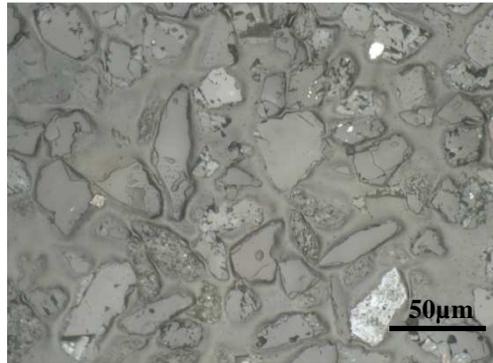


Figure 40 - Photographies des minéraux observés au microscope optique sur une section polie du rejet R

La dépression a échoué probablement pour plusieurs raisons mais les deux principales sont celles qui viennent d’être évoquée : la stabilité des liens dixanthogène-pyrite créés lors de la flottation globale de tous les sulfures et la faible libération des sulfures présents entre eux. Le broyage est un moyen de nettoyer la surface des grains et d’augmenter la libération des minéraux. C’est pourquoi nous avons réalisés d’autres tests de dépression de la pyrite après un broyage à des temps différents du concentré ébauché C1.

6.3.4. Essais de dépression de la pyrite après rebroyage du concentré ébauché

Ces essais ont été réalisés avec un échantillon de la campagne 3 préparé suivant le schéma de la figure 13. Le schéma de traitement qui a été suivi est celui représenté à la figure 41. Avant le conditionnement à la chaux à pH 11, le concentré ébauché C1 qui a été préparé

suivant les conditions retenues à l'essai 10 a été rebroyé. Quatre essais qui diffèrent par le temps de broyage (1, 2, 4 et 6 minutes) de ce concentré ont été menés.

Les résultats de la première flottation (ébauchage et épuisement) sont donnés dans le tableau 31. Nous constatons de nouveau que cette flottation globale des sulfures dans les conditions arrêtées à l'essai 10 donne des résultats semblables à ceux des essais précédents menés sur un échantillon des tailings de la campagne 1.

Les résultats des quatre essais 14 à 17 sont donnés dans les tableaux 32 à 35. La figure 42 reprend l'évolution des rendements de récupération du cuivre et du zinc ainsi que leurs teneurs cumulée en fonction du poids flotté. La figure 43 reprend les rendements et les teneurs du fer et du soufre en fonction de la masse cumulée de concentré.

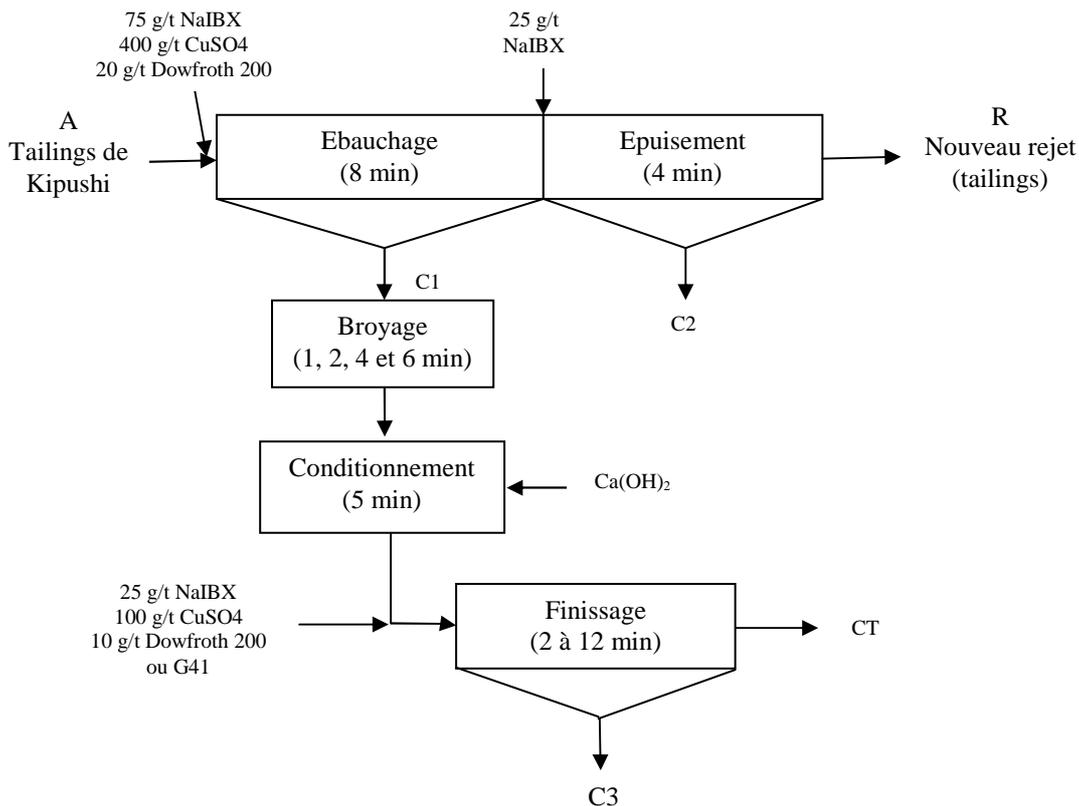


Figure 41 - Circuit de retraitement avec rebroyage du concentré bulk des sulfures

Tableau 31 - Résultats de la flottation du concentré C1 utilisé pour les essais de flottation avec dépression de la pyrite après rebroyage du concentré (Campagne 3)

Fraction	Temps Flott. (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Fer		Soufre		Conditions opératoires (d ₉₈ = 75µm)			
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	CuSO ₄ (g/t)	KAX (g/t)	G41 (g/t)
C1	8	25,00	1,20	54,6	7,87	75,4	12,92	58,9	12,46	78,8	10	400	75	15
C2	4	8,42	0,75	11,5	1,30	4,2	11,00	16,9	7,56	16,1			25	5
R		66,58	0,28	33,9	0,80	20,4	2,00	24,2	0,3	5,1				
Aliment.		100,0	0,55	100,0	2,61	100,0	5,49	100,0	3,95	100,0		400	100	20

Tableau 32 - Résultats de la flottation du concentré C1 avec dépression de la pyrite après rebroyage du concentré pendant 1 minute (granulométrie : 12 % +38 µm)

Essai 14														
Fraction	Temps Flott. (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Fer		Soufre		Conditions opératoires			
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	CuSO ₄ (g/t)	KAX (g/t)	G41 (g/t)
A	2	36,79	1,36	41,5	15,20	71,1	13,12	37,4	16,25	50,0	11	100	20	7,5
B	2	18,51	1,66	25,5	6,80	16,0	20,00	28,6	18,21	28,2				
A+B	4	55,30	1,46	67,0	12,39	87,1	15,74	66,0	17,00	78,2				
C	4	8,72	1,56	11,3	3,70	4,1	19,10	12,9	13,15	9,6				
A+B+C	8	64,02	1,47	78,3	11,20	91,2	16,22	78,9	16,44	87,8				
D	4	6,78	1,22	6,9	2,90	2,5	14,40	7,5	10,32	5,9			5	2,5
A+B+C+D	12	70,81	1,45	85,2	10,41	93,7	16,08	86,4	15,95	93,7				
CT		29,19	0,61	14,8	1,70	6,3	6,00	13,6	2,57	6,3				
C1		100,0	1,20	100,0	7,87	100,0	12,92	100,0	11,95	100,0		100	25	10

Tableau 33 - Résultats de la flottation du concentré C1 avec dépression de la pyrite après rebroyage du concentré pendant 2 minutes (granulométrie : 11 % +38 µm)

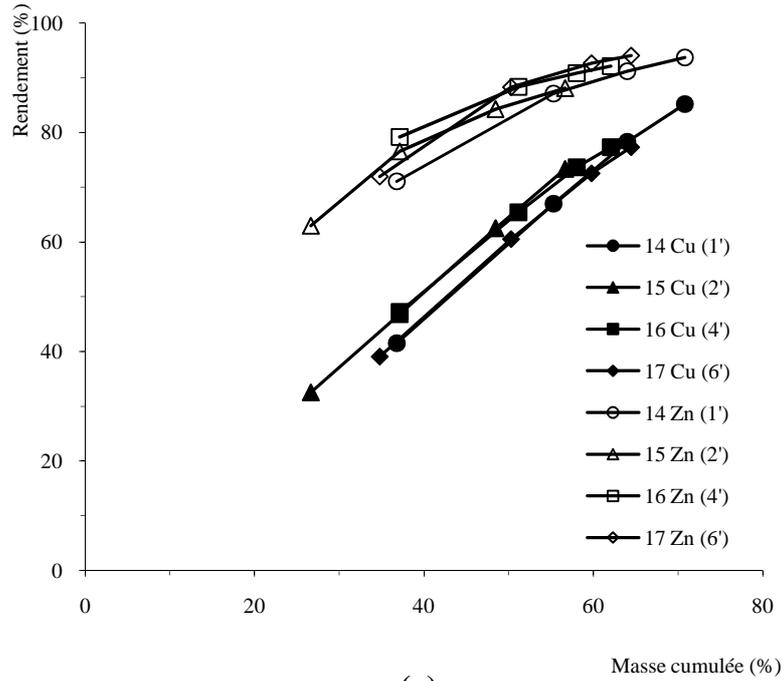
Essai 15														
Fraction	Temps Flott. (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Fer		Soufre		Conditions opératoires			
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	CuSO ₄ (g/t)	KAX (g/t)	G41 (g/t)
A	2	26,64	1,39	32,5	16,30	63,0	14,40	29,5	16,68	41,8	11	100	20	7,5
B	2	10,50	1,55	14,3	8,90	13,6	16,40	13,3	15,67	15,5				
A+B	4	37,14	1,44	46,8	14,21	76,6	15,01	42,8	16,37	57,3				
C	4	11,31	1,58	15,7	4,70	7,7	16,00	13,9	13,00	13,9				
A+B+C	8	48,46	1,47	62,5	11,99	84,3	15,26	56,7	15,52	71,2				
D	4	8,23	1,50	10,9	3,20	3,8	17,20	10,9	12,88	10,0			5	2,5
A+B+C+D	12	56,68	1,47	73,4	10,71	88,1	15,55	67,6	15,13	81,2				
CT		43,32	0,70	26,6	1,90	11,9	9,70	32,4	4,62	18,8				
C1		100,0	1,14	100,0	6,90	100,0	12,99	100,0	10,62	100,0		100	25	10

Tableau 34 - Résultats de la flottation du concentré C1 avec dépression de la pyrite après rebroyage du concentré pendant 4 minutes (granulométrie : 9 % +38 µm)

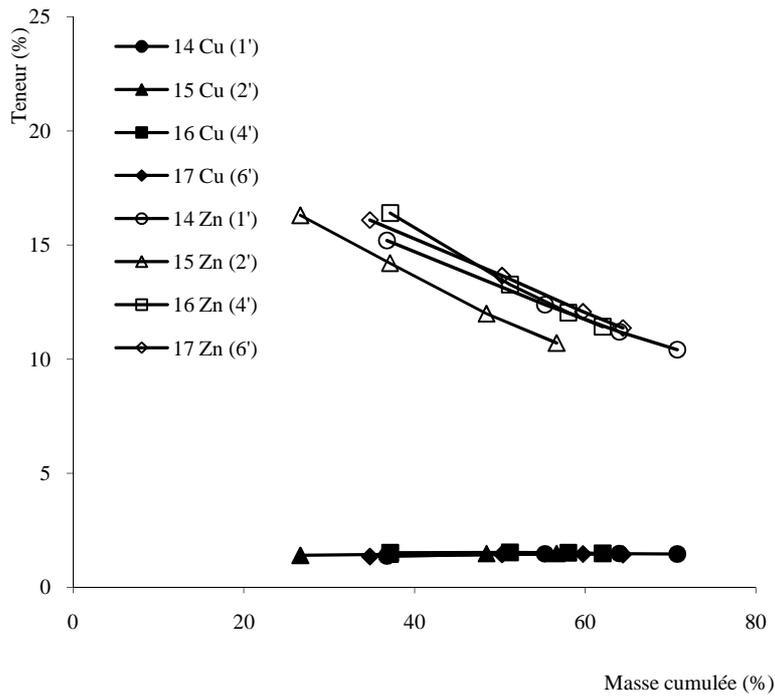
Essai 16														
Fraction	Temps Flott. (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Fer		Soufre		Conditions opératoires			
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	CuSO ₄ (g/t)	KAX (g/t)	G41 (g/t)
A	2	37,14	1,51	47,2	16,40	79,2	12,60	36,9	13,00	42,6	11	100	20	7,5
B	2	14,03	1,54	18,2	5,00	9,1	15,60	17,2	14,70	18,2				
A+B	4	51,17	1,52	65,4	13,27	88,3	13,43	54,1	13,47	60,8				
C	4	6,86	1,42	8,2	2,80	2,5	14,10	7,6	11,77	7,1				
A+B+C	8	58,03	1,51	73,6	12,04	90,8	13,51	61,7	13,28	67,9				
D	4	4,02	1,08	3,7	2,50	1,3	11,20	3,6	8,35	3,0			5	2,5
A+B+C+D	12	62,05	1,48	77,3	11,42	92,1	13,40	65,3	13,05	70,9				
CT		37,95	0,71	22,7	1,60	7,9	11,60	34,7	8,72	29,1				
C1		100,0	1,19	100,0	7,69	100,0	12,69	100,0	11,34	100,0		100	25	10

Tableau 35 - Résultats de la flottation du concentré C1 avec dépression de la pyrite après rebroyage du concentré pendant 6 minutes (granulométrie : 6,5 % +38 µm)

Essai 17														
Fraction	Temps Flott. (min)	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Fer		Soufre		Conditions opératoires			
			%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	%	Rdt (%)	pH	CuSO ₄ (g/t)	KAX (g/t)	G41 (g/t)
A	2	34,77	1,34	39,1	16,10	71,9	9,10	24,7	11,65	33,2	11	100	20	7,5
B	2	15,50	1,65	21,4	8,20	16,3	10,00	12,1	8,63	11,0				
A+B	4	50,27	1,44	60,5	13,66	88,2	9,42	36,8	10,58	44,2				
C	4	9,49	1,51	12,0	3,60	4,4	11,00	8,1	8,92	6,9				
A+B+C	8	59,76	1,45	72,5	12,07	92,6	9,68	44,9	10,30	51,1				
D	4	4,68	1,22	4,8	2,30	1,4	10,80	3,9	6,72	2,6			5	2,5
A+B+C+D	12	64,44	1,43	77,3	11,36	94,0	9,75	48,8	10,08	53,7				
CT		35,56	0,76	22,7	1,30	6,0	18,50	51,2	15,91	46,3				
C1		100,0	1,19	100,0	7,78	100,0	12,84	100,0	12,21	100,0		100	25	10

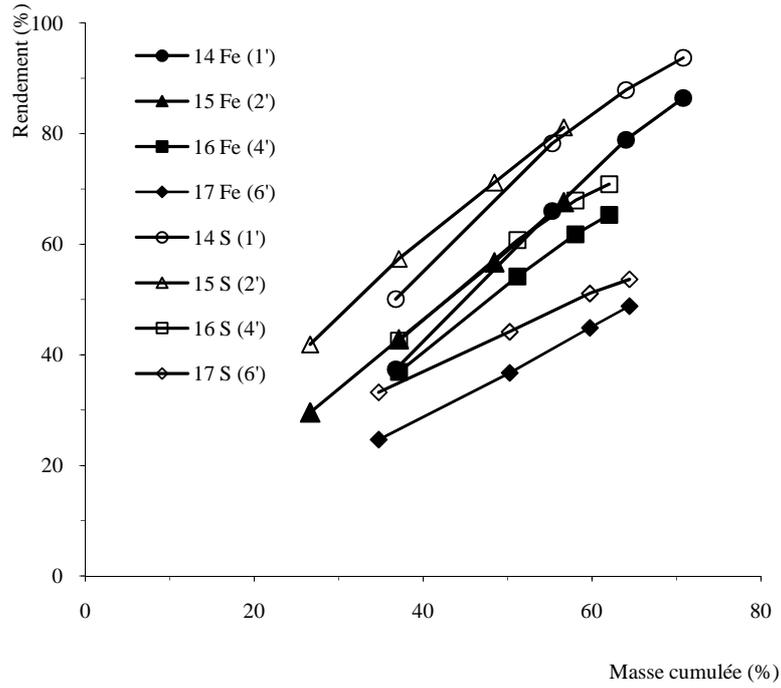


(a)

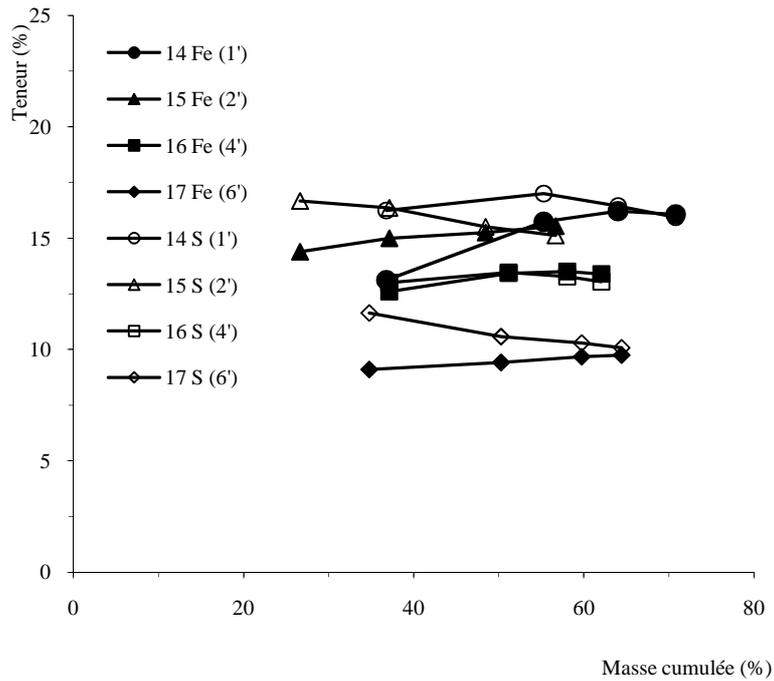


(b)

Figure 42 – Rendements cuivre et zinc (a) et teneurs cumulées cuivre et zinc (b) en fonction de la masse cumulée de concentré (essais de dépression de la pyrite après rebroyage du concentré C1)



(a)



(b)

Figure 43 - Rendements fer et soufre (a) et teneurs cumulées fer et soufre (b) en fonction de la masse cumulée de concentré (essais de dépression de la pyrite après rebroyage du concentré C1)

Il ressort des résultats des essais 14 à 17 et de l'analyse des allures des courbes des figures 42 et 43 que :

- le temps de broyage du concentré ébauché influence très peu la récupération du cuivre et du zinc et même leurs teneurs cumulées, à part celles du zinc correspondantes à l'essai 15 (temps de broyage 2 minutes) qui s'écartent des autres, elles varient de la même manière ;
- les récupérations du fer et du soufre principalement sous forme de pyrite diminuent avec le temps de broyage (figure 43 a) ;
- les teneurs en fer et en soufre dans le concentré final C3 diminuent avec le temps de broyage (figure 43 b) ;
- le poids flotté aux essais 14 à 17 a augmenté sensiblement avec le broyage comparé au poids obtenu à l'étape de finissage des essais 11 et 12 ;
- les teneurs en cuivre et en zinc dans le concentré final C3 ont diminué comparées à celles observées aux essais sans broyage du concentré ébauché.

Ces constatations montrent que le rebroyage du concentré d'ébauchage a une influence positive sur la dépression de la pyrite. Il permet donc de la libérer de ses associations minéralogiques et de casser les liaisons pyrite-dixanthogène formées lors de la première flottation. La teneur en pyrite dans le concentré diminue fortement alors que celle des autres sulfures restent élevées.

La dépression de la pyrite par la chaux à des pH basiques est donc possible mais elle ne favorise pas l'enrichissement du concentré Cu-Zn. La figure 44 donnant la variation des teneurs en fonction du rendement indique qu'en travaillant avec une récupération de moins de 80%, on obtient des concentrés riches en zinc (1,4 % Cu et 16 % Zn) mais de tels concentrés et même plus riches (3 % Cu et 19,5 % Zn) ont été obtenus aux essais 11 et 12 réalisés sans rebroyage du concentré d'ébauchage (voir concentré de tête au tableau 29). Nous pensons que le broyage augmente le nombre de particules fines de la gangue qui sont entraînées mécaniquement. En effet, le concentré ébauché de départ est déjà fin avec 13 % seulement de particules de +38 μm . En broyant pendant 6 minutes, la proportion des particules de dimensions supérieures à 38 μm est descendue à 6,5 %. A cette granulométrie, il a été observé une dépression d'environ 50 % de la pyrite mais, on constate aussi une augmentation du poids du concentré, probablement suite à un entraînement mécanique de particules de gangue. Ceci

contribue à la dilution du concentré final C3 de sorte qu'aucun enrichissement en cuivre ou en zinc lié à cette dépression n'est observé.

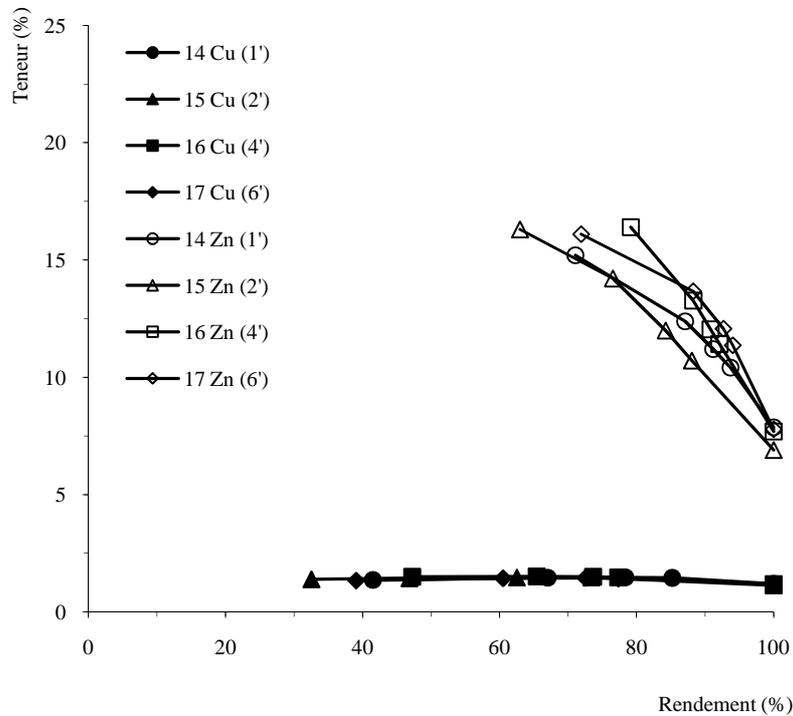


Figure 44 – Teneurs cumulées cuivre et zinc en fonction du rendement (Essais de dépression de la pyrite après rebroyage du concentré C1)

6.3.5. Conclusions

L'enrichissement du concentré global de la désulfuration environnementale est difficile à réaliser par la flottation différentielle avec dépression de la pyrite à cause de ses caractéristiques minéralogiques et de la finesse des grains. La dépression de la pyrite est impossible car les liaisons dixanthogène-pyrite créées lors de la flottation globale restent stables à pH 11 et que les associations minéralogiques que la pyrite forme avec les autres sulfures facilitent son entraînement dans le concentré final. Un broyage fin n'est pas envisageable puisque le concentré est déjà très fin. Il améliorerait cependant la dépression de la pyrite mais sans enrichir le concentré final en cuivre et en zinc à cause de l'entraînement d'une plus grande quantité de fines particules de gangue. Cette voie d'enrichissement du concentré sulfuré est donc difficile à réaliser et elle ne permet pas un procédé de traitement économiquement rentable des tailings de Kipushi.

CHAPITRE 7

LIXIVIATION DU CONCENTRE

BULK DE LA DESULFURATION ENVIRONNEMENTALE

7.1. Enrichissement du concentré sulfuré

Les minéraux de la gangue contenus dans le concentré de la désulfuration environnementale sont principalement des carbonates. Pour limiter la consommation d'acide dans le procédé de lixiviation envisagé, un enrichissement préalable du concentré a été effectué. Compte tenu de la difficulté d'enrichir le concentré par la flottation différentielle avec dépression de la pyrite, un schéma de flottation avec deux étapes de finissage (figure 45) a été testé. Les temps de flottation aux différentes étapes ont été fixés en se basant sur les résultats de l'essai 11. Les doses de réactifs aux stades de finissage étaient fixées à 25 g/t de NaIBX, 100 g/t de CuSO_4 et 10 g/t de G41.

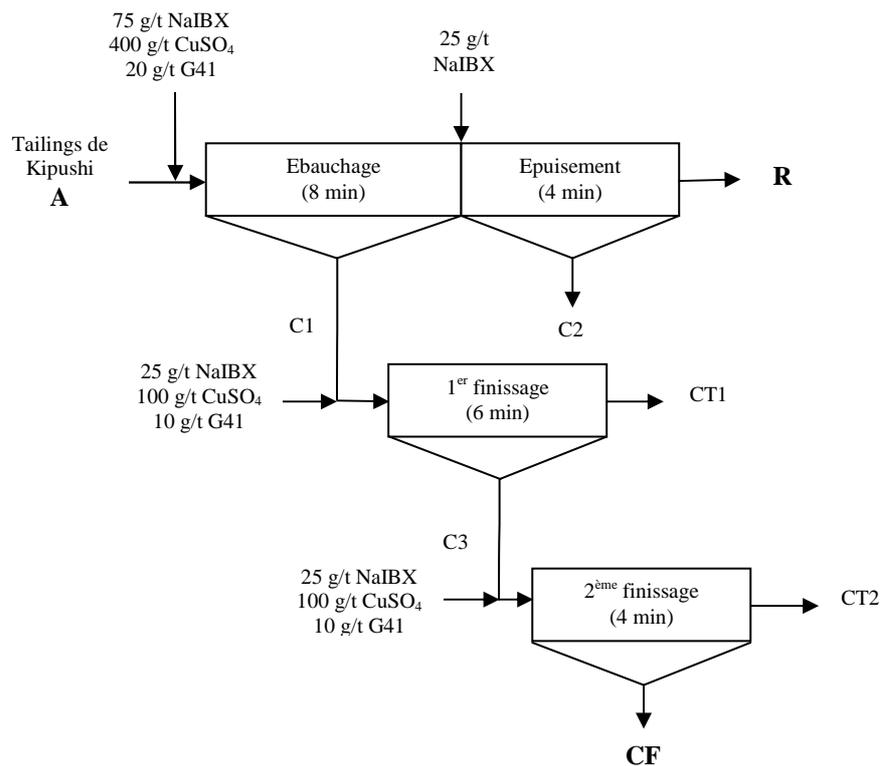


Figure 45 - Circuit utilisé pour l'enrichissement du concentré de la désulfuration environnementale

Ce circuit de flottation a été réalisé avec chacun des échantillons de tailings de Kipushi obtenus au cours des 3 campagnes. Pour avoir assez de matières au niveau des opérations de finissage, 30 à 50 kg d'échantillon étaient utilisés. 30 à 50 flottations (ébauchage et

épuisement) ont été répétées dans une cellule de 3 dm³ et les fractions similaires de concentrés C1 et C2 recueillies étaient mélangées dans des sceaux différents. Après décantation, l'eau en excès était siphonnée pour remettre à une densité de pulpe d'environ 20 % solides avant le stade de finissage. De même aux étapes de finissage, les flottations étaient répétées sur de petites quantités de matière et les différentes fractions recueillies étaient mélangées.

Les résultats de ces flottations sont donnés dans les tableaux 36 à 38. Les chiffres entre parenthèses sont obtenus par calcul contrairement aux autres valeurs qui résultent de mesures ou d'analyses directes.

Tableau 36 - Résultats des flottations pour la préparation du concentré sulfuré enrichi (Campagne 1)

Essai 18							
Fraction	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Soufre	
		%	Rép (%)	%	Rép (%)	%	Rép (%)
A	100	(0,72)	100	(2,65)	100	3,8	100
C1	(25)	(1,64)	56,7	(7,80)	73,7		
C2	7	1,05	10,3	2,15	5,7		
R	68	0,35	33,0	0,80	20,6	0,25	4,5
C3	(12)	(2,47)	41,1	(12,92)	58,6		
CT1	13	0,87	15,7	3,08	15,1		
CF	7	3,30	32,0	19	50,3	16	29,5
CT2	5	1,30	9,0	4,40	8,3		

Tableau 37 - Résultats des flottations pour la préparation du concentré sulfuré enrichi (Campagne 2)

Essai 19							
Fraction	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Soufre	
		%	Rép (%)	%	Rép (%)	%	Rép (%)
A	100	(0,70)	100	(2,93)	100	4,32	100
C1	(25)	(1,46)	52,7	(8,61)	73,4		
C2	7	1,10	11,1	2,20	5,3		
R	68	0,37	36,3	0,92	21,3		
C3	(12)	(2,08)	35,8	(14,69)	60,1		
CT1	13	0,90	16,8	3,00	13,3		
CF	7	2,70	27,2	21,4	51,1	17,8	28,8
CT2	5	1,20	8,6	5,30	9,0		

Tableau 38 - Résultats des flottations pour la préparation du concentré sulfuré enrichi (Campagne 3)

Essai 20							
Fraction	Poids (%)	Cuivre		Zinc		Soufre	
		%	Rép (%)	%	Rép (%)	%	Rép (%)
A	100	(0,65)	100	(2,71)	100	4,1	100
C1	(25)	(1,59)	61,6	(8,28)	76,4		
C2	8	0,75	9,3	1,30	3,8	7,56	14,8
R	67	0,28	29,1	0,80	19,8	0,30	4,9
C3	(13,5)	(2,27)	47,4	(13,03)	64,9		
CT1	11,5	0,80	14,2	2,70	11,5		
CF	8,5	2,80	36,8	17,6	55,2	26,5	55,0
CT2	5	1,35	10,5	5,25	9,7		

Les concentrés C1 et C2 des essais 18 à 20 indiqués aux tableaux 36 à 38 sont issus d'un mélange des fractions recueillies lors de plusieurs flottations répétées similaires à l'essai 10. Encore une fois, on obtient en fin de flottation des récupérations cumulées du cuivre et du zinc qui sont proches de celles des essais précédents. Quel que soit l'échantillon de départ (campagne 1, 2 ou 3), les rendements de récupération du cuivre et du zinc sont compris dans les intervalles de 69 ± 2 % pour le cuivre et $78,5 \pm 1,5$ % pour le zinc et les masses cumulées des concentrés ébauchés et épuisés sont de 32 ± 2 % en poids par rapport à l'alimentation. Les concentrés ont presque la même teneur en cuivre mais un peu plus riches en zinc aux essais 18 à 20.

L'objectif d'obtenir un concentré riche en cuivre et en zinc a été réalisé. Les teneurs de l'alimentation A (0,65 à 0,72 % Cu et 2,65 à 2,93 % Zn) passent dans le concentré final CF à 2,7 à 3,3 % pour le cuivre et 17,6 à 21,4 % pour le zinc. En ce qui concerne la répartition du cuivre et du zinc, on récupère dans le concentré final dont le poids représente 7 à 8,5 % de l'alimentation 30 à 37 % du cuivre et 50 à 55 % du zinc.

Une quantité importante du cuivre et du zinc reste cependant dans des produits intermédiaires (C2, CT1 et CT2) qui doivent être recirculés ou retraités. Les répartitions du cuivre, du zinc et du soufre dans ces produits intermédiaires sont reprises dans le tableau 39. Elles ont été calculées par différence entre l'alimentation et les répartitions dans le concentré CF et dans R.

Tableau 39 - Répartition du cuivre, du zinc et du soufre dans CF, R et les produits intermédiaires pour les flottations 18 à 20

A (N° campagne)	Cu			Zn			S	
	1	2	3	1	2	3	1	3
CF	32,0	27,2	36,8	50,3	51,1	55,2	29,5	55,0
R	33,0	36,3	29,1	20,6	21,3	19,8	4,5	4,9
Produits intermédiaires	35,0	36,5	34,1	29,1	27,6	25,0	66,0	40,1

Trois raisons peuvent expliquer dans notre cas l'entraînement de beaucoup de cuivre et de zinc dans les produits intermédiaires :

- l'imperfection des opérations ;
- la présence de beaucoup de grains mixtes ;
- l'existence de beaucoup de fines particules.

La présence des grains mixtes exigerait un rebroyage de ces produits intermédiaires avant leur retraitement si on veut augmenter le rendement global en cuivre et en zinc. Mais, à l'essai 21, nous les avons reflotté (sans broyage préalable) selon le circuit repris à la figure 46. Les doses des réactifs qui ont été utilisées sont les mêmes que celles qui ont été utilisées aux étapes de finissages de la figure 45. Les résultats présentés au tableau 40 sont ceux qui ont été obtenus avec les produits intermédiaires de la flottation des tailings de la campagne 2 (tableau 37). Pour établir le bilan de l'opération, nous avons admis que les alimentations de ce circuit sont proportionnelles à celles obtenues dans la flottation 19 (tableau 37).

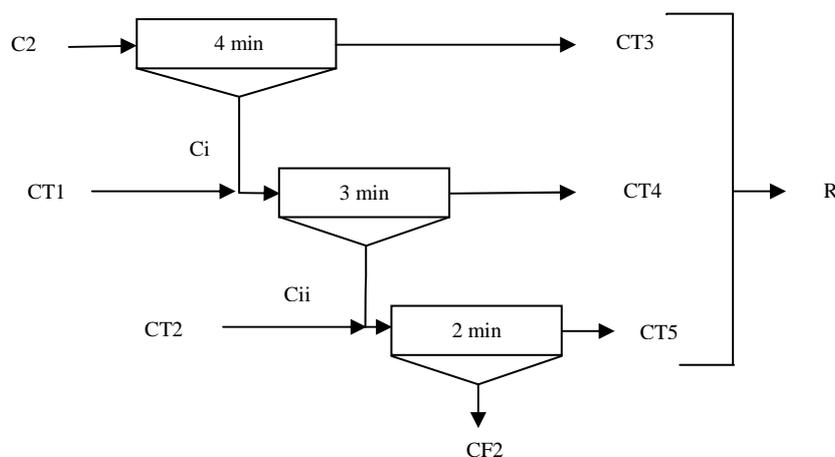
**Figure 46 – Circuit utilisé pour la flottation des produits intermédiaires (campagne 2)**

Tableau 40 - Résultats de la flottation des produits intermédiaires

Essai 21 (campagne 2)					
Fraction	Poids (g)	Cu		Zn	
		%	g	%	g
C2	3 741	1,1	41,2	2,2	82,3
CT1	6 947	0,9	62,5	3,0	208,4
CT2	2 672	1,2	32,1	5,3	141,6
R	12337	(0,96)	(118,8)	(2,67)	(329,2)
CF	1023	1,66	17,4	10,08	103,1

Rendement Cu = 12,8
 Rendement Zn = 23,8
 Proportion en poids de (C1+CT1+CT2) par rapport à A (tailings) = (7+13+5)% = 25%
 Récupération Cu par rapport à l'alimentation = 0,128*25 = 3,2
 Récupération Zn par rapport à l'alimentation = 0,238*25 = 6,0

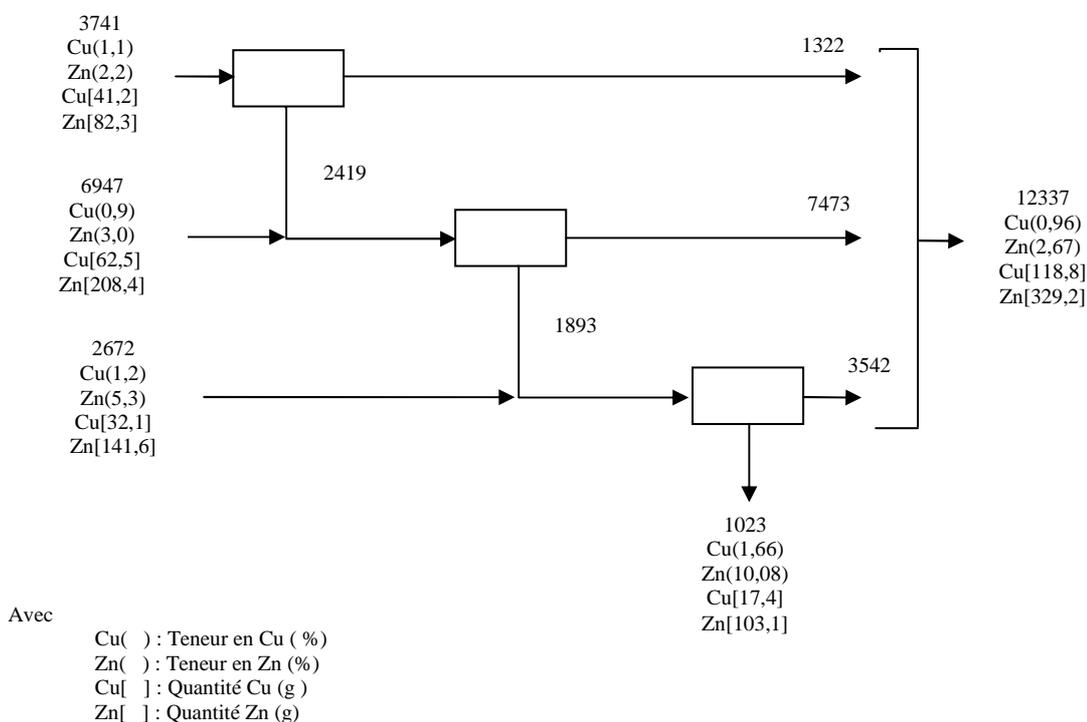


Figure 47 : Bilan cuivre et zinc de la flottation des produits intermédiaires (campagne 2)

Il ressort des résultats repris au tableau 40 et à la figure 47 que le retraitement de C2 et CT1 ne conduit à aucun enrichissement en cuivre et en zinc comme on peut le constater par le poids non flotté qui représente plus de $\frac{3}{4}$ de matières de C2 et CT1 et par la teneur moyenne en cuivre et en zinc de R qui est identique à celles de C2 et CT1. Ces produits intermédiaires seraient donc formés de beaucoup de grains mixtes et leur retraitement n'est pas nécessaire sans un rebroyage. Ils pourraient éventuellement être valorisés par lixiviation acide à condition que la consommation d'acide par la gangue ne soit pas trop importante.

Par contre, le produit CT2 reflotte très bien. Ce produit contient donc peu de grains mixtes et le zinc semble être plus libéré que le cuivre. Le retraitement de CT2 peut être envisagé sans aucun broyage dans le même circuit en le recyclant en tête de la première étape de finissage. En comparant CT2 et CF (figure 47), nous pouvons supposer que le recyclage de CT2 permettra de flotter 54 % du cuivre et 73 % du zinc. Comme la répartition de ces métaux dans CT2 est de 8,6 % pour le cuivre et 9,4 % pour le zinc par rapport à l'alimentation en tailings, cela donne une récupération supplémentaire de 4,6% pour le cuivre et 6,9 % pour le zinc. Le rendement global du cuivre variera entre 35 à 42 % et celui du zinc entre 57 à 62 %.

7.2. Caractéristiques chimiques et minéralogiques du concentré bulk sulfuré

Trois campagnes d'échantillonnage ont eu lieu pendant nos recherches. L'analyse chimique des trois échantillons qui en résultent est donnée au tableau 41. Ces échantillons ont été flottés suivant le schéma de la figure 44. Trois concentrés bulk ont été ainsi obtenus et leurs caractéristiques sont données dans le tableau 42 (analyse complète tableau 11).

Tableau 41 - Caractéristiques chimiques des tailings des trois campagnes d'échantillonnage

Elément	Teneur (%)		
	Campagne 1	Campagne 2	Campagne 3
As	0,32	0,88	-
Cu	0,62	0,58	0,60
Fe	5,76	6,20	5,50
Pb	0,24	0,23	0,14
Zn	2,50	2,70	2,60
Cd*	220	110	160
Ag*	33	40	-
Au*	0,49	-	-
S	3,80	4,32	4,10

* teneur en ppm

Tableau 42 - Caractéristiques chimiques et minéralogiques des concentrés bulk des trois campagnes d'échantillonnage

Elément	Teneur (%)			Principaux minéraux
	Campagne 1	Campagne 2	Campagne 3	
Zn	19	21,4	17,6	Sphalérite, smithsonite,
Fe	11	7,40	19,8	Pyrite, marcasite, arsénopyrite,
Cu	3,3	2,7	2,8	Chalcopyrite, bornite, goethite
Pb	0,35	0,44	-	Chalcopyrite, covelline chalcosine,
Ga	1,5	-	-	bornite, gallite
Ag	0,016	0,028	-	Galène
As	2,4	0,86	-	Gallite
S	16	17,8	26,5	Tennantite, tetraédrite
SiO ₂	5,4	3,64	-	Arsénopyrite, tennantite
MgO	10,8	3,98	-	-
CaO	1,8	1,26	-	Quartz
				Dolomite
				Dolomite

Les analyses minéralogiques par diffraction des rayons X et par microscopie optique des sections polies ont montré que presque tous les minéraux repris dans le tableau 42 se retrouvent systématiquement dans les concentrés bulk des 3 campagnes. La sphalérite, la smithsonite, la pyrite et la dolomite sont les phases minérales majoritaires. La sphalérite est un peu plus libérée que les minéraux du cuivre. Ces derniers sont surtout associés à la pyrite et à la dolomite comme l'indiquent les photographies ci-après prises au microscope optique avec un grossissement de 50 fois. On observe sur les grains les minéraux sulfurés suivants: sphalérite (1), pyrite (2), chalcopyrite (3), bornite (4), covelline (5), marcasite (6).

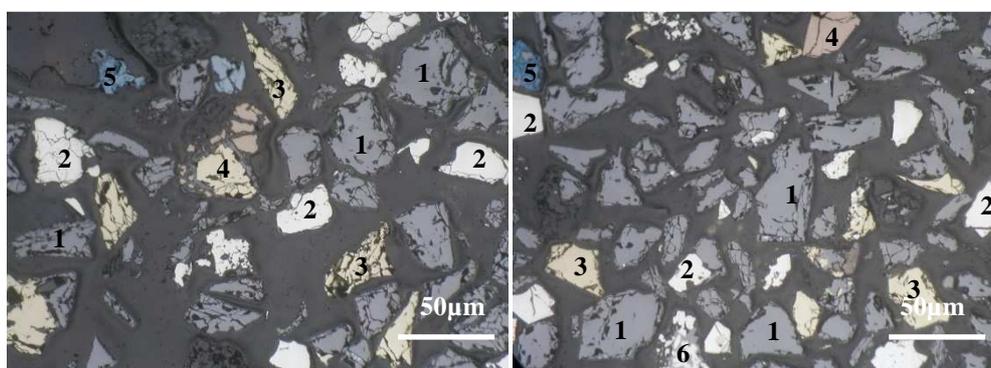


Figure 48 - Photographies prises au microscope polarisant à lumière réfléchie des minéraux des concentrés bulk (fraction de +20 µm)

L'analyse granulométrique indique que les concentrés sont très fins. La majorité des particules ont des dimensions inférieures à 53 μm ($d_{98} = 53 \mu\text{m}$) avec 87 % de passants au tamis de 38 μm , 72 % de passants à 20 μm et 61 % à 10 μm .

7.3. Tests de lixiviation chimique en Erlenmeyer

7.3.1. Lixiviation acide à pH constant

7.3.1.1. Objectifs et conditions opératoires

La détermination des besoins en acide est importante puisqu'elle intervient dans le calcul du coût du procédé à adopter pour valoriser les tailings de Kipushi après désulfuration environnementale. L'objectif de cet essai est d'évaluer la consommation d'acide par les minéraux de la gangue et de déterminer les rendements de récupération du cuivre et du zinc obtenus sous l'action de l'acide seul. La lixiviation acide a été réalisée à un pH constant et égal à 1,5.

L'essai a été mené dans un bécher de 250 ml en suivant les conditions opératoires suivantes :

- placer dans le bécher 1g de concentré et 100 ml d'une solution d'acide à pH 1,5 ;
- agiter mécaniquement l'ensemble afin de maintenir les solides en suspension et permettre une réaction rapide ;
- maintenir le pH en introduisant à l'aide d'une burette goutte à goutte une solution d' H_2SO_4 4M ;
- mesurer régulièrement le potentiel oxydo-réducteur et le volume acide ajouté ;
- prélever des échantillons de 2 ml chaque 20 à 30 minutes, puis analyser le cuivre et le zinc par absorption atomique ;
- ajouter 2 ml d'eau pour maintenir le volume constant.

7.3.1.2. Résultats et discussions

Le tableau 43 donne les résultats de cet essai. Il ressort des mesures du potentiel oxydo-réducteur que la lixiviation acide se passe à un potentiel inférieur à 400 mV qui varie très peu au cours de réaction.

Tableau 43 - Lixiviation chimique acide à pH 1,5**Lixiviation chimique acide en Erlenmeyer**

1 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)

100 ml de solution acide à pH 1,5 maintenu avec une solution H₂SO₄ 4M

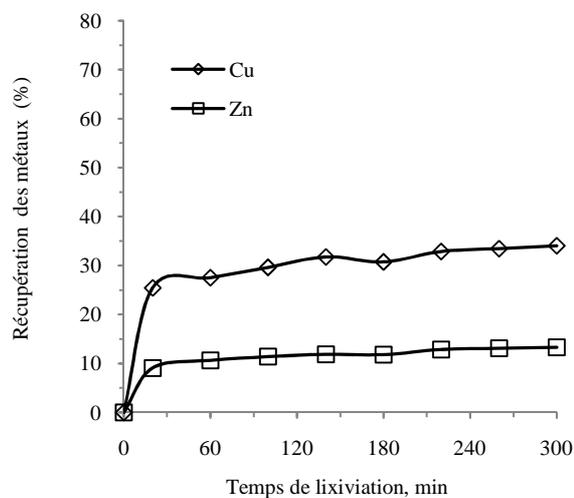
Agitation : 120 tr/min

Température ambiante du laboratoire (25 à 30°C)

Temps (min)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	Consommation	Consommation acide
						cumulée d'acide, ml H ₂ SO ₄ 4M	en kg H ₂ SO ₄ /t de concentré
0	389	0	0	0	0	0	0
20	378	84	173	25,5	9,1	0,40	156,8
60	376	91	203	27,5	10,7	0,60	235,2
100	377	98	217	29,6	11,4	0,70	274,4
140	373	105	226	31,8	11,9	0,70	274,4
180	378	102	225	30,8	11,9	0,75	294,0
220	379	109	245	32,9	12,9	0,75	294,0
260	377	111	249	33,5	13,1	0,75	294,0
300	378	112	254	34,1	13,3	0,75	294,0

La concentration de la solution (PLS) à un temps de prélèvement considéré est déterminée par analyse chimique et puis corrigée par calcul en ajoutant les quantités de cuivre et zinc retirées lors des prélèvements précédents. Les quantités de cuivre et zinc mises en solution ont été calculées en multipliant les concentrations de PLS par le volume de cette solution.

Une partie du cuivre et du zinc se dissout dans les conditions acides non oxydantes. La quantité maximale de cuivre solubilisée est évaluée à environ 34 % et celle de zinc est d'environ 13 %. La majeure partie de cette fraction est solubilisée très rapidement dans les 20 premières minutes comme l'indiquent les courbes de la figure 49. L'autre partie se dissout très lentement en tendant vers un palier de lixiviation au bout de 3 heures de réaction.

**Figure 49 - Rendements de lixiviation en fonction du temps au cours de la lixiviation chimique acide**

Dans les conditions de l'essai, seuls les minéraux oxydés de cuivre et de zinc peuvent être lixiviés. La mise en solution du cuivre et du zinc indique la présence dans le concentré de minéraux oxydés contenant ces métaux (malachite, smithsonite,...). Ce concentré ayant été obtenu uniquement avec un collecteur des sulfures (xanthate), cela indique la présence de particules mixtes sulfures et oxydes et/ou carbonates plus nombreuses avec le cuivre que le zinc.

La dissolution des oxydes et carbonates présents est très rapide, ce qui explique que plus de 90 % de cette fraction est lixiviée en moins de 30 minutes. La dissolution des oxydes et carbonates est très rapide puisque thermodynamiquement ils sont facilement solubilisés en condition acide, et la majorité des minéraux formés par altération des sulfures se présente en surface des grains. Leur lixiviation ne semble donc pas être gênée par des produits de la réaction.

La dissolution lente après 20 minutes est probablement celle des sulfures. Ayant travaillé dans un réacteur ouvert à l'air libre, il y a possibilité d'une dissolution partielle des sulfures par oxydation en présence de la petite quantité d'oxygène dissous. Mais, la cinétique est très lente à la température ambiante (Dreisinger, 2006 ; McDonald et Muir, 2007). Le diagramme Eh – pH du système Cu-Fe-S-H₂O (figure 50) confirme cette possibilité de dissolution des sulfures secondaires du Cu (Covelline CuS et Chalcosine Cu₂S) à un pH de 1,5 et aux faibles potentiels de l'ordre de 370 à 390 mV observés au cours de l'essai.

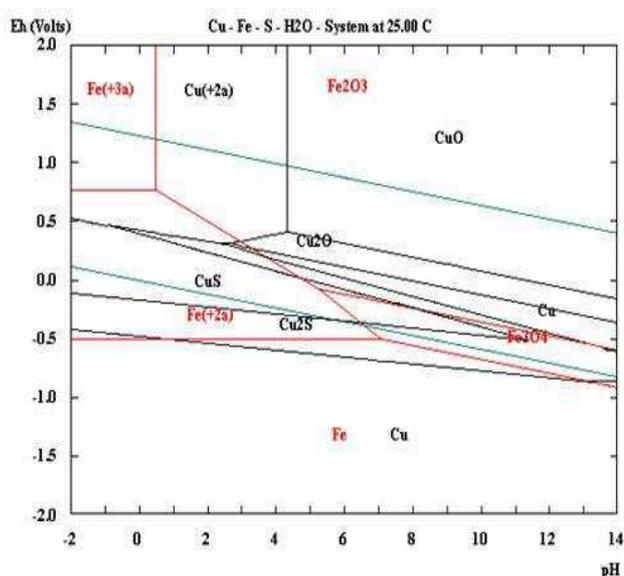


Figure 50 – Diagramme Eh-pH du système Cu-Fe-S-H₂O [Cu] 0,1 M, [S] 0,1 M [Software HSC Chemistry 5.11]

A ces potentiels et pH, la sphalérite reste stable. Thermodynamiquement, la dissolution de cette dernière à des potentiels inférieurs à 400 mV avec formation d' H_2S ne peut se faire qu'à des pH inférieurs à 0 (figure 51).

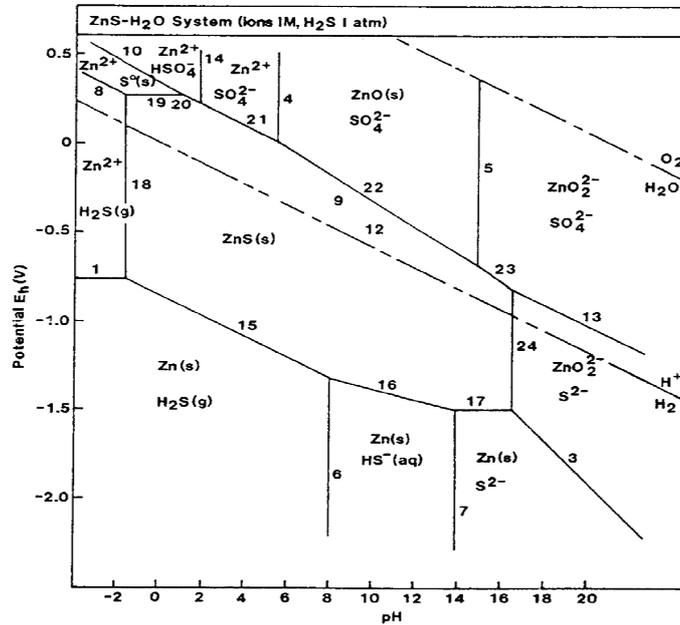


Figure 51 : Diagramme Eh-pH système Zn-S-H₂O [Zn] 0,1 M, [S] 0,1 M [Software HSC Chemistry 5.11]

La consommation d'acide notée à chaque prélèvement, ne varie plus après 3 heures de lixiviation. Elle est de 0,75 ml d' H_2SO_4 4M par gramme de concentré, soit 294 kg d'acide par tonne de concentré. La figure 52 rend compte de l'évolution de la consommation d'acide en fonction du temps de lixiviation chimique.

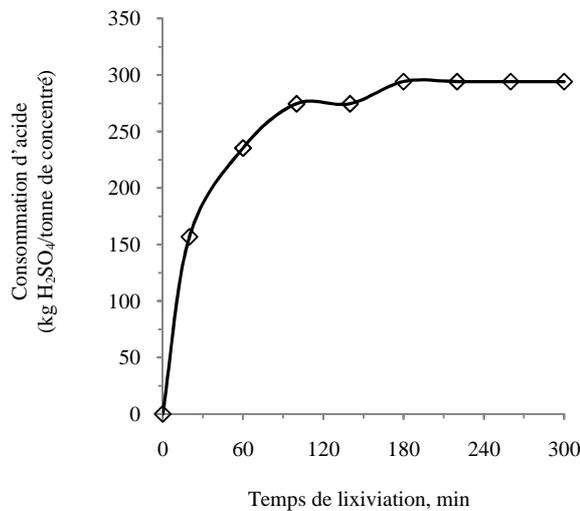


Figure 52 - Acide consommé lors de la lixiviation acide à pH 1,5 en fonction du temps

Cette consommation d'acide est due essentiellement à la neutralisation des carbonates de la gangue, mais également à la lixiviation de la fraction dissoute des métaux. Pour évaluer la consommation d'acide par les minéraux de la gangue, nous devons soustraire de la quantité utilisée celle qui a servi à la dissolution de 13 % de cuivre et 34 % de zinc. Cette dernière quantité d'acide a été estimée par calcul à partir des rendements d'extraction du cuivre et du zinc et des teneurs de départ à 54,4 kg d' H_2SO_4 /tonne de concentré. La lixiviation acide du concentré traité s'accompagne donc d'une consommation d'acide par la gangue qui est évaluée à $(294 - 54,4)$ d' H_2SO_4 /tonne de concentré soit exactement 239,6.

7.3.1.2. Conclusions

L'essai de lixiviation acide nous a indiqué ce qui suit :

- la lixiviation acide à pH constant du concentré traité s'accompagne d'une consommation d'acide total d'environ 294 kg d' H_2SO_4 /tonne de concentré ;
- la consommation par la gangue est estimée à 240 kg d' H_2SO_4 /tonne de concentré et celle liée à la lixiviation de la fraction oxydée de Cu et Zn est évaluée à 54 ;
- cette lixiviation dissout environ 34 % de cuivre et 13 % de zinc provenant en majorité des minéraux oxydés issus de l'altération des sulfures lors du stockage des tailings ;
- les minéraux oxydés étant formés par altération en surface des grains sulfurés, leur dissolution se fait avec une cinétique élevée qui se traduit par la montée très rapide des rendements d'extraction du cuivre et du zinc dès les premiers moments de la lixiviation ;
- une petite quantité de sulfure se dissout lentement sous l'action conjuguée de l'acide et de l'oxygène dissout.

L'oxydation des sulfures par l'air libre est insuffisante pour espérer dissoudre d'avantage le cuivre et le zinc. Pour cette raison, nous avons réalisé dans la suite d'autres essais de lixiviation en introduisant dans le milieu réactionnel un autre oxydant, le Fe^{3+} .

7.3.2. Lixiviation chimique oxydante

7.3.2.1. Objectifs et conditions opératoires

Pour tenter de dissoudre d'avantage le cuivre et le zinc contenus, d'autres essais de lixiviation chimique ont été réalisés en introduisant dans le milieu réactionnel un oxydant, le Fe^{3+} , qui est capable d'élever le potentiel oxydo-réducteur du milieu réactionnel et favoriser ainsi la mise

en solution des sulfures. Les essais ici présentés ont été menés dans le but de déterminer la vitesse de dissolution et le rendement maximal d'extraction des métaux visés, en utilisant un excès d'ions ferriques par rapport à la quantité stœchiométrique et un potentiel oxydo-réducteur du milieu supérieur à 500 mV. Nous n'avons étudié qu'un seul paramètre : la température du milieu que beaucoup d'auteurs (Hackl et al., 1995 ; Dreisinger, 2006 ; McDonald et Muir, 2007) considèrent comme le facteur le plus influent dans ce type de lixiviation. Ce paramètre a été varié jusqu' à une valeur limite de 98°C.

Les essais ont été menés sur 2 g d'échantillon du concentré de la désulfuration environnementale qui titrait 3,3 % de cuivre et 19 % de zinc (voir tableau 41 : concentré campagne 1). La quantité de cuivre sulfure à dissoudre est égale à 66 % de la quantité contenue dans les 2 g de concentré en décomptant la fraction oxydée. Celle de zinc est égale à 87 % de la quantité totale contenue. Le calcul stœchiométrique basé sur la réaction chimique 7.1 montre qu'il faut utiliser environ 0,32 g de Fe³⁺ pour dissoudre tout le cuivre et le zinc contenus.



Nous avons travaillé avec une quantité de 1,5 g de Fe³⁺ dans 100 ml de solution, soit une solution de concentration 15 g/l de Fe³⁺. Le pH initial de la solution était très bas, environ 0,5, pour limiter les précipitations souvent observées par l'hydrolyse du sulfate ferrique.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- placer un échantillon de 2g dans un bécher de 250 ml ;
- ajouter 100 ml de la solution lixiviante préalablement chauffée à la température de la réaction ;
- agiter mécaniquement pour maintenir les particules solides en suspension ;
- mesurer régulièrement le potentiel oxydo-réducteur Eh ;
- prélever 2 ml de PLS à intervalle régulier pour l'analyse des concentrations du cuivre, du fer total et du zinc ;
- compenser par ajout d'une quantité d'eau équivalente les évaporations et les volumes perdus lors du prélèvement d'échantillons d'analyse.

7.3.2.2. Résultats et discussions

Les tableaux 44 à 47 montrent les résultats obtenus à ces essais. Dans ces tableaux sont présentés les concentrations des PLS et les rendements d'extraction du cuivre et du zinc.

Tableau 44 - Lixiviation chimique par l'ion Fe³⁺ à une température de 30°C

Lixiviation chimique par l'ion Fe³⁺
 2 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)
 100 ml de solution de Fe³⁺ concentration 15g/l et pH initial 0,5
 Agitation : 120 tr/min
 Température : 30 °C

Temps (min)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (g/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)
0	578					
20	547	173	395	11,7	26,3	10,4
60	552	166	415	10,9	25,2	10,9
100	552	195	435	12,4	29,6	11,5
140	553	210	456	12,7	31,7	12,0
180	556	198	452	11,7	29,9	11,9
220	554	217	497	12,1	32,9	13,1
260	549	215	506	8,9	32,6	13,3
300	547	219	517	8,8	33,2	13,6

Tableau 45 - Lixiviation chimique par l'ion Fe³⁺ à une température de 50°C

Lixiviation chimique par l'ion Fe³⁺
 2 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)
 100 ml de solution de Fe³⁺ concentration 15g/l et pH initial 0,5
 Agitation : 120 tr/min
 Température : 50 °C

Temps (min)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (g/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)
0	575					
20	570	179	433	9,3	27,1	11,4
60	582	234	529	10,5	35,5	13,9
100	558	260	540	9,9	39,4	14,2
140	554	275	588	10,5	41,7	15,8
180	562	291	586	9,7	44,0	15,4
220	558	312	621	9,9	47,2	16,4
260	542	317	632	7,1	48,0	16,6
300	548	333	642	9,2	50,5	16,9

Tableau 46 - Lixiviation chimique par l'ion Fe³⁺ à une température à 85°C

Lixiviation chimique par l'ion Fe³⁺
 2 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)
 100 ml de solution de Fe³⁺ concentration 15g/l et pH initial 0,5
 Agitation : 120 tr/min
 Température : 85°C

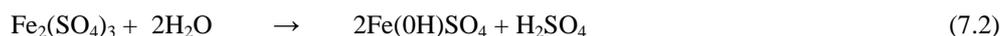
Temps (min)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (g/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)
0	592					
20	610	289	674	14,2	43,8	17,7
60	595	399	1094	15,4	60,5	28,8
100	572	407	1204	15,0	61,6	31,7
140	562	420	1366	14,8	63,6	36,0
180	568	438	1480	14,2	66,3	39,0
220	558	440	1673	14,0	66,7	44,0
260	516	437	1922	10,0	66,3	50,6
300	520	419	2009	12,0	63,4	52,9

Tableau 47 - Lixiviation chimique par l'ion Fe³⁺ à une température à 98°C**Lixiviation chimique par l'ion Fe³⁺**

2 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)
 100 ml de solution de Fe³⁺ concentration 15g/l et pH initial 0,5
 Agitation : 120 tr/min
 Température : 98°C

Temps (min)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (g/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)
0	648					
10	598	338	950	11,0	51,2	25,0
30	562	389	1177	13,1	59,0	31,0
60	565	427	1595	15,1	64,6	42,0
90	558	445	1865	15,2	67,4	49,1
120	547	458	2101	14,7	69,5	55,3
180	529	487	2441	14,5	73,8	64,2
240	524	496	2813	14,2	75,1	74,0
300	520	507	2989	14,0	76,8	78,7

Au cours de ces lixiviations, le pH est resté très bas autour de 0,5 à 0,7. Les solutions ont un potentiel oxydo-réducteur Eh très élevé car il y a au départ un fort excès d'ions Fe³⁺ (15 g/l). La dissolution des sulfures consomme au maximum 3 g/l d'ions Fe³⁺. Les mesures de la concentration de fer total en solution indiquent qu'elle diminue légèrement mais elles sont erratiques. Plusieurs raisons pourraient justifier cette variation, la précipitation mais peu probable (pH très bas) des ions Fe³⁺ sous forme d'hydroxydes ferriques insolubles ou de jarosites (Hackl et al., 1995 ; McDonald et Muir, 2007), la dissolution de la pyrite contenue dans le concentré et peut être même l'analyse par absorption atomique puisque les dilutions étaient très importantes.



Avec X = cation K⁺, Na⁺ ou NH₄⁺

Quelle que soit la température utilisée, les potentiels oxydo-réducteurs restent supérieurs à 500 mV. Ces conditions sont thermodynamiquement favorables à la dissolution de la plupart des sulfures présents (covelline, chalcosine, sphalérite) comme l'indiquent les diagrammes Eh-pH des figures 50 et 51. Bien entendu, la valeur d'Eh de départ est supérieure et au cours des réactions, il a été observé une légère diminution (figure 53). Cette variation d'Eh au cours de la lixiviation est normale. La consommation de Fe³⁺ par la réaction 7.1 diminue le rapport des concentrations de Fe³⁺/Fe²⁺ et donc s'accompagne d'une diminution du potentiel.

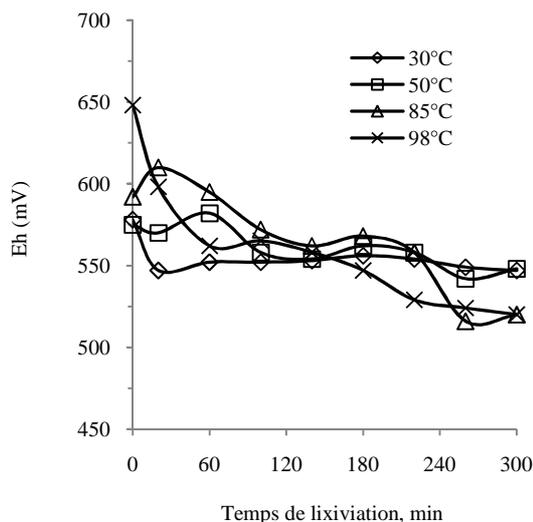


Figure 53 - Evolution du potentiel oxydo-réducteur lors de la lixiviation par le Fe^{3+}

En comparant ces courbes d'évolution du potentiel en fonction du temps, nous notons que l'Eh diminue plus lorsqu'on travaille à des températures élevées (85 et 98°C). Ceci peut s'expliquer par la consommation plus rapide d'ions ferriques aux températures plus élevées suite à l'augmentation de la cinétique de la réaction 7.1.

La figure 54 montre l'évolution des rendements de lixiviation du cuivre et du zinc observées au cours de la lixiviation chimique oxydante. Ces courbes présentent des allures paraboliques similaires à celles obtenues lors de la lixiviation acide sans oxydant. Elles possèdent une branche de grande pente qui indique une première phase de lixiviation rapide dans les premières 20 minutes et d'une deuxième branche de pente faible (deuxième phase plus lente).

La lixiviation acide non oxydant a montré une première phase de lixiviation des minéraux oxydés. On observe la même chose ici à 30 et 50°C. Par contre, aux températures élevées, une partie des sulfures est également lixiviée dans les 20 premières minutes. La réaction 7.1 dépend fortement de la température. La lixiviation des sulfures sous conditions atmosphériques en présence de sulfate ferrique est décrite par les équations chimiques 4.4 à 4.9 (chapitre 4). Mis à part la dissolution de la chalcosine Cu_2S avec formation de covelline CuS , celle des autres sulfures est gênée par la formation du soufre élémentaire. A cette couche de soufre élémentaire, il faut ajouter les précipitations d'hydroxydes ferriques qui la renforcent et freinent ainsi la diffusion des ions Fe^{3+} de la solution vers la surface de la réaction. L'élévation de la température tend à fragiliser cette couche de passivation et faciliter

ainsi la diffusion des ions réactifs (Hackl et al., 1995 ; Lochmann et Pedlik ,1995 ; Peng et al., 2005).

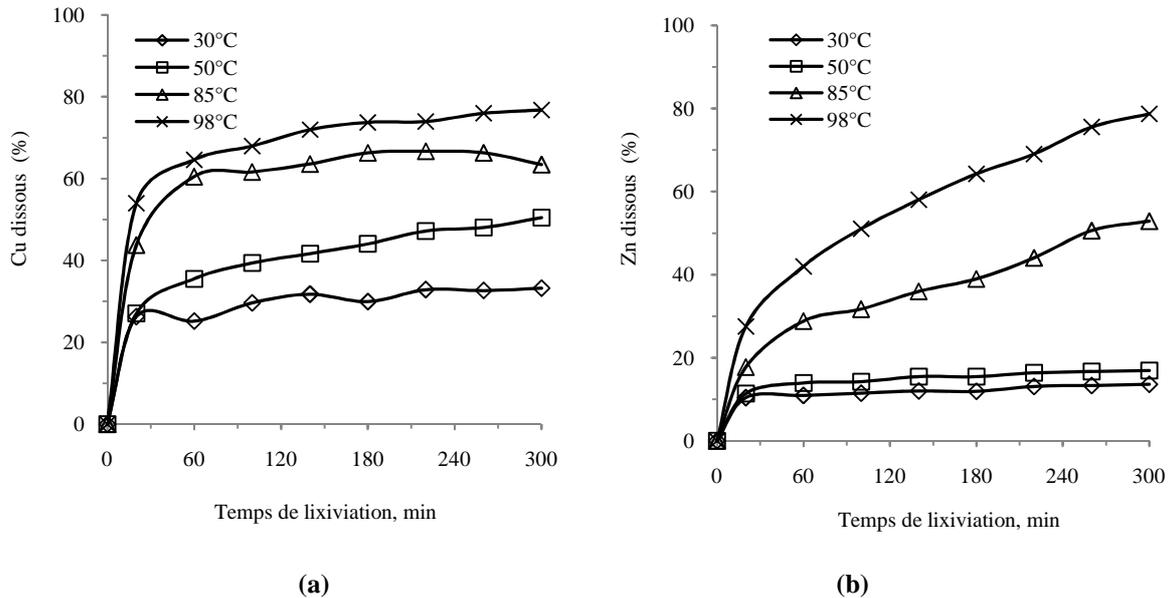


Figure 54 - Rendement de lixiviation du cuivre (a) et du zinc (b) en fonction du temps et de la température au cours de la lixiviation chimique par le Fe^{3+}

La deuxième phase de lixiviation plus lente est décrite par les branches paraboliques des courbes à la figure 54 qui commencent après les 20 premières minutes. La lixiviation des oxydes est déjà terminée, il y a uniquement les sulfures qui se dissolvent pendant cette phase suivant la réaction 7.1.

A 30°C, les résultats sont proches de ceux obtenus au cours de la lixiviation acide malgré un potentiel Eh élevé. Pendant toute la durée de l'essai, les courbes de rendements d'extraction du cuivre et du zinc ont évolué identiquement jusqu'à obtention de rendements de 33 % pour le cuivre et 14 % pour le zinc. Ces résultats indiquent que l'ajout de Fe^{3+} n'améliore pas la dissolution du cuivre et du zinc à 30°C. A 50°C, le rendement d'extraction du cuivre est significativement plus élevé alors que celui du zinc reste proche de celui obtenu à 30°C. La lixiviation du cuivre constatée à 50°C est principalement celle de la chalcosine. Celle des autres sulfures (CuS , $CuFeS_2$,...) ainsi que celle du ZnS deviennent effectives aux températures élevées quand la couche de passivation est moins résistante à la diffusion ionique.

L'analyse des courbes à la figure 54 montre également que la lixiviation du cuivre aux températures élevées tend vers un palier qui caractérise l'arrêt de la réaction, tandis que celle

du zinc non. Sa lixiviation continue à monter même après 5 heures de lixiviation. A 85°C, le rendement d'extraction du cuivre au palier est de 66 % tandis qu'à 98°C, il est de 76 % comme l'indique le tableau 48.

Tableau 48 - Dissolution maximale au bout de 5 heures de lixiviation chimique oxydante

Température °C	Rendement de dissolution du Cu (%)	Rendement de dissolution du Zn (%)
30	33	14
50	50	17
85	66	52
98	76	79

Ce palier est atteint avec la passivation totale de la chalcoppyrite (Hackl et al., 1995). Cette dernière se lixivie très lentement et se passive plus facilement suite à la formation de polysulfures dont la couche est plus résistante à la diffusion des ions Fe^{3+} que le soufre élémentaire. A 85°C, il reste environ 34 % de cuivre sous forme de chalcoppyrite probablement passivée alors qu'à 98 %, il n'en reste environ que 24 %.

Les vitesses moyennes de dissolution du cuivre et du zinc en fonction de la température sont données dans le tableau 49 et à la figure 55.

Tableau 49 - Vitesse moyenne de dissolution du cuivre et du zinc en fonction de la température (densité de pulpe : 2 % solides)

Température °C	Intervalle 0 et 20 minutes		Intervalle 60 et 240 minutes	
	Cu	Zn	Cu	Zn
	g/l.j	g/l.j	g/l.j	g/l.j
30	12,47	28,43	0,77	0,74
50	12,85	31,15	0,73	1,06
85	20,74	48,53	0,46	4,89
98	48,67	136,84	0,76	12,15

Les vitesses moyennes entre 0 et 20 minutes sont logiquement très élevées puisqu'elles sont principalement liées comme dit ci-avant à la dissolution des oxydes et/ou carbonates qui contrairement à celle des sulfures ne laissent pas des produits de réaction insolubles. Dans l'intervalle de temps de 60 et 240 minutes, nous avons uniquement les sulfures.

La vitesse moyenne de dissolution du cuivre varie en fonction du type de sulfure qui se dissout. C'est à 85°C qu'on reste avec seulement la chalcopirite qui se dissout avec une vitesse très faible évaluée à 0,46 g/l.j. Cette vitesse augmente et atteint 0,76 g/l.j à 98°C. La vitesse de dissolution du zinc qui ne se trouve que sous une seule forme (la sphalérite) augmente exponentiellement avec la température (figure 55).

Si les vitesses moyennes du zinc restent constantes après 240 minutes, il faudra 15 heures à 85°C et 7,2 heures à 98°C pour dissoudre la totalité du zinc.

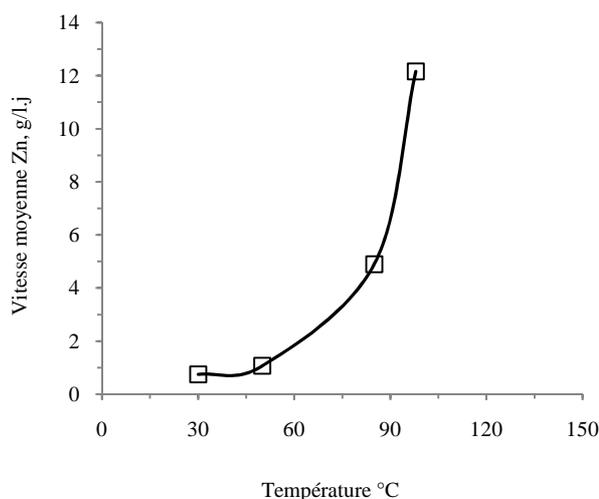


Figure 55 : Vitesse moyenne de dissolution du zinc en fonction de la température

Le modèle cinétique de cœur rétrécissant (shrinking core) (voir 4.3.5) peut être appliqué aux résultats expérimentaux de nos essais. Les hypothèses à la base de ce modèle correspondent à la partie de la courbe située après la lixiviation des oxydes (après 20 minutes) où la particule lixiviée serait entourée d'une couche de produits insolubles de la réaction et avant l'arrêt de la réaction (du moins pour le cuivre où est constaté une diminution de la pente des courbes de rendement due à une forte passivation des sulfures résiduelles). Les hypothèses émises correspondent donc à l'intervalle de temps de lixiviation situé entre 60 et 220 minutes. Afin d'appliquer ce modèle cinétique, nous avons calculé en fonction du temps le terme : $1 - \sqrt[3]{1 - X}$ (tableau 50). Les équations de modélisation et les constantes cinétiques trouvées sont reprises dans le tableau 51.

Tableau 50 - Calculs des termes du modèle cinétique proposé pour la lixiviation chimique oxydante du concentré

Température °C	Temps (min)	Cuivre		Zinc	
		Fraction lixiviée (X)	$1 - \sqrt[3]{1 - X}$	Fraction lixiviée (X)	$1 - \sqrt[3]{1 - X}$
30	60	0,25	0,09	0,11	0,04
30	100	0,30	0,11	0,11	0,04
30	140	0,32	0,12	0,12	0,04
30	180	0,30	0,11	0,12	0,04
30	220	0,33	0,12	0,13	0,05
50	60	0,36	0,14	0,14	0,05
50	100	0,39	0,15	0,14	0,05
50	140	0,42	0,16	0,15	0,05
50	180	0,44	0,18	0,15	0,05
50	220	0,47	0,19	0,16	0,06
85	60	0,60	0,27	0,29	0,11
85	100	0,62	0,27	0,32	0,12
85	140	0,64	0,29	0,36	0,14
85	180	0,66	0,30	0,39	0,15
85	220	0,67	0,31	0,44	0,18
98	60	0,65	0,29	0,42	0,17
98	100	0,68	0,32	0,51	0,21
98	140	0,72	0,35	0,58	0,25
98	180	0,74	0,36	0,64	0,29
98	220	0,74	0,36	0,69	0,32

Tableau 51 - Constante cinétique à différentes températures déterminée par le modèle de cœur rétrécissant (lixiviation chimique oxydante)

Température °C	Cuivre			Zinc		
	Equation de modélisation	Constante cinétique $k' = \frac{k}{r_i} (\text{min}^{-1})$	Coefficient de corrélation R^2	Equation de modélisation	Constante de vitesse $k' = \frac{k}{r_i} (\text{min}^{-1})$	Coefficient de corrélation R^2
30	$y = 0,00016x + 0,0886$	0,00016	0,71	$y = 0,00004x + 0,0352$	0,00004	0,88
50	$y = 0,00033x + 0,1176$	0,00033	0,99	$y = 0,00006x + 0,0451$	0,00006	0,92
85	$y = 0,00028x + 0,2481$	0,00028	0,96	$y = 0,00043x + 0,0789$	0,00043	0,98
98	$y = 0,00045x + 0,2717$	0,00045	0,91	$y = 0,00098x + 0,1108$	0,00098	0,99

Les équations de modélisation sont du type $y = ax$ avec $x = t$ et $y = 1 - \sqrt[3]{1 - X}$. Pour vérifier que le modèle s'applique à nos résultats, on construit la figure 56. Le modèle se vérifie si les points expérimentaux s'alignent sur une droite. La figure 56 indique que dans l'intervalle de temps de lixiviation considéré (60 à 220 minutes), il existe une linéarité entre le terme

$1 - \sqrt[3]{1-X}$ et le temps de lixiviation. Nous pouvons donc admettre que le modèle de cœur rétrécissant est en accord avec la dissolution du cuivre et du zinc du concentré traité. Bien entendu, les équations de modélisation trouvées ne sont pas du type $y = ax$ qui partiraient de l'origine des axes comme l'indique la relation 4.33 mais du type $y = ax + b$ où b correspond à la dissolution rapide des oxydes dans les 20 premières minutes.

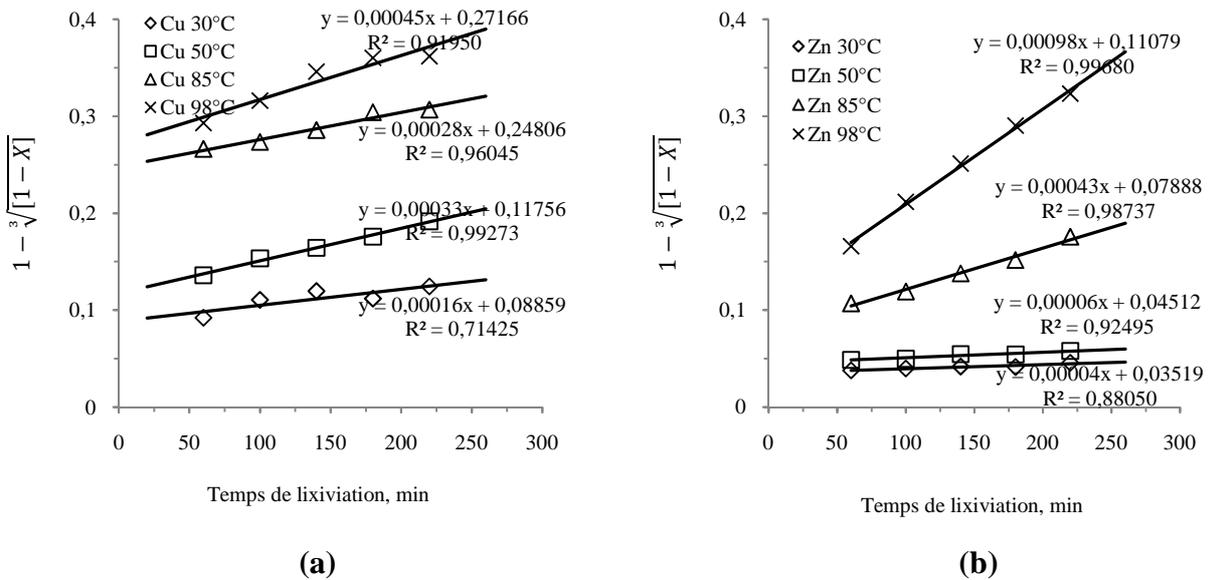


Figure 56 - Courbe de $1 - \sqrt[3]{1-X}$ en fonction du temps de la lixiviation (a) pour le Cu et (b) pour le Zn

Les pentes des droites à la figure 56 sont égales à $\frac{k}{r_i}$, constantes de vitesse qui obéissent à la loi d'Arrhenius $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ avec E_a l'énergie d'activation, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits. Cette loi nous permet de calculer l'énergie d'activation E_a qui correspond à l'énergie minimale que les réactifs doivent acquérir pour pouvoir réagir et se transformer en produit de réaction de lixiviation. Cette énergie est égale à la valeur de la pente du graphe d'Arrhenius $\ln k$ fonction de l'inverse de la température (figure 57). Pour appliquer la loi d'Arrhenius à la dissolution du cuivre, la valeur de la constante de vitesse à 85°C qui s'écarte de cette loi n'a pas été prise en considération.

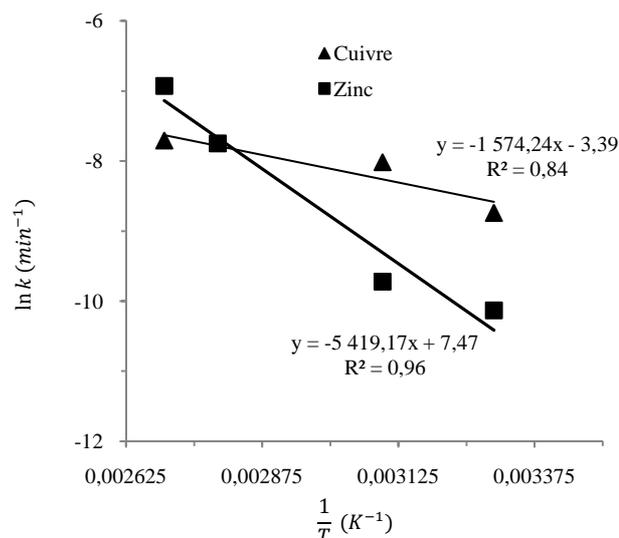


Figure 57 : Courbe d'Arrhénius pour la lixiviation acide oxydante du Cu et du Zn

La dissolution du cuivre ne donne qu'une faible dépendance linéaire entre le logarithme de la constante de vitesse et $1/T$. Le coefficient de corrélation de 0,84 est faible. Par contre pour le zinc, il y a une très bonne dépendance. La valeur de l'énergie d'activation est calculée en multipliant la pente des courbes d'Arrhenius par la valeur de la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K). La valeur calculée pour le cuivre est de 13,1 kJ/mol et celle calculée pour le zinc est de 45,0 kJ/mol. Lorsque la valeur de l'énergie d'activation est située entre 4,2 et 12,6 kJ/mol, la vitesse de la réaction est purement contrôlée par la diffusion et lorsque cette valeur est supérieure à 42 kJ/mol, le contrôle de la cinétique est purement chimique (Abdel-Aal E.A., 2000). La valeur calculée pour le cuivre est intermédiaire entre un contrôle de la vitesse de dissolution par la diffusion et un contrôle purement chimique. Quant au zinc, la valeur trouvée indique une dissolution contrôlée par la réaction chimique avec les ions Fe^{3+} .

7.3.2.3. Conclusions

La lixiviation chimique oxydante donne des résultats similaires avec la lixiviation acide non oxydant à une température de 30°C malgré qu'elle se passe à des potentiels oxydo-réducteurs supérieurs à 500 mV. A cette température, l'ajout des ions Fe^{3+} dans le milieu réactionnel n'influence pas les résultats puisque la couche de soufre élémentaire qui se forme sur les grains par la réaction chimique entre les ions Fe^{3+} et les sulfures les passive et empêche ainsi toute diffusion des réactifs et des produits de réaction. Cette couche est même probablement renforcée par les précipitations d'hydroxydes ferriques du fait que la quantité de fer ferrique

est cinq fois la quantité stœchiométrique et que la concentration de fer total en solution diminue au cours de la lixiviation.

La lixiviation acide oxydante permet de dissoudre plus de cuivre et de zinc qu'en milieu acide seul qu'à des températures élevées (85-98°C). La dissolution du cuivre et du zinc est bonne dans ces conditions où la réaction chimique entre les sulfures et les ions Fe^{3+} devient très rapide et la couche de soufre élémentaire rendue plus poreuse. Dans ces conditions, le zinc se dissout presque totalement et le cuivre à 76 % de la quantité initiale à cause de la chalcopryrite plus résistante qui ne se dissout que partiellement avant d'être passivée.

Les courbes donnant les rendements d'extraction du cuivre et du zinc présentent des allures paraboliques similaires à celles obtenues lors de la lixiviation acide sans oxydant. Elles possèdent une branche de grande pente qui indique une première phase de lixiviation rapide dans les premières 20 minutes et d'une deuxième branche de pente faible (deuxième phase plus lente). Aux températures faibles, la phase rapide correspond à la lixiviation uniquement des oxydes et/ou carbonates et la phase lente à la lixiviation des sulfures. Par contre, aux températures élevées, une partie des sulfures secondaires de cuivre est également lixiviée pendant la phase rapide.

La lixiviation chimique oxydante peut donc servir à dissoudre la totalité du zinc et environ 76 % du cuivre du concentré traité si elle est menée à une température de 98°C mais ces conditions ne sont pas très bonnes pour une application industrielle. Dans la suite de cette étude, nous testons une lixiviation à température modérée avec des oxydants biologiques (bactéries) capables de dissoudre par oxydation cette couche de soufre élémentaire.

7.4. Tests de biolixiviation en Erlenmeyer

7.4.1. Objectifs et conditions opératoires

Des tests ont été menés en vue d'examiner la capacité des bactéries utilisées dans la lixiviation des minéraux présents dans le concentré de la désulfuration environnementale, de comprendre les phénomènes qui gouvernent cette biolixiviation et enfin d'optimiser certains paramètres. Le nombre de paramètres qui influencent la biolixiviation est très grand : le pH, la densité de la pulpe, la concentration en fer ferreux, la température, la granulométrie, la

concentration en oxygène dissous, la quantité de l'inoculum, etc. Quatre paramètres dont l'influence paraît très importante ont été retenus pour les essais. Il s'agit du pH, de la concentration en fer dans la solution, de la granulométrie et de la densité de pulpe. Les valeurs des autres paramètres non étudiés ont été fixées conformément à la littérature. La température a été maintenue à $33^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ pour la biolixiviation avec les bactéries mésophiles et à $55^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ pour les essais avec les bactéries thermophiles modérées. La quantité d'inoculum était égale à 5 % en volume.

Trois séries d'essais ont été réalisées. Une première série (essais 1 à 8) avec les bactéries mésophiles et thermophiles à des pH entre 1,5 et 1,9. Une deuxième série (essais 9 à 11) avec un ajout initial d'ions Fe^{2+} . Dans la troisième série d'essais (essais 12 et 13), après tamisage humide à $10\ \mu\text{m}$, la fraction grossière a été rebroyée dans un mortier de laboratoire. Les conditions opératoires de ces tests sont résumées dans le tableau 52.

Tableau 52 - Conditions opératoires des différents essais de biolixiviation en Erlenmeyer

N° Essai	Type de bactéries	t (°C)	pH	DP (% en poids de solides)	Agitation (tr/min)	% v/v d'inoculum	% v/v de thymol	Ajout Fe^{2+} initial (g/l)	Dimensions des particules
1	Mésophiles	33±2	1,9±0,1	1	120	5	0	0	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
2	Mésophiles	33±2	1,7±0,1	1	120	5	0	0	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
3	Mésophiles	33±2	1,5±0,1	1	120	5	0	0	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
4	Stérile	33±2	1,7±0,1	1	120	0	5	0	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
5	Thermophiles	55±2	1,5±0,1	1	120	5	0	0	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
6	Thermophiles	55±2	1,7±0,1	1	120	5	0	0	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
7	Thermophiles	55±2	1,9±0,1	1	120	5	0	0	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
8	Stérile	55±2	1,7±0,1	1	120	0	5	0	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
9	Mésophiles	33±2	1,7±0,2	1	120	5	0	2,5	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
10	Mésophiles	33±2	1,7±0,2	1	120	5	0	5,0	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
11	Stérile	33±2	1,7±0,2	1	120	0	5	2,5	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
12	Mésophiles	33±2	1,7±0,2	1	120	5	0	0	regrinding <10µm
13	Mésophiles	33±2	1,7±0,2	1	120	5	0	2,5	regrinding <10µm

7.4.2. Première série d'essais : résultats et discussions

La zone de pH de 1,5 à 2 est classiquement utilisée car à des pH inférieurs à 1,4 beaucoup de chercheurs (Deveci et al., 2004 ; Pina et al., 2005) ont observé l'inhibition de l'oxydation bactérienne du soufre, ce qui entraîne un arrêt de la biolixiviation par passivation des grains tandis qu'à des pH supérieurs à 2, la précipitation des ions ferriques sous forme d'hydroxyde et de jarosite forment un écran qui limite la diffusion des réactifs et des produits de la réaction. De plus, à cause de la présence de calcite et de dolomite dans le concentré, il y a un risque de précipitation de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ car nous travaillons en milieu sulfate. Cette précipitation pourrait être gênante pour la lixiviation. Cependant, Sadowski, et al. (2003) ont montré que ce sel était poreux et ne bloquait pas la réaction. Les résultats des essais 1 à 8 sont repris dans les tableaux 53 à 60.

Tableau 53 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles (Essai 1)

Biolixiviation en Erlenmeyer
 1 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)
 Volume solution = 100 ml (5 ml d'inoculum et 95 ml de MC mésophile : 9K)
 pH $1,9 \pm 0,1$
 Agitation : 120 tr/min
 Température : $33 \pm 2^\circ\text{C}$

Temps (jour)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K ⁺ (mg/l)
0,25	452	145	280	325	30,5	10,0	
2	542	243	806	300	51,1	28,7	
5	599	288	872	395	60,6	31,1	119,0
9	613	333	1239	470	70,2	44,1	168,6
12	609	350	1363	455	73,6	48,5	176,1
19	607	351	1689	465	74,0	60,2	208,0
23	610	358	1821	430	75,3	64,9	197,0
26	614	364	1905	440	76,7	67,9	186,0
30	612	376	1990	450	79,1	70,9	190,0
32	615	371	1990	445	78,1	71	186,0

Tableau 54 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles (Essai 2)

Biolixiviation en Erlenmeyer
 1 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)
 Volume solution = 100 ml (5 ml d'inoculum et 95 ml de MC mésophile : 9K)
 pH $1,7 \pm 0,1$
 Agitation : 120 tr/min
 Température : $33 \pm 2^\circ\text{C}$

Temps (jour)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K ⁺ (mg/l)
0,25	458	105	210	300	31,8	11,1	250,0
2	548	172	487	305	52,2	25,6	210,0
5	602	206	564	345	62,3	29,7	203,0
9	600	230	765	365	69,5	40,2	191,8
12	608	244	888	370	73,9	46,7	270,0
19	608	249	957	370	75,3	50,3	264,0
23	627	248	1075	380	75,2	56,6	281,0
26	618	248	1095	385	75,0	57,6	219,0
30	620	252	1215	385	76,4	63,9	220,0
32	624	252	1215	380	76,5	64,0	219

Tableau 55 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles (Essai 3)**Biolixiviation en Erlenmeyer**

1 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)

Volume solution = 100 ml (5 ml d'inoculum et 95 ml de MC mésophile : 9K)

pH initial 1,5±0,1

Agitation : 120 tr/min

Température : 33 ± 2°C

Temps (jour)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K ⁺ (mg/l)
0,25	478	95	180	405	28,8	9,5	
2	535	152	454	385	46,0	23,9	
5	605	185	613	460	56,0	32,2	137,0
9	610	209	800	495	63,2	42,1	168,0
12	611	218	933	500	65,9	49,1	176,1
19	604	222	1058	565	67,2	55,7	174,0
23	635	226	1278	545	68,4	67,3	174,0
26	630	220	1302	550	66,6	68,5	236,0
30	630	234	1326	565	70,8	69,8	236,0
32	633	223	1350	567	67,5	71,1	220,0

Tableau 56 – Essai stérile à 33°C et pH 1,7 (Essai 4)**Biolixiviation en Erlenmeyer**

1 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)

Volume solution = 100 ml (5 ml de thymol et 95 ml de MC mésophile : 9K)

pH initial 1,7± 0,1

Agitation : 120 tr/min

Température : 33 ± 2°C

Temps (jour)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K ⁺ (mg/l)
0,25	375	92	200	145	28,0	10,5	155
2	373	122	286	148	36,9	15,1	-
5	381	132	266	153	40,1	14,0	-
9	404	138	242	148	41,7	12,7	-
12	392	150	267	158	45,5	14,0	-
19	389	148	226	153	44,8	11,9	159
23	390	148	229	140	44,8	12,1	-
26	390	149	232	153	45,3	12,2	-
30	387	149	247	153	45,3	13,0	-
32	389	149	245	151	45,3	13,0	-

Tableau 57 - Biolixiviation en présences des bactéries thermophiles (Essai 5)**Biolixiviation en Erlenmeyer**

1 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)

Volume solution = 100 ml (5 ml d'inoculum et 95 ml de MC thermophile)

pH initial 1,5± 0,1

Agitation : 120 tr/min

Température : 55 ± 2°C

Temps (jour)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K ⁺ (mg/l)
0,25	471	110	205	257	33,4	10,8	230
1	430	154	287	326	46,8	15,1	281,6
4	390	194	495	478	58,8	26,1	286
6	383	208	806	462	63,1	42,4	167
11	394	217	1072	504	65,8	56,4	176,13
14	396	226	1444	483	68,6	76,0	193,5
17	452	241	1655	509	73,0	87,1	180,7
19	412	250	1685	478	75,8	88,7	183,3
21	402	255	1715	467	77,1	90,3	190,2
25	402	257	1741	467	77,8	91,6	191,2

Tableau 58 - Biolixiviation en présence des bactéries thermophiles (Essai 6)**Biolixiviation en Erlenmeyer**

1 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)

Volume solution = 100 ml (5 ml d'inoculum et 95 ml de MC thermophile)

pH initial 1,7± 0,1

Agitation : 120 tr/min

Température : 55 ± 2°C

Temps (jour)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K ⁺ (mg/l)
0,25	463	116	236	238	35,0	12,4	219,1
1	442	133	251	231	40,4	13,2	201,1
4	401	178	462	425	53,9	24,3	230
6	380	202	623	436	61,3	32,8	172
11	380	216	909	457	65,6	47,9	187,5
14	381	241	1493	483	73,1	78,6	161,3
17	423	256	1754	504	77,6	92,3	198,8
19	407	271	1795	467	82,2	94,5	188,9
21	401	271	1827	457	82,0	96,2	222,8
25	401	271	1827	457	82,0	96,2	222,8

Tableau 59 - Biolixiviation en présence des bactéries thermophiles (Essai 7)**Biolixiviation en Erlenmeyer**

1 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)

Volume solution = 100 ml (5 ml d'inoculum et 95 ml de MC thermophile)

pH initial 1,9± 0,1

Agitation : 120 tr/min

Température : 55 ± 2°C

Temps (jour)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K ⁺ (mg/l)
0,25	464	95	194	205	28,6	10,2	235,9
1	445	102	229	230	30,8	12,1	356,3
4	390	145	415	300	44,1	21,9	213,0
6	380	180	492	405	54,4	25,9	192,0
11	382	204	980	470	61,8	51,6	176,1
14	382	218	1198	480	66,1	63,1	182,0
17	422	243	1430	485	73,7	75,3	200,0
19	410	258	1561	495	78,1	82,2	198,0
21	401	262	1589	495	79,5	83,6	220,0
25	402	263	1599	495	79,6	84,2	220,0

Tableau 60 - Essai stérile à 55°C et pH 1,7 (Essai 8)**Biolixiviation en Erlenmeyer**

1 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)

Volume solution = 100 ml (5 ml de thymol et 95 ml de MC thermophile)

pH initial 1,7± 0,1

Agitation : 120 tr/min

Température : 55 ± 2°C

Temps (jour)	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K ⁺ (mg/l)
0,25	322	58	200	35	17,5	10,5	247,2
1	350	59	209	25	17,8	11,0	270,1
4	333	70	309	35	21,3	16,3	230,0
6	338	93	202	55	28,1	10,7	194,0
11	360	115	222	65	35,0	11,7	255,7
14	350	128	259	55	38,8	13,6	240,0
17	355	136	267	65	41,1	14,1	240,0
19	350	137	268	65	41,5	14,1	233,0
21	350	138	268	62	41,9	14,1	236,0
25	350	137	263	64	41,5	13,8	236,0

Les figures 58 et 59 montrent l'évolution des rendements d'extraction du cuivre et du zinc au cours du temps pour les tests avec les bactéries mésophiles et thermophiles modérés.

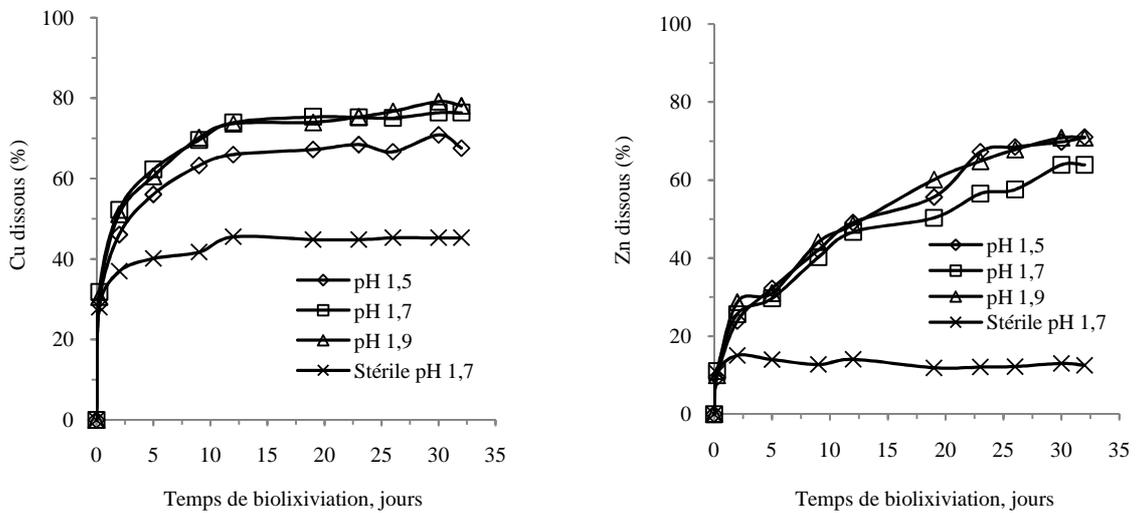


Figure 58 - Influence du pH sur l'extraction des métaux contenus dans le concentré bulk (bactéries mésophiles, température 33°C, densité 1% ; 120 tr/min, $d_{98} = 53\mu\text{m}$)

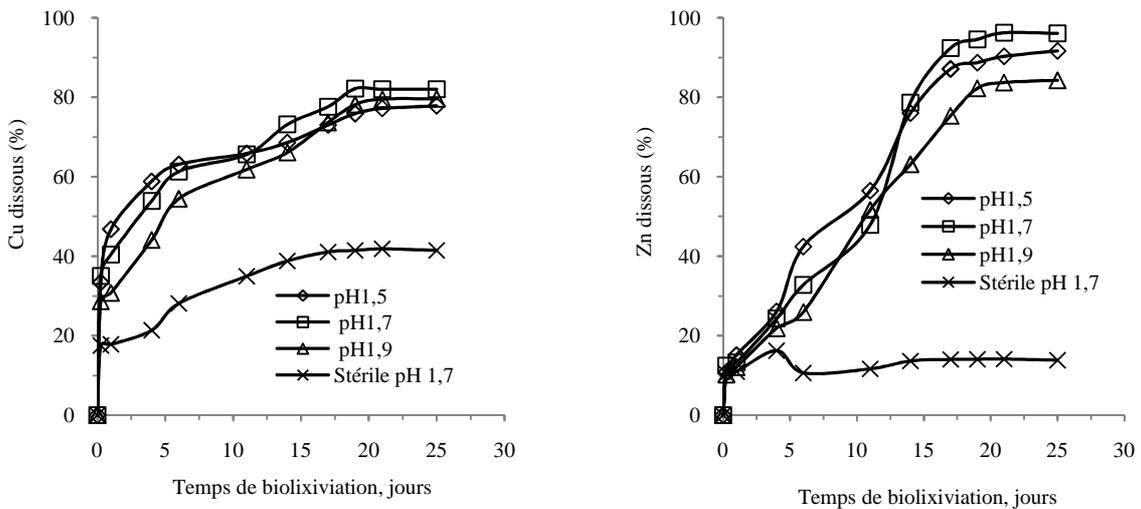


Figure 59 - Influence du pH sur l'extraction des métaux contenus dans le concentré bulk (bactéries thermophiles modérées, température 55°C, densité 1% ; 120 tr/min, $d_{98} = 53\mu\text{m}$).

La comparaison des rendements d'extraction du cuivre et du zinc, en milieu stérile et en présence des bactéries montre l'importance de l'action bactérienne sur la dissolution des sulfures de ces métaux. En effet, la présence des bactéries permet de lixivier 80 % du cuivre alors que seulement 40 % sont lixiviés dans l'essai stérile.

L'importance de la lixiviation bactérienne est encore plus marquée dans le cas du zinc. Alors que seulement 15 % du zinc sont lixiviés chimiquement dans les essais stériles, on atteint 70 % de dissolution à 33°C après 32 jours et 96 % à 55°C après 25 jours.

Les comportements du cuivre et du zinc à la lixiviation bactérienne sont donc différents. Pour le cuivre, un palier est atteint et il y a environ 20 % de cuivre non lixiviable. Par contre, la totalité du zinc peut être lixivié si les conditions opératoires le permettent.

Il a été noté également que les concentrations en cuivre de la solution tendent à diminuer à la fin des essais. Ce phénomène est moins important puisqu'il ne s'observe pas dans chaque essai. Cette diminution en fin de l'essai s'expliquerait par l'interaction galvanique entre le cuivre soluble et le ZnS. Le cuivre en solution précipite sur le ZnS par la réaction 7.6, réaction utilisée en flottation pour l'activation de la sphalérite par le CuSO₄.



La température et le type de bactérie ont peu d'influence sur l'extraction maximale du cuivre, par contre leur influence est grande sur celle du zinc comme le montre la figure 60.

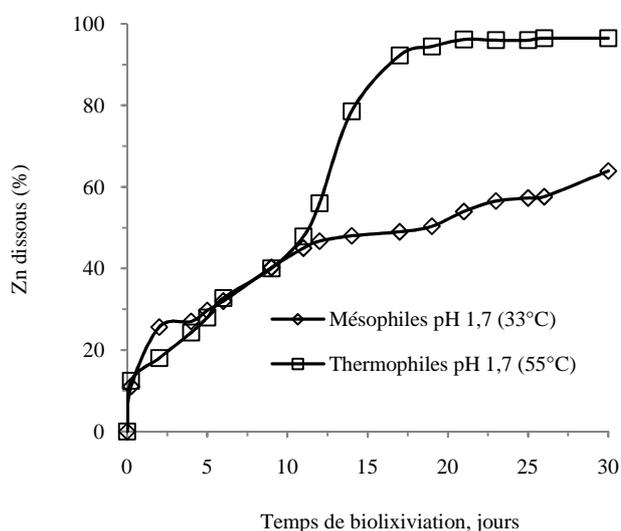


Figure 60 - Comparaison de l'extraction du zinc avec les mésophiles (33°C) et les thermophiles (55°C)

Tout comme ce qu'on observe lors de la lixiviation chimique, la dissolution immédiate des métaux est attribuable à la lixiviation des oxydes et/ou carbonates probablement formés par l'altération au cours du stockage des sulfures des rejets traités.

De la même manière que dans les essais précédents, les 20 % de cuivre qui ne sont pas dissous seraient dus à la chalcoppyrite qui est un minéral réfractaire également pour la biolixiviation. Ce dernier, à la différence des sulfures secondaires (chalcosine, covelline,...), se lixivie très lentement en milieu sulfate et sa lixiviation est influencée par la formation à sa surface des polysulfures qui la passivent (Hackl et al., 1995 ; Lochmann and Pedlik, 1995 ; Brierley C. et Brierley J., 1999 ; Rodriguez et al., 2003 ; Peng et al., 2005). De ce fait, après la dissolution immédiate des 30 % de cuivre oxydé, les bactéries dissolvent les sulfures secondaires de cuivre et une partie seulement de la chalcoppyrite. Le cuivre dans le résidu de lixiviation est sous forme de chalcoppyrite passivée qui ne se lixivie pas. L'analyse minéralogique par diffraction RX et l'examen microscopique d'une section polie du résidu de la lixiviation avec les bactéries mésophiles à pH 1,7 ont confirmé cette hypothèse. Le cuivre résiduel a été identifié essentiellement sous forme de chalcoppyrite (voir grains 1 sur la figure 61). Les grains 2 sont ceux de la sphalérite résiduelle.

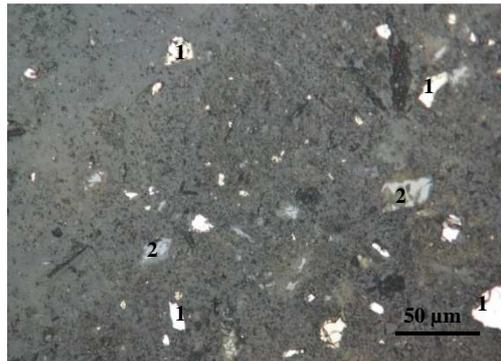
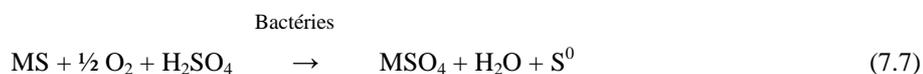


Figure 61 - Photographies prises au microscope polarisant à lumière réfléchie du résidu de la lixiviation bactérienne (bactéries mésophiles, densité 1 %, pH 1,7)

L'usage des bactéries thermophiles permet l'augmentation de la température du milieu réactionnel et partant de la loi d'Arrhenius, il est normal que la vitesse augmente. Le cuivre et le zinc ont des comportements différents lors de la biolixiviation puisque les énergies d'activation de leur réaction globale de dissolution sont aussi différentes. Du fait que la température influence plus la dissolution du zinc nous pouvons penser que son énergie d'activation est supérieure à celle de la réaction de dissolution du cuivre.

Le comportement différent du cuivre et du zinc nous conduit à émettre l'hypothèse selon laquelle la dissolution des minéraux de cuivre se ferait principalement par le mécanisme de contact direct avec les bactéries tandis que le ZnS se lixivierait essentiellement suivant un

mécanisme indirect. Ces deux mécanismes de lixiviation bactérienne sont présentés dans le chapitre 4 (voir 4.3.2). Si l'augmentation de la température accélère fortement la réaction du fer ferrique avec les sulfures (réaction chimique 7.1), elle joue très peu lors de leur oxydation directe au contact des bactéries (réaction chimique 7.7).



Au début de l'essai, le fer en solution provient de l'inoculum, puis au cours de l'essai, il provient également de la dissolution des minéraux de fer présents dans l'échantillon traité. Une fraction est dissoute chimiquement par l'action directe de l'acide sur la goethite présente et d'autres oxydes de fer (voir essai stérile figure 58) et une autre fraction provient de l'action bactérienne sur les sulfures de fer (arsénopyrite, pyrite, marcasite). Les résultats repris à la figure 62 montrent que beaucoup de fer passe en solution quand le pH est inférieur à 2 et moins de fer quand le pH se rapproche de 2, suite aux précipitations des ions ferriques, précipitation qui est plus importante à 33°C qu'à 55°C. Quel que soit le type de bactérie, la quantité de fer biolixivié est presque la même. La concentration en fer total atteint 500 à 600 mg/l alors que la fraction biolixiviée ne représente environ que 200 à 300 mg/l.

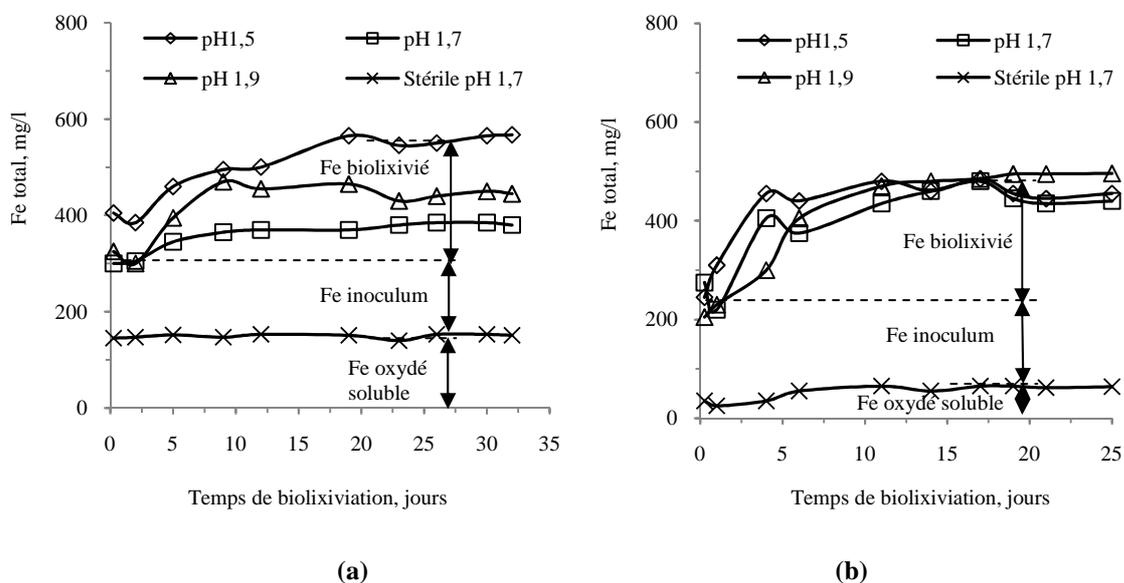


Figure 62 - Variation de la concentration de fer en solution (a) bactéries mésophiles et (b) bactéries thermophiles

Les courbes de la figure 63 représentent l'évolution du potentiel oxydo-réducteur. Dans la lixiviation avec les bactéries mésophiles, l'Eh augmente rapidement dans les quatre premiers jours pour atteindre des valeurs de 625-630 mV. Par contre, avec les bactéries thermophiles, il

diminue les quatre premiers jours puis remonte légèrement à environ 400 mV. Cette observation témoigne d'un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ plus grand à 33°C. Les courbes d'Eh des essais avec les bactéries thermophiles présentent un pic au 17^{ème} jour difficile à expliquer. Il peut être dû probablement à une contamination.

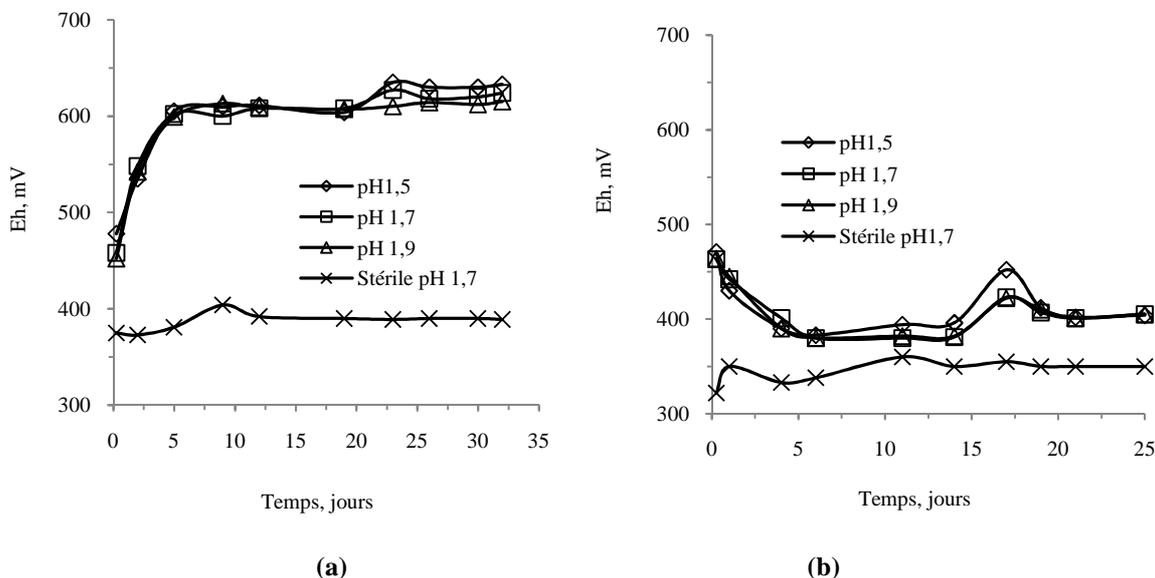


Figure 63 - Evolution du potentiel Eh de la solution (a) bactéries mésophiles et (b) bactéries thermophiles

Les ions ferreux ne précipitent qu'à des pH supérieurs à 5 alors que le fer ferrique précipite à des pH bas. Les fortes précipitations observées visuellement à 33°C et aux pH 1,7 et 1,9 sont donc liées à l'augmentation de la concentration en fer ferrique par l'action bactérienne. Par contre à 55°C, la cinétique rapide de la réaction chimique (7.1) limite l'augmentation des ions Fe^{3+} en solution et explique le peu de précipitations observées à cette température.

A 55°C, la réaction chimique 7.1 est plus rapide, et donc tout le fer ferrique apporté en solution réagit rapidement. La diminution du potentiel de la solution au début de la lixiviation est liée à la consommation rapide des ions Fe^{3+} de l'inoculum. Dès que les bactéries oxydent en solution les ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} selon la réaction 7.8, ces derniers réagissent rapidement suivant la réaction 7.1 de telle sorte qu'on forme plus d'ions Fe^{2+} en solution à 55°C et le potentiel oxydo-réducteur résultant est plus petit (figure 64).



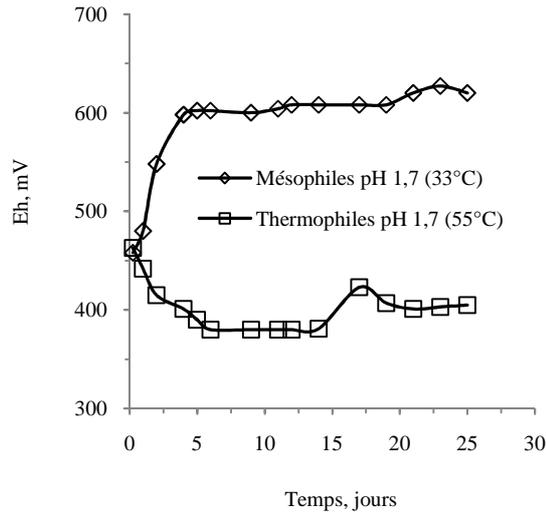


Figure 64 - Comparaison des courbes de l'évolution de l'Eh à 33°C avec les bactéries mésophiles et à 55°C avec les thermophiles

L'analyse des courbes cinétiques des figures 58 et 59 montre que ces courbes ont l'allure d'une parabole et peuvent être divisées en trois zones distinctes correspondant à trois étapes ayant des cinétiques différentes. Au premier stade de lixiviation, il y a principalement la dissolution des oxydes qui ne laissent pas de produits de réaction à la surface de la particule qui gêneraient la diffusion des réactifs vers la particule minérale. Cette zone se caractérise donc par des vitesses très grandes. Au deuxième stade, la lixiviation se déroule avec une vitesse qui dépend de la diffusion des réactifs à travers la couche de produits de réaction. Ce stade correspond à la zone de lixiviation bactérienne. Au troisième stade, on tend vers un palier de lixiviation. Ces trois zones sont illustrées à la figure 65 correspondant à la lixiviation du cuivre à pH 1,7 avec les bactéries mésophiles.

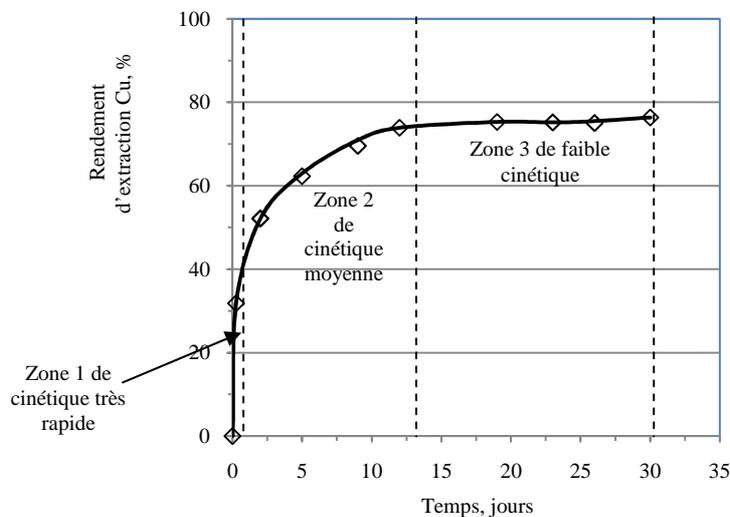


Figure 65 - Illustration des trois zones constitutives d'une courbe cinétique du rendement d'extraction en fonction du temps

Lorsque les bactéries s'attachent et se multiplient à la surface des minéraux, il se forme un biofilm. De plus, il y a possibilité des précipitations d'hydroxydes ferriques sur cette couche. Dans ces conditions, on peut admettre comme d'autres chercheurs (Sand et al., 2001 ; Lizama et al., 2003 ; Uryga et al., 2004) que la cinétique de biolixiviation dépend de la vitesse de diffusion poreuse des réactifs et des produits de la réaction à travers cette couche et de l'évolution de la surface des grains attaqués. Il peut être donc appliquer aux résultats des essais de biolixiviation (observés à la zone 2) le même modèle cinétique que celui qui a été utilisé pour la lixiviation chimique oxydante, le modèle de cœur rétrécissant (shrinking core).

Dans les tableaux 61 et 62 sont repris les calculs des valeurs du terme $1 - \sqrt[3]{1-X}$ en fonction du temps. Les équations de modélisation et les constantes cinétiques trouvées sont reprises dans les tableaux 63 et 64. Pour vérifier si le modèle s'applique à nos résultats, nous avons construit les figures 66 et 67.

Tableau 61 - Calculs des termes du modèle cinétique de cœur rétrécissant proposé pour la biolixiviation du concentré en présence des bactéries mésophiles

pH	Temps (jours)	Cuivre		Zinc	
		Fraction lixiviée (X)	$1 - \sqrt[3]{1-X}$	Fraction lixiviée (X)	$1 - \sqrt[3]{1-X}$
1,5	2	46,03	0,19	23,87	0,09
1,5	5	56,03	0,24	32,24	0,12
1,5	9	63,18	0,28	42,09	0,17
1,5	12	65,91	0,30	49,11	0,20
1,7	2	52,15	0,22	25,64	0,09
1,7	5	62,27	0,28	29,68	0,11
1,7	9	69,55	0,33	40,23	0,16
1,7	12	73,91	0,36	46,72	0,19
1,9	2	51,14	0,21	28,70	0,11
1,9	5	60,57	0,27	31,05	0,12
1,9	9	70,17	0,33	44,13	0,18
1,9	12	73,62	0,36	48,54	0,20

Tableau 62 - Calculs des termes du modèle cinétique de cœur rétrécissant proposé pour la biolixiviation du concentré en présence des bactéries thermophiles modérées

pH	Temps (jours)	Cuivre		Zinc	
		Fraction lixiviée (X)	$1 - \sqrt[3]{[1 - X]}$	Fraction lixiviée (X)	$1 - \sqrt[3]{[1 - X]}$
1,5	1	46,77	0,19	15,13	0,05
1,5	4	58,79	0,26	26,08	0,10
1,5	6	63,06	0,28	42,42	0,17
1,7	1	40,44	0,16	13,22	0,05
1,7	4	53,92	0,23	24,30	0,09
1,7	6	61,29	0,27	32,77	0,12
1,9	1	30,77	0,12	12,08	0,04
1,9	4	44,08	0,18	21,86	0,08
1,9	6	54,44	0,23	25,92	0,10

Tableau 63 - Constante cinétique à différents pH déterminée par le modèle de cœur rétrécissant (biolixiviation du cuivre)

pH	Bactéries mésophiles (33°C)			Bactéries thermophiles (55°C)		
	Equation de modélisation	Constante cinétique $k' = \frac{k}{ri} (j^{-1})$	Coefficient de corrélation R^2	Equation de modélisation	Constante de vitesse $k' = \frac{k}{ri} (j^{-1})$	Coefficient de corrélation R^2
	1,5	$y = 0,0115x + 0,1722$	0,0115	0,96	$y = 0,018x + 0,1706$	0,0180
1,7	$y = 0,014x + 0,1975$	0,0141	0,98	$y = 0,0224x + 0,1374$	0,0224	0,99
1,9	$y = 0,014x + 0,1975$	0,0141	0,98	$y = 0,0228x + 0,0915$	0,0228	0,99

Tableau 64 - Constante cinétique à différents pH déterminée par le modèle de cœur rétrécissant (biolixiviation du zinc)

pH	Bactéries mésophiles (33°C)			Bactéries thermophiles (55°C)		
	Equation de modélisation	Constante cinétique $k' = \frac{k}{ri} (j^{-1})$	Coefficient de corrélation R^2	Equation de modélisation	Constante de vitesse $k' = \frac{k}{ri} (j^{-1})$	Coefficient de corrélation R^2
	1,5	$y = 0,0114x + 0,0641$	0,0114	0,99	$y = 0,018x + 0,1706$	0,0220
1,7	$y = 0,0114x + 0,0641$	0,0114	0,99	$y = 0,015x + 0,0301$	0,0150	0,99
1,9	$y = 0,0114x + 0,0641$	0,0114	0,99	$y = 0,0116x + 0,0307$	0,0116	0,99

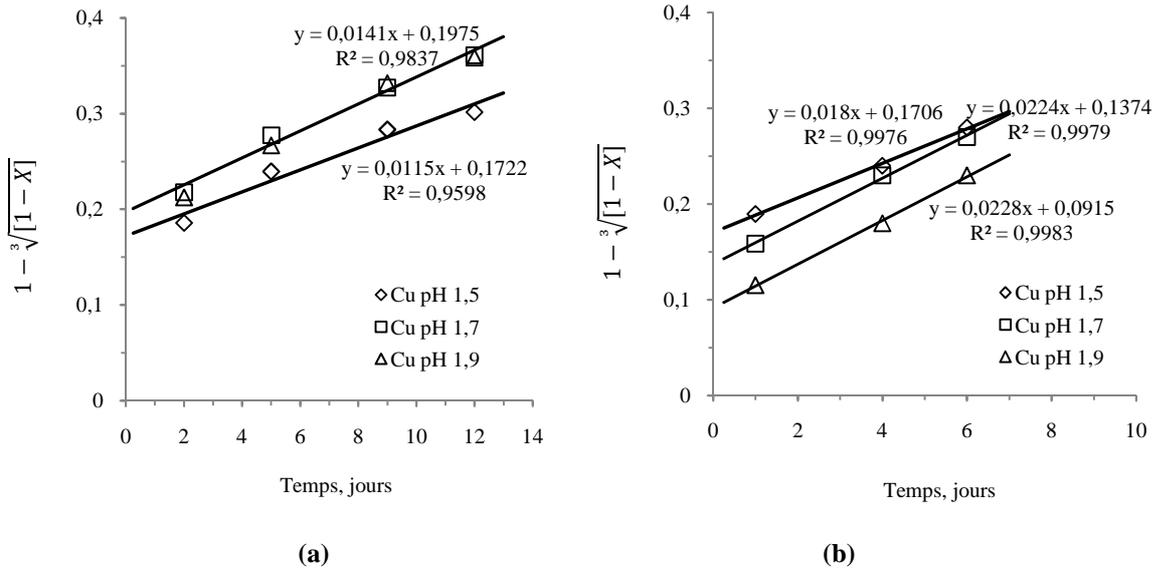


Figure 66 - Courbe de $1 - \sqrt[3]{1 - X}$ en fonction du temps de la biolixiviation du cuivre, (a) mésophiles (b) thermophiles modérées

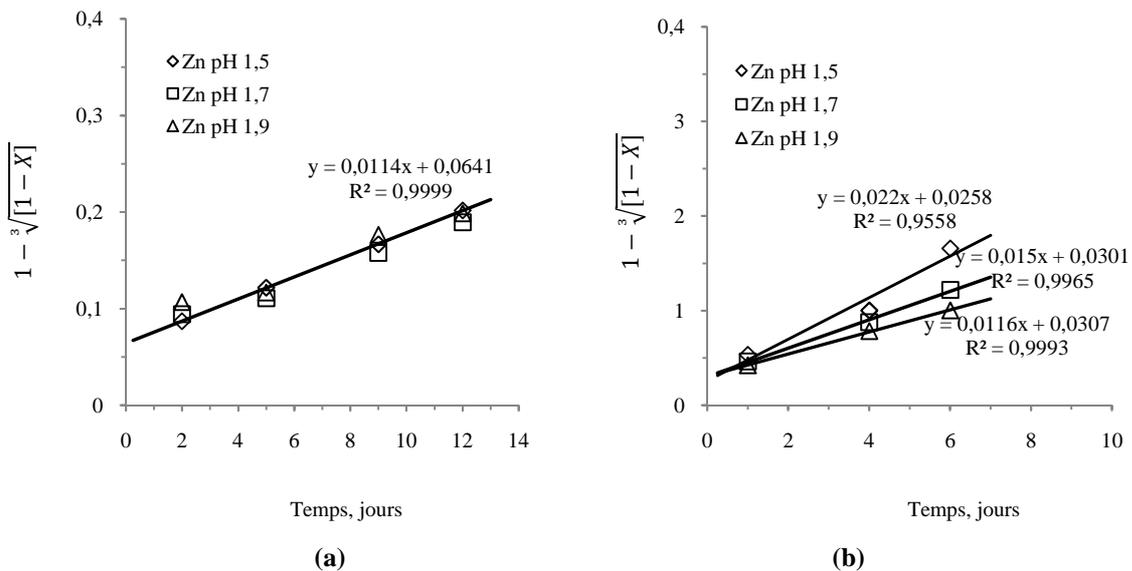


Figure 67 - Courbe de $1 - \sqrt[3]{1 - X}$ en fonction du temps de la biolixiviation du zinc, (a) mésophiles (b) thermophiles modérées

Il ressort de ces figures 66 et 67 que le modèle appliqué de cœur rétrécissant est en accord avec la dissolution bactérienne du cuivre et du zinc du concentré traité. Il existe donc une linéarité entre le terme $1 - \sqrt[3]{1 - X}$ et le temps de biolixiviation comme l'indiquent les figures 66 et 67. Ici aussi, les courbes ne sont pas du type $y = ax$ qui partiraient de l'origine des axes comme l'indique la relation 4.33 mais du type $y = ax + b$. Ceci se justifie par la dissolution immédiate des oxydes qui fait que X n'est pas nul au départ.

L'analyse des pentes des courbes cinétiques initiales montre que l'influence du pH sur la lixiviation du cuivre et du zinc est presque nulle avec les bactéries mésophiles, mais légèrement significative avec les bactéries thermophiles : avec l'augmentation du pH, la pente augmente légèrement pour le cuivre et diminue fortement pour le zinc.

Après 16 à 20 jours de lixiviation, la cinétique de lixiviation du zinc diminue sensiblement et celle du cuivre tend vers zéro. Cette diminution de la cinétique peut s'expliquer par les mécanismes mis en jeu lorsqu'on atteint la troisième zone des courbes de rendement. La dissolution du cuivre est limitée par la lixiviation de la chalcopyrite, par contre celle du zinc dépend plus de la production de Fe^{3+} par oxydation bactérienne du Fe^{2+} . Les travaux de Rodriguez et al. (2003) sur les mécanismes de biolixiviation de la chalcopyrite et de la sphalérite ont montré que la lixiviation de la chalcopyrite et de la sphalérite dépend de la concentration en Fe^{3+} formé par l'oxydation bactérienne de la pyrite et que la vitesse de dissolution est fortement liée à la proportion pondérale de cette phase. Ils démontrent aussi que la vitesse de lixiviation de la chalcopyrite est limitée par la formation d'une couche de soufre élémentaire et/ou des sulfures secondaires qui empêche la diffusion des ions Fe^{3+} , que celle de la lixiviation de la sphalérite est contrôlée par la formation d'une couche de soufre élémentaire et que cette passivation est plus forte lorsqu'on travaille aux faibles températures. Ce qui explique l'obtention de rendements de biolixiviation du zinc plus élevés avec les bactéries thermophiles qu'avec les mésophiles. A faible température, la diminution de la vitesse de biolixiviation du zinc s'expliquerait donc par la formation de soufre élémentaire. La passivation par le soufre élémentaire formé à la surface du minéral en présence des bactéries thio-oxydants n'est possible que si son oxydation est la plus lente des réactions intervenant dans le mécanisme de dissolution de la sphalérite et serait donc l'étape limitante.

7.4.3. Influence de l'ajout de fer (Fe^{2+}) initial en solution sur la biolixiviation

La présence de fer en solution favorise la biolixiviation des sulfures par le mécanisme indirect. Les bactéries utilisées dans ce travail sont des T ferroxydants, capables d'oxyder le Fe^{2+} en Fe^{3+} . Si le minéral de départ ne contient pas ou peu de minéraux de fer comme la pyrite qui apporterait les ions Fe^{2+} , il peut être nécessaire d'en ajouter dans le milieu réactionnel. Dans les essais 1 à 8 sans ajout de fer, la dissolution immédiate des minéraux oxydés et le fer de l'inoculum introduisent environ 0,2 à 0,4 g/l de fer (figure 62). Cette quantité semble être faible pour la biolixiviation au vu notamment de la teneur élevée en

zinc. L'influence de l'ajout de fer (Fe^{2+}) dans le milieu réactionnel a été étudiée donc avec les bactéries mésophiles. Le pH initial a été fixé à 1,7. Les résultats obtenus sont repris dans les tableaux 65 à 67.

Tableau 65 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles avec ajout de 2,5 g/l de Fe^{2+} initial (Essai 9)

Biolixiviation en Erlenmeyer
 1 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)
 Volume solution = 100 ml (5 ml d'inoculum et 95 ml de MC mésophile 9K)
 pH initial 1,7
 Avec ajout de 2,5 g/l de Fe^{2+} initial, volume solution = 100 ml
 Agitation : 120 tr/min
 Température : $33 \pm 2^\circ\text{C}$

Temps (jour)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K^+ (mg/l)
1	1,70	375	120	205	3000	36,4	10,8	256,0
3	1,70	386						
6	1,70	578	172	436	1700	52,2	23,0	113,6
8	1,60	604	181	555	1600	54,8	29,2	20,8
10	1,60	603	184	667	1400	55,8	35,1	7,5
13	1,60	621	198	911	1400	59,9	47,9	9,8
15	1,60	622	202	996	985	61,1	52,4	8,9
17	1,50	618	195	1039	895	59,2	54,7	12,5
20	1,50	615	209	1092	920	63,2	57,5	6,5
24	1,45	617	212	1212	990	64,4	63,8	13,9
27	1,40	621	206	1267	875	62,5	66,7	10,4
30	1,40	618	215	1330	870	65,0	70,0	10,1

Tableau 66 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles avec ajout de 5 g/l de Fe^{2+} initial (Essai 10)

Biolixiviation en Erlenmeyer
 1 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)
 Volume solution = 100 ml (5 ml d'inoculum et 95 ml de MC mésophile 9K)
 pH initial 1,7
 Avec ajout de 5 g/l de Fe^{2+} initial, volume solution = 100 ml
 Agitation : 120 tr/min
 Température : $33 \pm 2^\circ\text{C}$

Temps (jour)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K^+ (mg/l)
1	1,90	365	120	205	5100	36,4	10,8	262,0
3	1,80	388						
6	1,60	601	182	793	2500	55,3	41,8	108,0
8	1,50	622	191	997	2200	57,9	52,5	12,8
10	1,50	622	200	111	2200	60,5	58,7	4,0
13	1,50	623	209	1358	1900	63,2	71,5	5,7
15	1,50	623	207	1374	1465	62,8	72,3	6,4
17	1,45	619	196	1379	1320	59,5	72,6	17,1
20	1,45	624	205	1493	1280	62,0	78,6	7,1
24	1,40	623	218	1521	1430	66,2	80,0	7,9
27	1,40	613	212	1549	1265	64,3	81,5	2,9
30	1,35	624	216	1546	1210	65,4	81,4	9,3

Tableau 67 - Essai stérile avec ajout de 2,5 g/l de Fe²⁺ initial (Essai 11)**Biolixiviation en Erlenmeyer**

1 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)

Volume solution = 100ml (5 ml de thymol et 95 ml de MC mésophile 9K)

pH initial 1,7

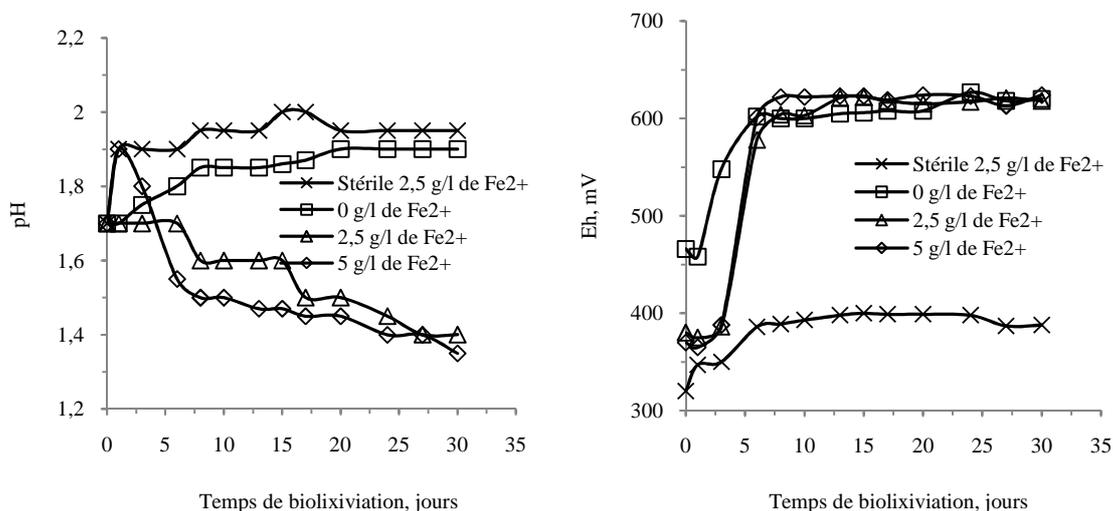
Avec ajout de 2,5 g/l de Fe²⁺ initial, volume solution = 100 ml

Agitation : 120 tr/min

Température : 33 ± 2°C

Temps (jour)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K ⁺ (mg/l)
1	1,90	347	100	200	2600	30,3	10,5	232,0
3	1,90	350						
6	1,90	386	122	194	2400	37,0	10,2	272,7
8	1,95	389	119	228	2600	36,2	12,0	238,9
10	1,95	393	127	228	2400	38,4	12,0	231,2
13	1,95	398	134	212	2500	40,6	11,1	241,2
15	2,00	400	132	205	2300	39,9	10,8	250,0
17	2,00	399	139	224	2400	42,1	11,8	248,0
20	1,95	399	142	243	2400	42,9	12,8	247,0
24	1,95	398	144	242	2400	43,6	12,8	245,0
27	1,95	387	144	247	2350	43,6	13,0	241,0
30	1,95	388	144	247	2400	43,6	13,0	242,0

La figure 68 montre l'évolution du pH et du potentiel oxydo-réducteur en fonction du temps. Ces évolutions sont comparées à celle du pH de l'essai 2 qui a été réalisé à pH 1,7 sans ajout de fer. Comme signalé dans le chapitre relatif aux matériels et méthodes, au début des essais, le pH 1,7 n'a été maintenu que pendant deux à trois heures à l'aide d'une solution d'H₂SO₄ 4M ; puis on a laissé son évolution naturelle.

**Figure 68 - Evolution du pH et Eh au cours de la biolixiviation avec ajout de Fe²⁺ initial**

Dans la majorité des tests, une légère augmentation du pH durant les trois premiers jours, due à la consommation d'acide par la gangue et les oxydes, a été observée. Après cette période, on observe que le pH de l'essai stérile et de l'essai sans ajout de fer (Fe²⁺) reste autour de

1,8 - 1,9, tandis que celui des essais effectués avec ajout de fer (Fe^{2+}) devient de plus en plus acide. Les réactions de production d'acide sont donc importantes.

La production d'acide responsable de cette diminution de pH peut être due aux réactions d'oxydation du soufre (réaction 7.9) et d'oxydation directe de la pyrite (réaction 7.10) ou aux réactions de précipitation d'hydroxydes ferriques et/ou de jarosites (réactions 7.2 à 7.5).



Il est difficile d'affirmer que ces deux réactions (7.9 et 7.10) soient influencées de façon directe par l'ajout de fer (Fe^{2+}), à moins de considérer un schéma indirect qui repose sur une croissance rapide de la population bactérienne favorisée par cet ajout. La diminution de pH est beaucoup plus liée aux réactions de précipitation d'autant plus importantes que la concentration en fer est élevée. Ce phénomène a été évoqué lors de la lixiviation chimique oxydante.

Le potentiel oxydo-réducteur est un bon indicateur de l'activité bactérienne. Il n'augmente presque pas lorsque l'oxydation du fer ferreux n'a pas lieu. C'est le cas de l'essai stérile où nous constatons que l'Eh est resté presque stationnaire à une valeur de 400 mV. Dans les autres essais, le potentiel a diminué le premier jour de la biolixiviation pour atteindre une valeur minimale de 370 mV. Cette diminution peut être attribuée à la réduction par les sulfures du fer ferrique apporté par l'inoculum. La valeur minimale de 370 mV a été atteinte dans les essais avec ajout de fer. Ensuite, l'Eh a augmenté rapidement à des valeurs de 600 mV pour enfin se stabiliser autour de 624 mV.

La figure 69 montre l'évolution des rendements d'extraction du cuivre et du zinc au cours de la lixiviation. Comme dans les essais précédents, la comparaison entre l'essai stérile et les essais avec bactérie montre que l'on dissout rapidement la même chose au début 30 % de cuivre et 10 % de zinc. L'ajout de fer ferreux ne modifie pas la lixiviation chimique, ce qui est normal.

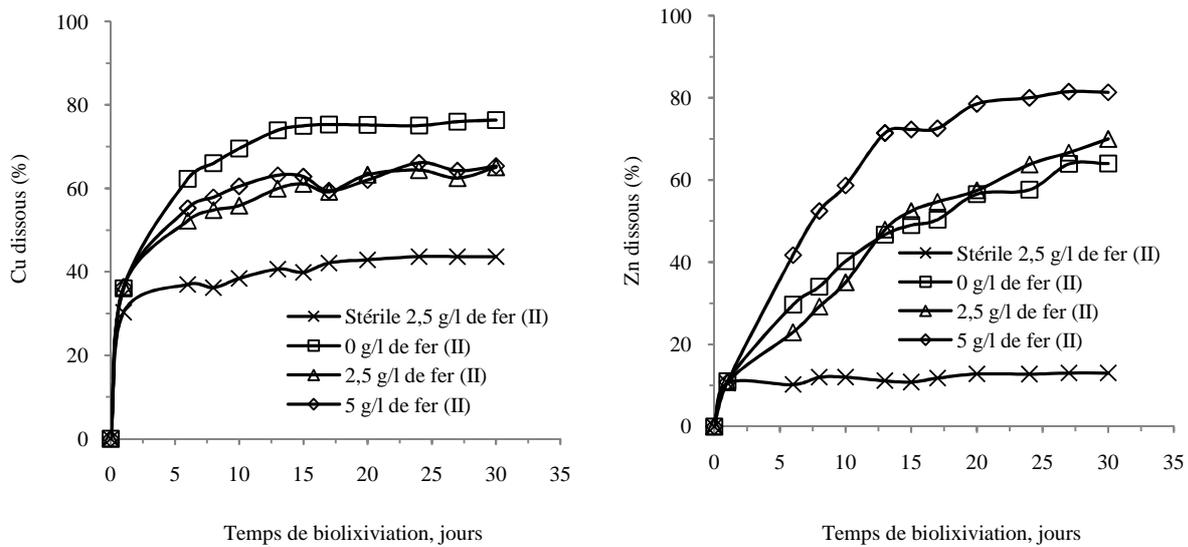


Figure 69 - Influence de l'ajout de Fe^{2+} initial sur la biolixiviation des métaux (bactéries mésophiles, température 33°C , densité 1% ; 120 tr/min, $d_{98} = 53\mu\text{m}$)

Les bactéries oxydent ensuite les sulfures et la cinétique est moins rapide. En comparant les courbes obtenues aux essais avec ajout de fer avec celle de l'essai sans ajout de fer, on constate une influence sur la biolixiviation des métaux. Cette influence est positive pour la solubilisation du zinc avec ajout de 5 g/l de fer mais elle est quasi nulle avec un ajout de 2,5 g/l de fer, ce qui est en contradiction avec les résultats des travaux antérieurs (Rodriguez et al., 2004, Deveci et al., 2004 et Moussavi et al., 2007) qui ont montré une amélioration de la lixiviation de la sphalérite avec des ajouts de moins de 2,5 g/l de Fe^{2+} . Avec 5 g/l de fer, un palier de lixiviation est atteint à 80 %. Ce palier n'est pas encore atteint après 30 jours dans les autres essais pour lesquels la lixiviation n'est pas encore terminée.

Par contre, l'ajout de fer (Fe^{2+}) a une influence négative sur la lixiviation du cuivre pour lequel un palier semble atteint à des valeurs inférieures (65 %) au palier atteint sans ajout de fer (80 %).

Ces observations confirment l'hypothèse selon laquelle la dissolution de la sphalérite se produit principalement suivant un mécanisme indirect et que celle des sulfures de cuivre l'est par le mécanisme direct.

Suivant le mécanisme indirect, la dissolution de la sphalérite se fait suivant une succession d'étapes :

- diffusion d'ions Fe^{3+} à travers la couche de produits en surface des grains (étape lente) ;
- réaction chimique entre ZnS et les ions Fe^{3+} (étape rapide) ;
- diffusion des produits solubles vers la solution.

L'étape limitante est l'étape 1 de la diffusion de Fe^{3+} qui impose sa vitesse à la réaction globale. Si on augmente la concentration en Fe^{3+} en solution, selon la loi de Fick, la vitesse de diffusion va augmenter et par conséquent la vitesse de la réaction globale augmentera aussi.

Suivant l'évolution du potentiel des solutions (figure 68), nous pouvons dire que le Fe^{2+} ajouté dans le milieu est oxydé par les bactéries dans les trois premiers jours, ce qui augmente la concentration du Fe^{3+} en solution. La cinétique de lixiviation du zinc augmente aussi et on constate sa dissolution très rapide les jours suivant. Cette vitesse ne reste pas constante jusqu'à la lixiviation complète de la sphalérite présente. On constate une diminution progressive de cette vitesse 15 jours après le lancement de la biolixiviation. Cette diminution est attribuable au renforcement de la couche de diffusion autour du grain par les précipitations et par le soufre élémentaire qui la rendent de moins en moins poreuse. Il faut noter que l'ajout de fer en solution n'a pas influencé la cinétique d'oxydation bactérienne du soufre élémentaire (réaction 7.9). Une fois qu'il se forme beaucoup d'ions Fe^{3+} en solution, la dissolution chimique du ZnS qui produit du soufre élémentaire devient plus rapide que la réaction 7.9 qui le détruit. Par conséquent, le soufre s'accumule progressivement sur la surface des grains en réduisant de plus en plus la porosité de la couche de diffusion. Cela explique pourquoi la réaction chimique entre le Fe^{3+} et le ZnS se trouve freinée après 15 jours.

Le mécanisme direct suivant lequel sont lixiviés les sulfures de cuivre demande un contact intime entre les bactéries et la surface solide du minéral. Ce contact peut être empêché par des dépôts de sels ferriques insolubles. C'est ce qui se produit avec l'ajout de fortes teneurs en fer qui provoque des précipitations décrites par les équations 7.2 à 7.5. Cela est confirmé par les courbes de la figure 71 qui montrent l'évolution de la concentration du fer total en solution. La mesure de la concentration de potassium en solution comme recommandé dans la littérature (Deveci et al., 2004) et l'analyse minéralogique par diffraction RX (figure 70) du résidu de l'essai 9 ont confirmé aussi les précipitations de la K-jarosite. Il est vrai qu'en

solution il est possible de former d'autres types de jarosite avec les cations monovalents (NH_4^+ , Na^+ , Ag^+ , etc.) mais les recherches de Dutrizac (1983) et Deveci et al. (2004) ont montré que la K-jarosite est plus stable que les autres jarosites et donc plus facile à former. Les ions potassium proviennent du milieu de culture et de la muscovite $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ présente dans la gangue du rejet traité. Ces précipitations peuvent créer un écran qui empêche la fixation des bactéries à la surface des grains et diminuer ainsi la cinétique de la réaction de lixiviation du Cu. Cela explique les résultats de la figure 69.

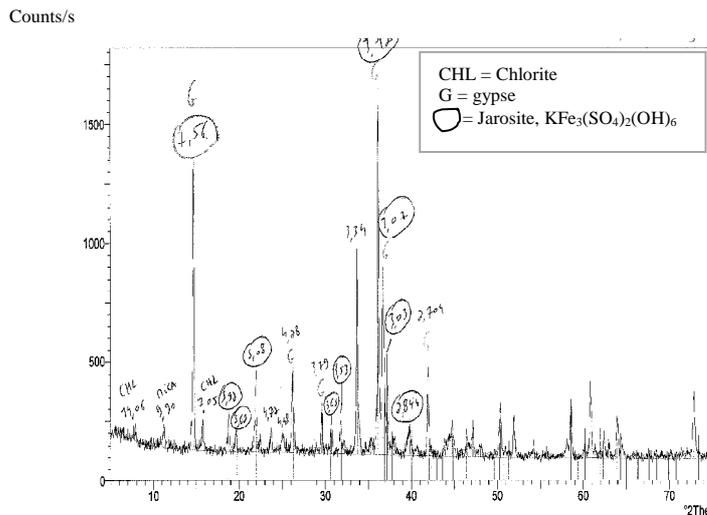


Figure 70 - Diffractogramme du résidu de la biolixiviation avec ajout de 2,5 g/l de fer(II) initial (bactéries mésophiles, température 33°C, densité 1% ; 120 tr/min, $d_{98} = 53\mu\text{m}$)

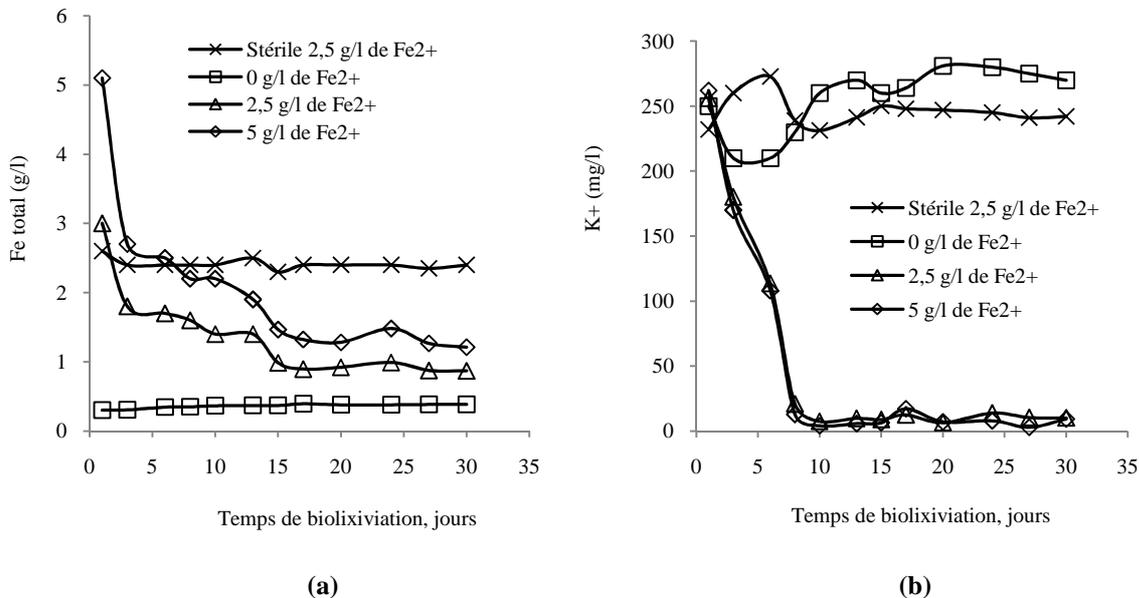


Figure 71 - Variation de la concentration en solution des ions Fe total (a) et des ions K^+ (b) au cours de la biolixiviation (bactéries mésophiles, température 33°C, densité 1% ; 120 tr/min, $d_{98} = 53\mu\text{m}$)

Il est vrai que ces précipitations sont aussi possibles sur la sphalérite mais sa lixiviation n'en est pas gênée. Par contre, l'ion Fe^{3+} produit par l'action bactérienne est plus petit et peut diffuser à travers la couche malgré les précipitations. A ceci s'ajoute le fait que tout précipité est en équilibre avec les ions qui ont donné sa naissance, l'équilibre Fe^{3+} - jarosite se déplace vers la régénération de l'ion Fe^{3+} suite à sa consommation par la réaction chimique entre Fe^{3+} et ZnS .

7.4.4. Influence de la granulométrie sur la biolixiviation

La granulométrie est un paramètre important dans la cinétique des réactions hétérogènes. C'est un facteur qui influence la cinétique par l'augmentation de la surface de la réaction (interface solide-liquide). Le tamisage humide des concentrés sulfurés traités a indiqué que la majorité des particules qui les composent ont des dimensions inférieures à 10 μm . Pour étudier l'influence de ce facteur, la fraction de dimension supérieure a été séparée puis broyée au mortier à moins de 10 μm . Deux essais ont été effectués dans les mêmes conditions que l'essai 2 sur ce produit rebroyé et les résultats sont repris dans les tableaux 68 et 69.

La figure 72 montre l'évolution du pH et de l'Eh au cours de ces essais. Nous observons que le pH augmente les deux premiers jours de biolixiviation et ensuite diminue au cours du temps. Pour les deux essais sans ajout de fer (essai 2 non rebroyé et l'essai 12 rebroyé), la valeur du pH a varié entre 1,7 et 1,9. Par contre pour l'essai 13 avec ajout de 2,5 g/l de Fe^{2+} , le pH est descendu à des valeurs plus acides. Comme observé dans les essais 9 et 10, ce phénomène peut être attribué à des précipitations des sels ferriques qui produisent de l'acide dans le milieu comme l'indiquent les résultats de l'évolution du fer total et de la concentration des ions K^+ en solution au cours de la biolixiviation (figure 73).

Tableau 68 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles sans ajout de Fe²⁺ initial et une granulométrie de moins de 10 µm (Essai 12)

Biolixiviation en Erlenmeyer
 1 g de concentré rebroyé à moins de 10µm (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)
 Volume solution = 100 ml (5 ml d'inoculum et 95 ml de MC mésophile 9K)
 pH initial 1,7
 Sans ajout de Fe²⁺ initial
 Agitation : 120 tr/min
 Température : 33 ± 2°C

Temps (jour)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K ⁺ (mg/l)
0	1,70	350						
1	1,95	330	110	390	445	33,3	20,5	238,9
3	1,90	333	127	467	420	38,5	24,6	263,4
6	1,90	552	190	1123	355	57,5	59,1	259,9
8	1,80	575	218	1256	420	66,2	66,1	250,0
10	1,70	576	233	1347	455	70,5	70,9	250,0
13	1,75	596	252	1450	495	76,4	76,3	298,9
17	1,70	590	267	1455	625	80,8	76,6	244,6
20	1,70	603	262	1500	575	79,3	79,0	286,5
23	1,70	585	271	1516	585	82,2	79,8	250,0

Tableau 69 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles avec ajout de 2,5 g/l de Fe²⁺ initial et une granulométrie de moins de 10 µm (Essai 13)

Biolixiviation en Erlenmeyer
 1 g de concentré rebroyé à moins de 10 µm (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)
 Volume solution = 100ml (5 ml d'inoculum et 95 ml de MC mésophile 9K)
 pH initial 1,7
 Avec ajout de 2,5 g/l de Fe²⁺ initial
 Agitation : 120 tr/min
 Température : 33 ± 2°C

Temps (jour)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	K ⁺ (mg/l)
0	1,70	350						
1	1,95	345	115	390	2700	34,8	20,5	266,7
3	1,90	346	142	527	2800	43,1	27,7	258,0
6	1,75	567	180	1230	1600	54,6	64,7	20,0
8	1,65	579	209	1392	1465	63,2	73,3	6,4
10	1,50	604	218	1464	980	65,9	77,0	10,3
13	1,50	618	237	1597	980	71,7	84,1	10,3
17	1,45	614	256	1597	1115	77,6	84,1	17,1
20	1,40	623	251	1565	975	76,0	82,4	14,1
23	1,40	612	260	1613	940	78,9	84,9	14,9

Quant au potentiel oxydo-réducteur, son évolution est légèrement influencée par la granulométrie. Le potentiel initial est plus faible quand la granulométrie est plus fine. Il est de 350 mV au lieu de 455 pour l'essai 2. Il diminue ensuite très légèrement pendant trois jours de biolixiviation jusqu'à un minimum de 330 mV, puis il augmente rapidement pour se stabiliser après 6 jours à des valeurs comprises entre 580-620 mV. Ce comportement s'explique par une vitesse plus grande de la réduction du Fe³⁺ par les minéraux sulfurés, réaction qui dépend de la surface spécifique.

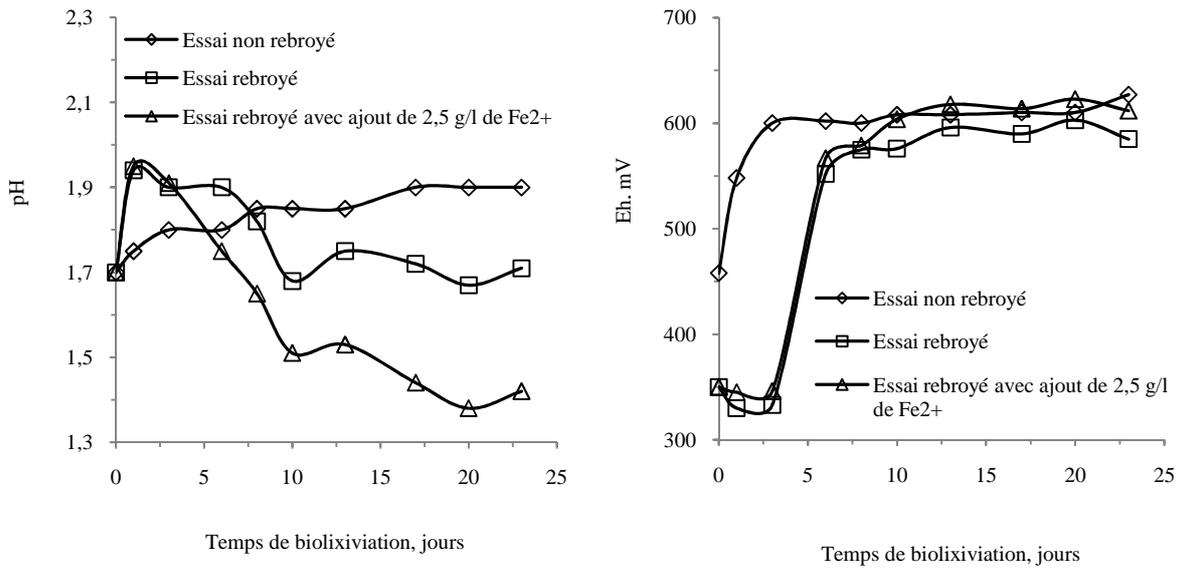


Figure 72 - Evolution du pH et du Eh au cours de la biolixiviation de concentré rebroyé à une granulométrie de - 10 µm

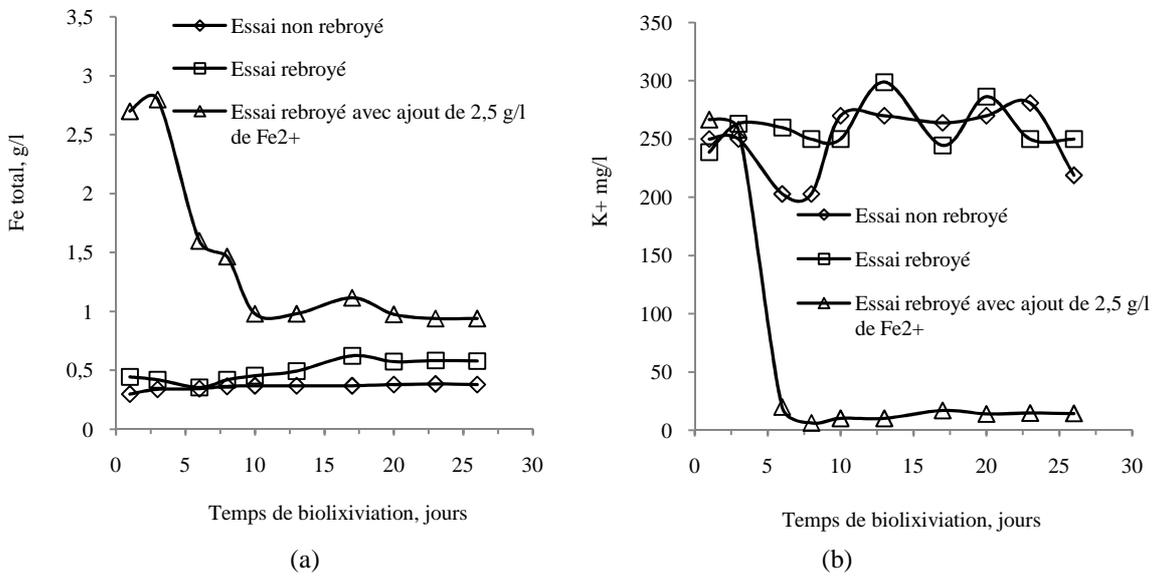


Figure 73 - Variation de la concentration en solution des ions Fe total (a) et des ions K⁺ (b) au cours de la biolixiviation (bactéries mésophiles, température 33°C, densité 1% ; 120 tr/min, d<10µm)

La figure 74 montre l'évolution des rendements de dissolution des métaux au cours de la biolixiviation. Nous constatons que la réduction granulométrique a une influence positive sur la dissolution du zinc mais n'en a que peu sur celle du cuivre.

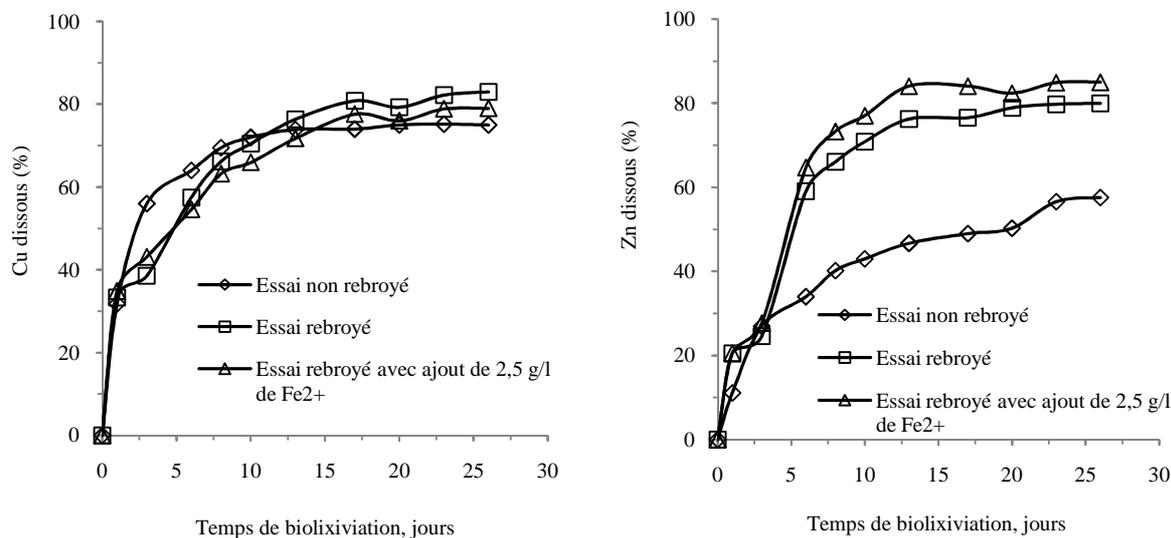


Figure 74 - Influence de la granulométrie sur la biolixiviation des métaux (bactéries mésophiles, température 33°C, densité 1% ; 120 tr/min, $d < 10\mu\text{m}$)

La réduction granulométrique améliore la cinétique de la lixiviation bactérienne du fait de l'augmentation de la surface réactionnelle, contact entre les grains et la solution. De plus, elle permet la libération de certains minéraux sulfurés bloqués dans des matrices insolubles. En effet, un sulfure qui serait entouré totalement par les minéraux de la gangue ne se lixiviera pas tant que ces minéraux ne sont pas poreux. Le broyage permet sa libération et facilite ainsi son contact avec la solution et les bactéries.

Le rendement final de dissolution du cuivre est légèrement amélioré par la réduction granulométrique. Outre l'effet d'une meilleure libération des minéraux cuprifères, cela peut également être dû à une surface spécifique plus grande de la chalcopyrite et donc d'une lixiviation du cuivre un peu plus importante avant la passivation de ce minéral.

L'influence du rebroyage est très importante pour la lixiviation du zinc. Nous constatons par rapport à l'essai où le concentré n'est pas rebroyé, dans les 15 jours de lixiviation, la quantité de zinc biolixiviée par jour après rebroyage est presque doublée. Cependant, il semble que la biolixiviation après rebroyage soit limitée ensuite à des paliers d'extraction du zinc inférieurs

à ceux observés précédemment. Ce phénomène peut être attribué ici aussi à la passivation due au soufre élémentaire qui n'est pas éliminé rapidement de la surface des minéraux par oxydation bactérienne. Son dépôt s'accroît progressivement au cours du temps et finit par inhiber totalement la biolixiviation.

7.3.5. Conclusions

Les tests de biolixiviation en Erlenmeyer à faible densité de pulpe ont démontré la capacité des bactéries mésophiles et thermophiles modérées à lixivier les sulfures des tailings de Kipushi à des températures plus faibles que celles requises pour la lixiviation chimique. Ces sulfures étant partiellement altérés, on observe d'abord la dissolution chimique des minéraux oxydés présents. Cette lixiviation dissout environ 30 à 35 % de cuivre et 10 % de zinc, ce qui permet d'apporter rapidement des ions ferreux qui sont nécessaires pour la biolixiviation.

L'étude de l'influence des paramètres tels que le pH, le fer (II) initial et la granulométrie nous a permis de comprendre les phénomènes qui gouvernent la biolixiviation des sulfures des rejets de Kipushi. On a trouvé que le pH n'a pas une grande influence sur cette biolixiviation lorsqu'il est maintenu à une valeur inférieure à 2 pour éviter la précipitation d'ions ferriques.

La dissolution des minéraux de cuivre se ferait principalement par le mécanisme de contact direct avec les bactéries tandis que le ZnS se lixivierait essentiellement suivant un mécanisme indirect qui est fort influencé par les facteurs qui augmentent la cinétique de la réaction chimique entre le minéral et les ions Fe^{3+} .

L'interprétation de la lixiviation du cuivre est compliquée du fait qu'il est présent sous forme de divers minéraux. Les paramètres opératoires étudiés influencent peu la dissolution du cuivre. La vitesse de cette lixiviation dépend surtout de la formation de précipités à la surface des grains et le rendement global est limité par la passivation de la chalcopirite. A l'exception de la chalcopirite, tous les autres sulfures peuvent être totalement lixiviés. Par contre, la chalcopirite se passive fortement et limite la récupération du cuivre à 80 %. La réduction granulométrique du concentré traité n'améliore que peu la dissolution des minéraux de cuivre. L'ajout de fer (Fe^{2+}) gêne la biolixiviation du cuivre car il provoque une plus grande précipitation d'hydroxydes ferriques et de jarosites qui limite la diffusion des espèces

chimiques entre la solution et la surface des grains et empêche l'attachement des bactéries avec les grains.

La dissolution de la sphalérite est principalement contrôlée par sa réaction chimique avec le Fe^{3+} . A des pH de 1,5 à 1,9, cette réaction n'est thermodynamiquement possible qu'à des potentiels oxydo-réducteurs élevés (supérieurs à 400-450 mV). Les paramètres qui améliorent la cinétique de cette réaction chimique (concentration initiale de Fe^{2+} , température, granulométrie) peuvent contribuer à l'amélioration du rendement de dissolution du zinc. Le concentré n'apporte par la lixiviation de la goethite et la biolixiviation de la pyrite que très peu d'ions fer (0,2 à 0,4 g/l). Un ajout de fer améliore la dissolution du zinc mais, s'accompagne de précipitations d'hydroxydes ferriques et de jarosites qui gênent la lixiviation des minéraux de cuivre. L'oxydation bactérienne du soufre élémentaire est lente comparée à la cinétique de la réaction chimique du Fe^{3+} avec le ZnS. Un film de soufre élémentaire croit donc progressivement et peut aller jusqu'à l'inhibition totale de lixiviation bactérienne. L'utilisation de températures plus élevées avec les bactéries thermophiles accélère l'oxydation du soufre élémentaire, ce qui diminue les phénomènes de passivation de grains et permet ainsi une bonne récupération.

Avec les bactéries mésophiles, la lixiviation du ZnS est lente et n'est pas complète en 30 jours. Par contre avec les bactéries thermophiles, la lixiviation est rapide et presque totale en 20 jours.

7.5. Tests de biolixiviation en cuves agitées

7.5.1. Objectifs et conditions opératoires

La densité de la pulpe (DP) est un facteur important en biolixiviation. En effet, la densité de pulpe est un facteur essentiel pour la détermination de la capacité de production d'une usine. Les faibles densités conduisent à des solutions de concentrations trop faibles en métal et sont non acceptables pour des processus industriels. De plus, en biolixiviation, l'augmentation de la quantité de solides en pulpe fournit aux bactéries plus de substrat énergétique et par conséquent leur activité devient de plus en plus grande.

En hydrométallurgie classique des oxydes, la lixiviation se fait à des densités de 30 à 50 % de solides. Ces valeurs offrent l'avantage d'obtenir de solutions concentrées et l'usage de réacteurs de petit volume. Ces densités de pulpe très élevées sont difficiles à utiliser en bio-hydrométallurgie puisque les meilleurs résultats sont obtenus avec de faibles densités de pulpe (Gomez et al., 1999 ; Deveci et al., 2004 ; Pina et al., 2005 ; Mousavi et al., 2007).

Afin d'obtenir des solutions plus concentrées, nous avons effectué des essais de biolixiviation à DP élevée, tout en cherchant un optimum compatible avec les concentrations d'alimentation dans un circuit industriel d'extraction par solvant et électrolyse (SX-EW). La densité a été variée dans l'intervalle de 1 à 10 % pour les essais effectués avec les bactéries mésophiles et dans celui de 1 à 15 % pour les essais avec les thermophiles.

Les tests ont été effectués dans des réacteurs en verre ou en plexiglass cuves agitées avec une vitesse d'agitation suffisante pour éviter la sédimentation des solides dans la solution. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 70.

Tableau 70 - Conditions opératoires des différents essais dans les bioréacteurs cuves agitées

N° Essai	Type de bactéries	t (°C)	pH	DP (% en poids de solides)	Agitation (tr/min)	% v/v d'inoculum	Ajout Fe ²⁺ initial (g/l)	Dimensions des particules
14	Mésophiles	33±2	1,7±0,2	2	300	5	1	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
15	Mésophiles	33±2	1,7±0,2	5	400	5	1	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
16	Mésophiles	33±2	1,7±0,2	10	400	5	1	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
17	Thermophiles	55±2	1,7±0,2	5	400	5	0	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
18	Thermophiles	55±2	1,7±0,2	10	400	5	0	< 53µm (98%) < 10µm (61%)
19	Thermophiles	55±2	1,7±0,2	15	400	5	0	< 53µm (98%) < 10µm (61%)

7.5.2. Résultats et discussions

Les essais ont été suivis en mesurant le pH, l'Eh, le fer total, le fer(II), la consommation d'acide et l'extraction du cuivre et du zinc. Et comme une DP plus élevée a tendance à diminuer la concentration en oxygène dissous, nous l'avons donc mesurée (Tripe et Dave, 2004 ; Mousavi et al., 2007). Les résultats sont donnés dans les tableaux 71 à 73 pour les bactéries mésophiles et aux tableaux 74 à 76 pour les bactéries thermophiles.

Tableau 71 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles avec une DP de 2 % de solides (Essai 14)**Biolixiviation en cuve agité**

2g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)

Volume solution = 100 ml (5 ml d'inoculum et 95 ml de MC mésophile 9K)

pH initial 1,7

Avec ajout de 1 g/l de Fe²⁺ initial

Agitation 300 tr/min

Aération constante avec un débit de 0,5 l/min

Mesure O₂ dissous : 5,3-5,5 ppm

Température : 33 ± 2°C

Temps (jour)	Volume sol. (ml)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	Fe(II) (mg/l)	Fe(III) (mg/l)	ml H ₂ SO ₄ 4M
0,25	100	1,70	416	210	400	2000	31,8	10,5	1460	540	0,7
2	100	1,90	426	294	602	2300	44,6	15,8	1460	840	0,1
4	100	1,85	432	350	777	2600	53,0	20,4	292	2308	0
7	100	1,70	612	397	995	2200	60,1	26,2	146	2054	0
11	100	1,65	624	439	1454	2500	66,6	38,3	146	2354	0
14	100	1,65	620	453	1832	2500	68,6	48,2	146	2354	0
18	100	1,60	636	461	2117	2200	69,9	55,7	73	2127	0
21	100	1,50	643	480	2357	2300	72,7	62,0	73	2227	0
28	100	1,50	642	473	2701	1870	71,7	71,1	73	1797	0
32	100	1,40	643	471	2851	2200	71,4	75,0	73	2127	0
35	100	1,40	640	475	2903	2200	71,9	76,4	73	2127	0

Tableau 72 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles avec une DP de 5 % de solides (Essai 15)**Biolixiviation en cuve agité**

5g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)

Volume solution = 105 ml (5 ml d'inoculum et 100 ml de MC mésophile 9K)

pH initial 1,7

Avec ajout de 1 g/l de Fe²⁺ initial

Agitation 400 tr/min

Aération constante avec un débit de 0,5 l/min

Mesure O₂ dissous : 4,8-5,0 ppm

Température : 33 ± 2°C

Temps (jour)	Volume sol. (ml)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe total (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	Fe(II) mg/l	Fe(III) mg/l	ml H ₂ SO ₄ 4M
0,25	105	1,60	444	475	1050	1800	30,23	11,61	1460	340	4
1	105	1,60	429	578	1225	2186	36,76	13,54	1460	726	0
3	105	1,70	572	634	1191	2186	40,35	13,16	292	1894	0
5	105	1,75	606	677	1307	2181	43,08	14,45	146	2035	0
7	105	1,80	610	756	1512	2471	48,08	16,72	73	2398	0
10	105	1,85	628	941	2374	2671	59,91	26,24	73	2598	0
12	105	1,80	615	985	2774	2876	62,67	30,66	73	2803	0
14	105	1,80	633	1013	3188	2986	64,48	35,24	73	2913	0
17	105	1,80	624	986	3617	2995	62,77	39,98	73	2922	0
19	105	1,80	621	1056	4060	2900	67,23	44,87	73	2827	0
21	105	1,75	623	1073	4417	3295	68,29	48,82	73	3222	0
24	105	1,80	627	1003	4617	3295	63,83	51,03	146	3149	0
26	105	1,85	622	988	4717	3395	62,88	52,14	146	3249	0
28	105	1,65	621	963	4717	3195	61,29	52,14	146	3049	0
31	105	1,50	624	998	4717	3395	63,52	52,14	146	3249	0

Tableau 73 - Biolixiviation en présences des bactéries mésophiles avec une DP de 10 % de solides (Essai 16)**Biolixiviation en cuve agité**

150g de concentré (Campagne 2 : teneurs recalculées Cu 2,9 ; Zn 21,4 ; Fe 7,4)

Volume solution = 1600 ml (120 ml d'inoculum et 1480 ml de MC mésophile 9K)

pH initial 1,7

Avec ajout de 1 g/l de Fe²⁺ initial

Agitation 400 tr/min

Aération constante avec un débit de 0,5l/min

Mesure O₂ dissous : 3,7-4,1 ppm

Température : 33 ± 2°C

Temps (jour)	Volume sol. (ml)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe total (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	Fe(II) mg/l	Fe(III) mg/l	ml H ₂ SO ₄ 4M
1	1600	1,70	424	825	1900	1900	30,3	9,5	1460	440	110
2	1600	1,80	435	863	2706	2706	31,7	13,5	2420	286	0
4	1600	1,95	510	1135	2414	2414	41,8	12,0	800	1614	0
7	1600	2,00	515	1359	2822	2322	50,0	14,1	800	1522	2
9	1600	2,00	510	1313	2731	2029	48,3	13,6	292	1737	2
11	1600	2,00	512	1447	3739	1835	53,2	18,6	73	1762	1,5
13	1600	1,80	510	1566	4650	2041	57,6	23,2	73	1968	1
15	1600	1,80	535	1636	5065	2047	60,2	25,2	73	1974	0
19	1600	1,90	540	1631	5281	2353	60,0	26,3	73	2280	0
22	1600	1,90	553	1636	5497	2061	60,2	27,4	0	2061	0
24	1600	1,90	567	1641	5614	2367	60,4	28,0	73	2294	0

Tableau 74 - Biolixiviation en présences des bactéries thermophiles modérées avec DP de 5 % de solides (Essai 17)**Biolixiviation en cuve agitée**

5 g de concentré (Campagne 1 : Cu 3,3 ; Zn 19,0 ; Fe 11,0)

Volume solution = 105 (5 ml d'inoculum et 100 ml de MC thermophile)

pH initial 1,7

Agitation : 400 tr/min

Température : 55 ± 2°C

Aération constante avec un débit de 0,54 l/min

Mesure O₂ dissous : 4,7-5,2 ppm

Temps (jour)	Volume sol. (ml)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe total (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	Fe(II) mg/l	Fe(III) mg/l	ml H ₂ SO ₄ 4M
0,25	105	1,60	446	570	1100	1020	36,3	12,2	1000	20	6,5
1	105	1,70	430	736	1371	1259	46,8	15,2	1219	40	0
3	105	1,70	390	925	1647	1523	58,8	18,2	1523	0	0
6	105	1,80	402	1092	2027	1671	69,5	22,4	1551	120	0
11	105	1,80	406	1162	3514	1782	73,9	38,8	1582	200	0
13	105	1,95	415	1213	4379	1854	77,2	48,4	1234	620	1
16	105	1,95	420	1204	5359	1887	76,6	59,2	967	920	0
18	105	1,75	422	1175	6156	2019	74,8	68,0	999	1020	0
20	105	1,75	425	1245	6367	2014	79,2	70,4	1034	980	0

Tableau 75 - Biolixiviation en présences des bactéries thermophiles modérées avec une DP de 10 % de solides (Essai 18)

21g de concentré (Campagne 2 : teneurs recalculées Cu 2,93 ; Zn 21,90 ; Fe 7,90)

Volume solution = 220 ml (10 ml d'inoculum et 210 ml de MC thermophile)

pH initial 1,7

Agitation : 400 tr/min

Température : 55 ± 2°C

Aération constante avec un débit de 0,54 l/min

Mesure O₂ dissous : 3,4-3,8 ppm

Résidu de biolixiviation (poids 17,5 ; Cu 1,2 ; Zn 21,0 ; Fe 6,6)

Temps (jour)	Volume sol. (ml)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe total (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	Fe(II) mg/l	Fe(III) mg/l	ml H ₂ SO ₄ 4M
0,25	220	1,60	444	950	2300	955	34,0	11,0	955	0	16
1	220	1,60	410	1233	2405	1623	44,1	11,5	1623	0	1,8
2	220	1,60	395	1501	2809	2272	53,7	13,4	2161	111	1
3	220	1,60	401	1589	3027	2174	56,8	14,5	2174	0	0
4	220	1,65	406	1704	3250	2459	60,9	15,5	2349	111	0
6	220	1,75	402	1845	3777	2459	66,0	18,1	2300	160	0
7	220	1,80	398	1814	4023	2394	64,8	19,2	2247	147	0
8	220	1,75	396	1830	4173	2480	65,4	20,0	2333	147	0
10	220	1,70	398	1893	4423	2092	67,7	21,2	1917	175	0
13	220	1,85	394	1857	4677	2332	66,4	22,4	2132	200	0
15	220	1,80	398	2016	4936	2554	72,1	23,6	2411	143	0
18	220	1,80	397	2030	5300	2634	72,6	25,4	2491	143	0
20	220	1,80	400	2041	5473	2633	73,0	26,2	2433	200	0

Tableau 76 - Biolixiviation en présences des bactéries thermophiles modérées avec une DP de 15 % de solides (Essai 19)

42g de concentré (Campagne 2 : teneurs recalculées Cu 2,93 ; Zn 19,81 ; Fe 7,58)

Volume solution = 250 ml (10 ml d'inoculum et 240ml de MC thermophile)

pH initial 1,7

Agitation : 400 tr/min

Température : 55 ± 2°C

Aération constante avec un débit de 0,54 l/min

Mesure O₂ dissous : 2,6-3,0 ppm

Résidu de biolixiviation (poids 35 ; Cu 1,2 ; Zn 18,5 ; Fe 6,2)

Temps (jour)	Volume sol. (ml)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe total (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	Fe(II) mg/l	Fe(III) mg/l	ml H ₂ SO ₄ 4M
0,25	250	1,60	412	1670	4100	3100	33,9	12,3	3068	32	33
1	250	1,60	390	1957	4464	3424	39,8	13,4	3337	87	0
2	250	1,70	397	2542	4536	3456	51,6	13,6	3456	0	0
4	250	1,65	385	2688	5004	3784	54,6	15,0	3764	20	1
8	250	1,85	386	2936	5784	3720	59,7	17,4	3720	0	0
10	250	1,85	388	3240	6288	3848	65,8	18,9	3848	0	0
15	250	2,00	393	3252	7304	4176	66,1	21,9	3976	200	0,5
17	250	1,80	403	3260	7152	4112	66,2	21,5	3980	132	0
20	250	1,75	401	3244	7384	4056	65,9	22,2	3869	187	0

Le pH a été maintenu à environ 1,7 pendant les deux premières heures par ajout d' H_2SO_4 4M et lorsqu'il faut le maintenir en dessous de 2. La consommation d'acide en moyenne a été évaluée à 0,8 ml H_2SO_4 4M pour 1g de concentré soit 314 kg d'acide par tonne de concentré. Cette consommation est liée comme dit précédemment à la neutralisation des carbonates de la gangue et à la dissolution immédiate des oxydes présents dans le concentré traité (voir 7.3.1.2). La dissolution initiale du cuivre et du zinc est similaire à celle observée dans le test de lixiviation chimique à pH constant (voir 7.3.1).

Les figures 75 et 76 montrent l'évolution du pH et du potentiel Eh à différentes DP.

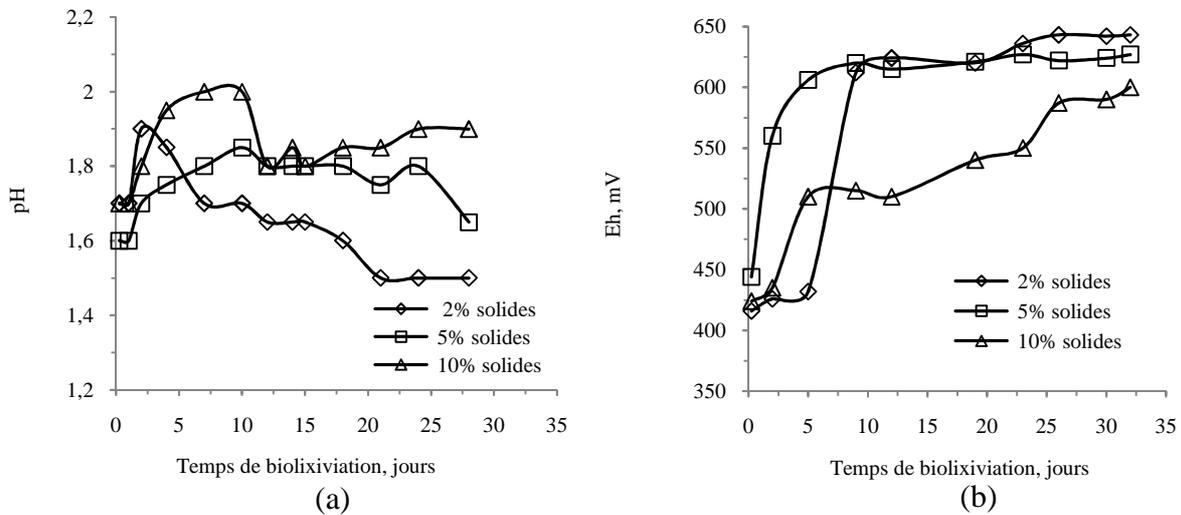


Figure 75 - Evolution du pH (a) et du potentiel Eh (b) en fonction de DP en présence des bactéries mésophiles

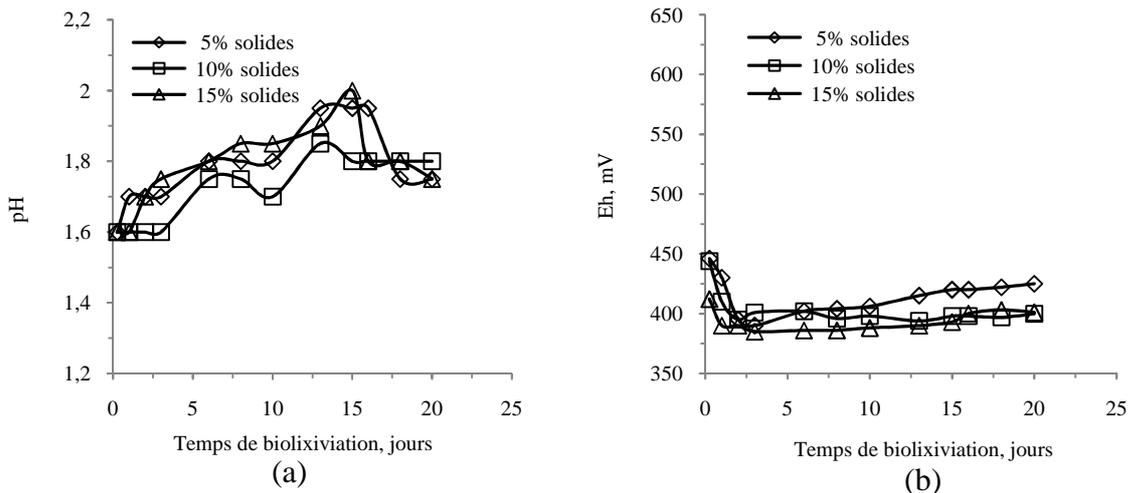


Figure 76 - Evolution du pH (a) et du potentiel Eh (b) en fonction de DP en présence des bactéries thermophiles

Après la lixiviation des oxydes, lorsqu'on laisse le pH évoluer naturellement, on constate d'abord une augmentation du pH quel que soit le type de bactéries. Cette augmentation du pH est peut être due à la consommation d'acide par la gangue et les oxydes résiduels mais elle peut être également attribuée à la biolixiviation des sulfures par le mécanisme direct (réaction 4.27) qui ne nécessite pas la présence du fer ferrique en solution et l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . Cette période d'augmentation du pH est plus longue, 15 jours pour la biolixiviation en présence des bactéries thermophiles et 10 jours pour la biolixiviation avec bactéries mésophiles. Ceci peut s'expliquer par la production de fer ferrique en solution qui est plus importante avec les bactéries mésophiles comme on peut le voir sur les courbes des figures 77 et 78. La production de fer ferrique favorise les réactions de production d'acide (réactions 7.2 à 7.5) qui semblent occasionner la diminution du pH du milieu. Nous constatons également qu'à des fortes densités de pulpe, on consomme plus d'acide et les courbes d'évolution de pH tendent à se démarquer des autres à des valeurs de pH légèrement supérieures.

L'évolution du potentiel oxydo-réducteur de la solution étant liée à la production du fer ferrique en solution, l'on constate ainsi qu'il est plus bas quand il y a plus de fer ferreux en solution. Le comportement similaire a été observé aux essais antérieurs et la production du fer ferrique est importante en présence des bactéries mésophiles. Les courbes montrent que l'activité des bactéries mésophiles est bonne jusqu'à un optimum de DP de 5 %. Le potentiel oxydo-réducteur E_h et la concentration d'ions ferriques montent rapidement dans les 72 heures comme dans un processus normal de croissance bactérienne lorsqu'on travaille à des densités de moins de 5 % de solides. Cette augmentation du potentiel et de la concentration des ions ferriques en solution est moins rapide à une densité de 10 %. On peut penser à l'oxydation bactérienne du fer ferreux en fer ferrique qui devient gênée par l'apport d'une grande quantité de solides en solution suite à une activité bactérienne moindre à cause de la concentration en oxygène dissous faible (Tripe et Dave, 2004 ; Mousavi et al., 2007) et/ou une augmentation de la concentration des agents inhibiteurs de l'action bactérienne comme l'arsenic et les ions chlorures (Brierly C. et Brierley J., 1999).

Comme la figure 78 l'indique, en présence des bactéries thermophiles, on produit en solution plus de fer ferreux que de fer ferrique en solution puisque ce dernier se réduit plus rapidement par des réactions avec les sulfures. Le potentiel oxydo-réducteur reste alors à des valeurs inférieures à 450 mV quelle que soit la densité de pulpe utilisée. Même le fer ferrique apporté

par l'inoculum est consommé rapidement de sorte que le potentiel diminue dès le début du test. On constate une forte augmentation du fer ferrique en solution à une pulpe à 5 % solides après 10 jours de réaction et ceci s'accompagne d'une légère augmentation du potentiel (figure 76).

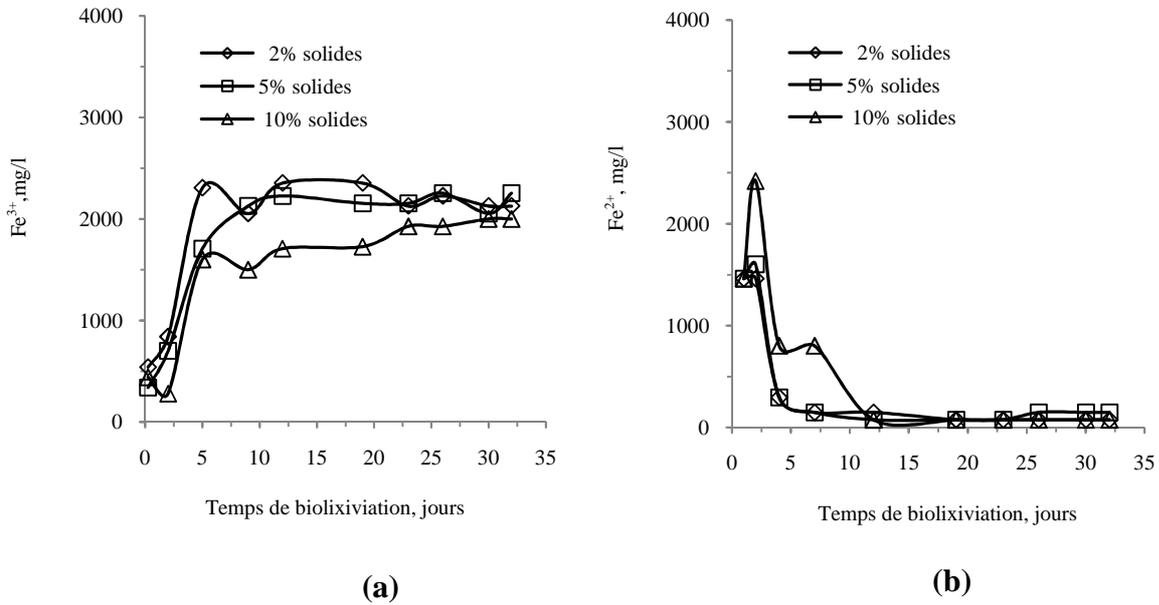


Figure 77- Evolution de la concentration de Fe³⁺ (a) et de Fe²⁺ (b) en solution en fonction de DP (bactéries mésophiles)

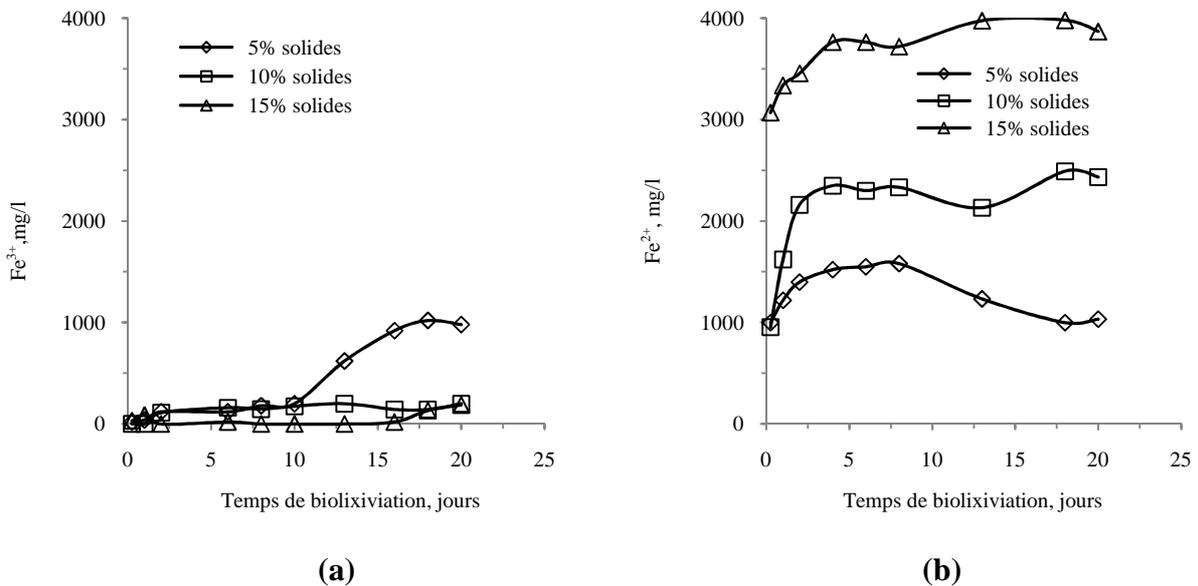


Figure 78 - Evolution de la concentration de Fe³⁺ (a) et de Fe²⁺ (b) en solution en fonction de DP (bactéries thermophiles)

Les figures 79 à 82 montrent l'évolution des rendements de dissolution en fonction du temps de lixiviation pour des DP différentes. Les courbes de ces figures montrent en général que l'augmentation de la densité de pulpe favorise la dissolution de grandes quantités de cuivre et de zinc (en g/l) mais le rendement de dissolution exprimé en pourcentage diminue. Cette diminution du rendement à DP élevée est plus remarquable pour le zinc que pour le cuivre quel que soit le type de bactéries utilisées.

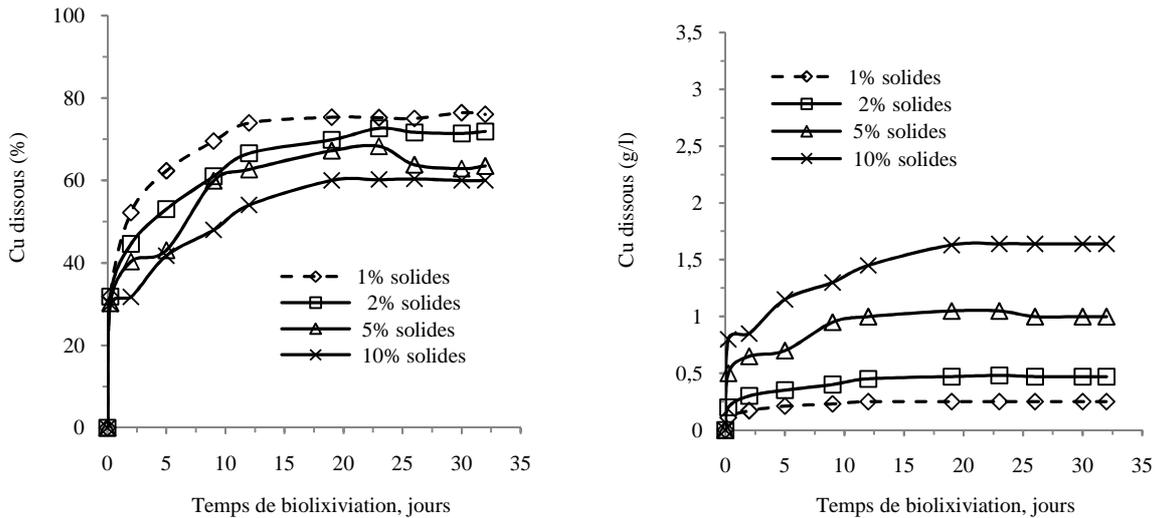


Figure 79 - Influence de DP sur la dissolution du cuivre en présence des bactéries mésophiles

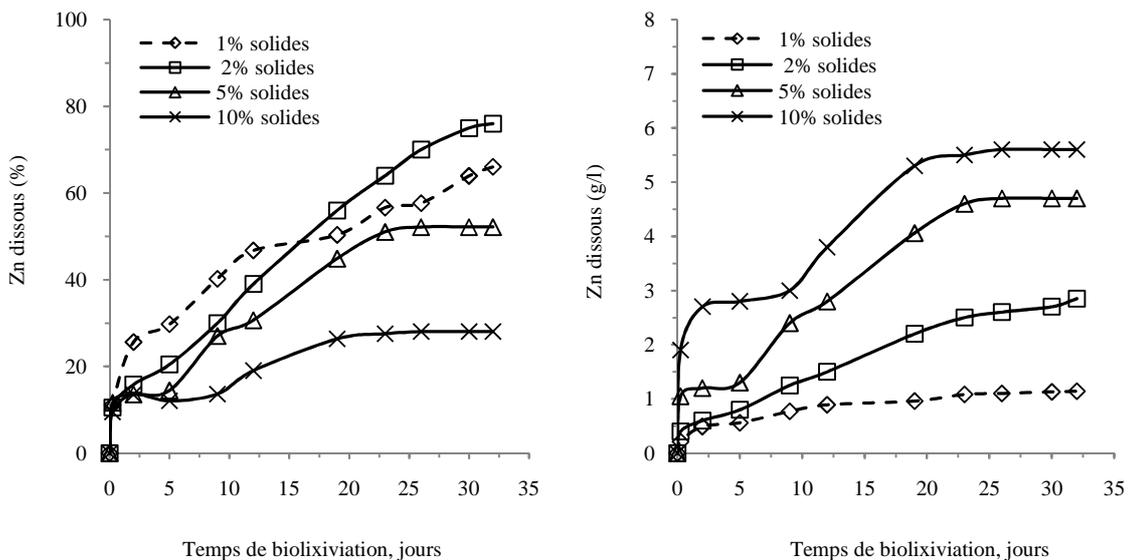


Figure 80 - Influence de DP sur la dissolution du zinc en présence des bactéries mésophiles

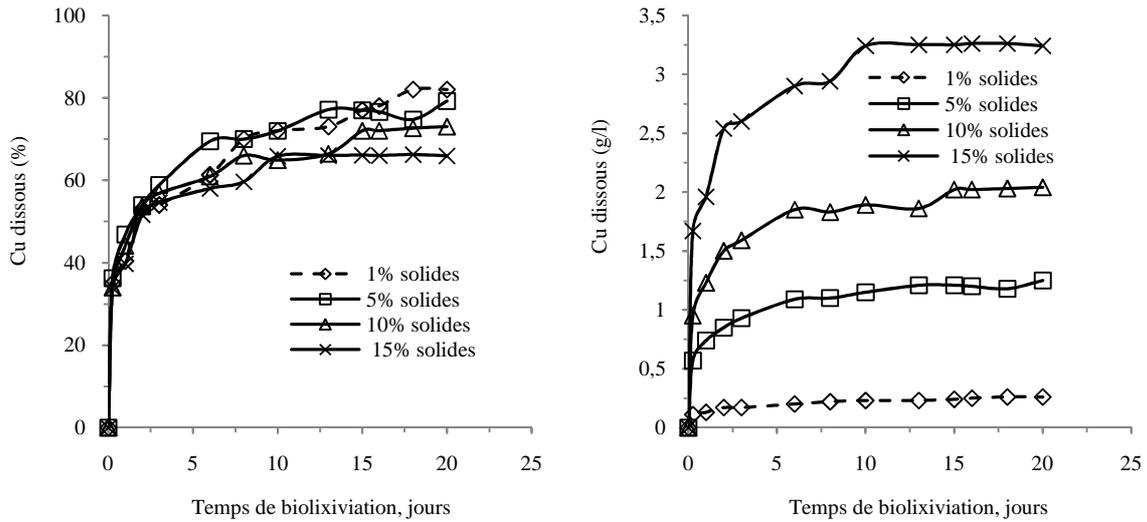


Figure 81 - Influence de DP sur la dissolution du cuivre en présence des bactéries thermophiles

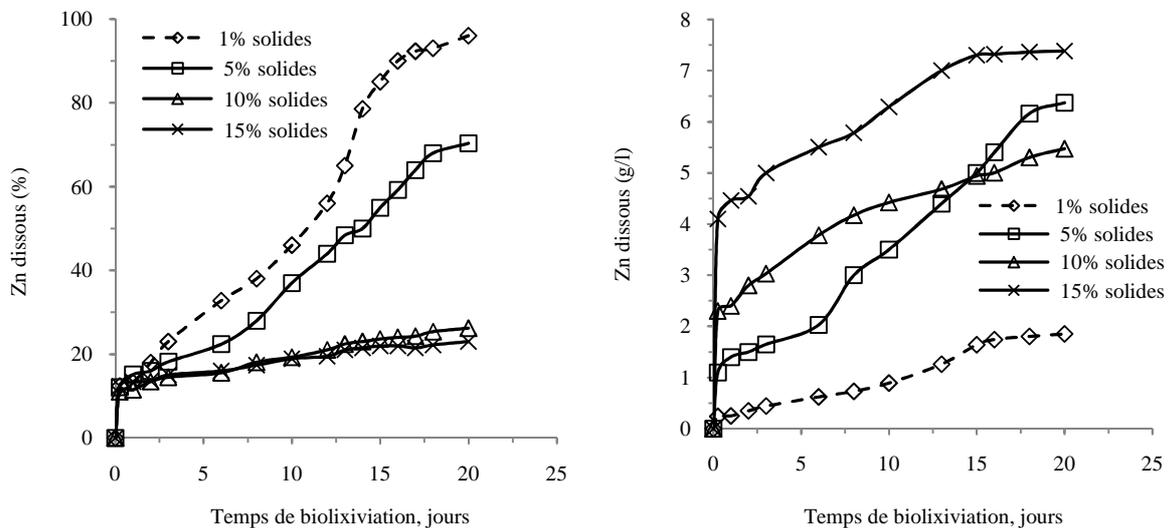


Figure 82 - Influence de DP sur la dissolution du zinc en présence des bactéries thermophiles

Les allures des courbes d'évolution du rendement de dissolution du cuivre au cours de la biolixiviation ne sont pas différentes de celles que nous avons observées aux tests précédents avec une densité de pulpe de 1%. Quel que soit le type de bactéries utilisées et la valeur de DP, la dissolution du cuivre suit toujours une parabole qui commence à une valeur de rendement d'extraction de 30-35 % qui correspond à la dissolution immédiate de la partie de cuivre oxydé. Cette courbe parabolique atteint un palier de lixiviation qui indique l'arrêt de la dissolution du cuivre suite à la passivation de la chalcoppyrite résiduelle.

Le tableau 77 reprend les dissolutions maximales du cuivre enregistrées au cours des tests de biolixiviation à différentes DP. On constate que dans les conditions de travail, la quantité de cuivre dissoute par litre augmente proportionnellement avec DP quel que soit le type de bactéries utilisées. Les courbes sont parfaitement linéaires (figure 83). Le rendement en % diminue aussi proportionnellement avec DP pour les bactéries thermophiles mais pour les mésophiles, la courbe n'est pas linéaire. La cinétique à température élevée avec les bactéries thermophiles étant plus grande, les courbes de dissolution maximale du cuivre correspondantes sont à des valeurs plus élevées qu'avec les mésophiles.

Tableau 77 – Dissolutions maximales du cuivre enregistrées au cours de la biolixiviation en fonction de DP

		DP				
		1	2	5	10	15
[Cu] _{max} (g/l)	Bactéries mésophiles (33°C)	0,25	0,48	1,0	1,64	-
	Bactéries thermophiles (55°C)	0,27	-	1,25	2,0	3,2
Rend. Cu max (%)	Bactéries mésophiles (33°C)	76,5	72	63,5	60	-
	Bactéries thermophiles (55°C)	82	-	79	73	66

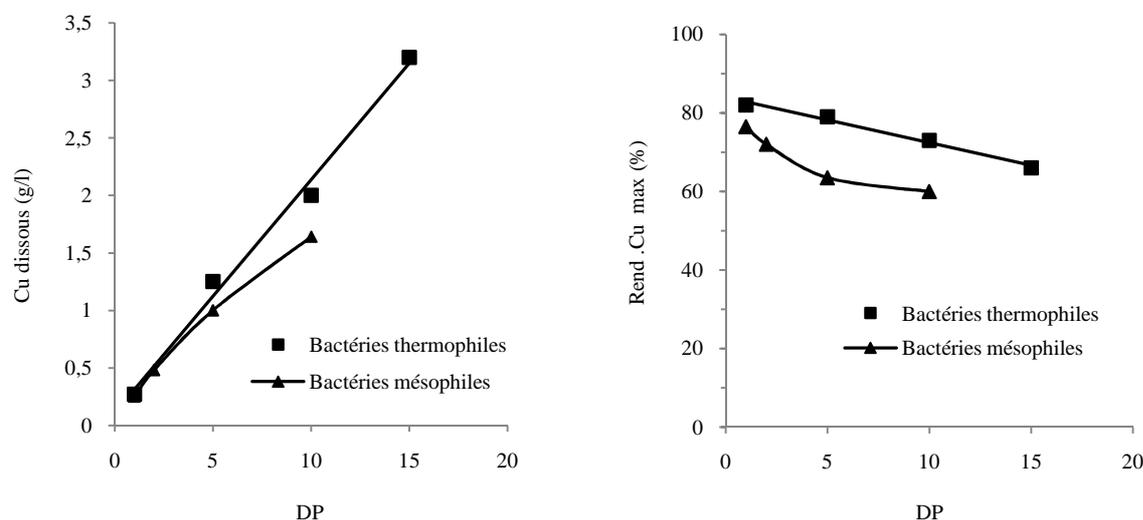


Figure 83 – Dissolutions maximales du cuivre au cours de la biolixiviation en fonction de DP

Après la dissolution des oxydes, on passe à la phase bactérienne mais contrairement à la dissolution du cuivre, on observe dans le cas du zinc une phase de latence d'autant plus grande quand DP est élevée, environ 15 jours pour une DP de 5 et 6 à 9 jours pour une DP de 10 pour les bactéries mésophiles. Pour les bactéries thermophiles, il y a une phase de latence de 5 à 6 jours à une DP de 5. A une DP élevée, cette phase de latence est d'au moins 20 jours puisque le rendement de dissolution en % ne varie presque pas.

La lixiviation bactérienne du zinc est indirecte et donc c'est la présence du Fe^{3+} en solution qui est importante. La preuve d'une bonne activité bactérienne est en effet la formation du Fe^{3+} en solution par oxydation bactérienne. Il a été observé qu'à des DP de 10 et 15, on ne forme presque pas de Fe^{3+} (figures 77 et 78). Nous avons également pensé à l'apport des entités toxiques comme l'arsenic qui se dissolvent au même moment que le cuivre et le zinc et que leur concentration augmente avec la densité de pulpe. Ces entités toxiques inhiberaient l'activité bactérienne à une certaine concentration.

Le tableau 78 reprend les dissolutions maximales du zinc enregistrées au cours des tests de biolixiviation à différentes DP. Contrairement au cuivre, on constate que la quantité de zinc dissoute par litre ne varie pas linéairement avec DP quel que soit le type de bactéries utilisées. On peut l'expliquer par le fait que la lixiviation du zinc à DP élevée n'atteint pas le palier. La cinétique à température élevée avec les bactéries thermophiles est toujours rapide et les courbes de dissolution maximale du zinc correspondantes sont à des valeurs plus élevées qu'avec les mésophiles.

Tableau 78 – Dissolutions maximales du zinc enregistrées au cours de la biolixiviation en fonction de DP

		DP	1	2	5	10	15
[Zn] _{max} (g/l)	Bactéries mésophiles (33°C)		1,2	2,9	4,7	5,6	-
	Bactéries thermophiles (55°C)		1,83	-	6,4	5,5	7,4
Rend. Zn max (%)	Bactéries mésophiles (33°C)		64	76	52	28	-
	Bactéries thermophiles (55°C)		96	-	70	26	22

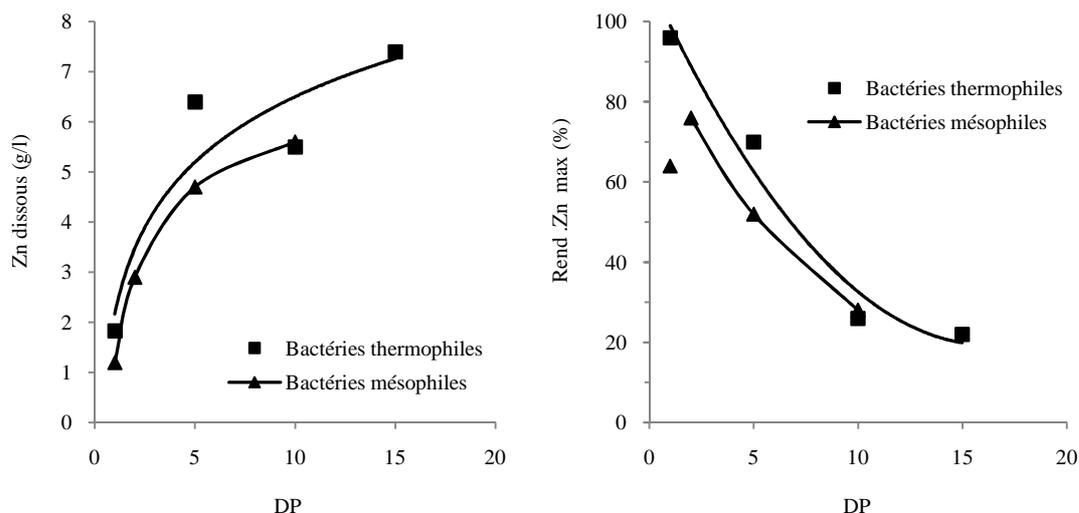


Figure 84 – Dissolutions maximales du zinc au cours de la biolixiviation en fonction de DP

La faible activité bactérienne à DP élevée peut s'expliquer par les mesures enregistrées de la concentration en solution de l'oxygène dissous. En effet, nous avons observé que la quantité d'oxygène dissous a diminué à des valeurs de DP de 10 et 15 (tableau 79)

Tableau 79 – Concentration en oxygène dissous en fonction de DP (en mg/l)

DP	2	5	10	15
Bactéries mésophiles	5,4	4,9	3,9	-
Bactéries thermophiles	-	5,0	3,6	2,8

On sait que la vitesse de diffusion gazeuse dans la pulpe ne varie pas tellement mais c'est plus la consommation de l'oxygène qui augmente avec l'apport de beaucoup de matières. L'équilibre entre les deux phénomènes s'établit alors à une valeur inférieure à la valeur de saturation à la température considérée. La diminution de l'oxygène dissous a toujours affecté la croissance bactérienne et à un seuil inférieur à 1 mg/l, les bactéries meurent. Dans nos essais, la valeur minimale de l'oxygène dissous qui a été notée est de 2,8 mg/l. Elle est suffisante pour que l'activité bactérienne ne soit pas inhibée. C'est probablement l'apport de toxiques qui peut justifier le ralentissement de l'activité bactérienne qui a été observé à des DP élevées.

7.5.3. Conclusions

L'augmentation de la densité de pulpe est favorable pour la production par biolixiviation des PLS plus concentrées puisqu'elle favorise la production de plus de matières en solution et il a été constaté que, pour le cuivre, l'augmentation de la quantité dissoute est proportionnelle à DP quel que soit le type de bactéries utilisées. La dissolution du zinc n'a pas atteint le palier, il est donc difficile de conclure sur la variation linéaire de son rendement avec DP. Nous avons constaté que l'augmentation de DP a une influence négative sur le rendement de dissolution exprimé en %. Ce dernier diminue avec la DP et sensiblement dans le cas du zinc.

Le cuivre peut se lixivier dans des pulpes plus denses (15% solides) avec des cinétiques plus rapide à 55°C avec les bactéries thermophiles. Tandis pour le zinc, l'augmentation de la DP n'influence pas le processus indirect et donne par contre des temps de latence d'autant plus grande quand DP est élevée, environ 15 jours pour une DP de 5 et 6 à 9 jours pour une DP de 10 pour les bactéries mésophiles. Pour les bactéries thermophiles, il y a une phase de latence de 5 à 6 jours à une DP de 5. A une DP élevée, cette phase de latence est d'au moins 20 jours puisque le rendement de dissolution en % ne varie presque pas. On peut du moins lixivier le Zn dans des pulpes à DP de 5% où l'activité bactérienne est encore observée. Comme aux essais 8 et 9, de très bonnes récupérations ont été observées avec l'ajout de fer, ces conditions peuvent être retenues pour sa biolixiviation indirecte.

7.6. Biolixiviation en deux étapes

7.6.1. Objectifs et conditions opératoires

L'objectif de ces tests est de réussir à mettre en solution le cuivre et le zinc en effectuant une biolixiviation successive en deux étapes. Comme le cuivre se comporte bien en présence des bactéries thermophiles à des densités de pulpe élevées, sa dissolution peut être menée à une première étape dans une pulpe contenant 15 % solides. Cette première étape de biolixiviation qui est identique à l'essai 19 (voir tableau 76) permettra de produire des PLS de concentration d'environ 3 g/l de cuivre et 7 g/l de zinc acceptables à l'extraction par solvant. La solubilisation du zinc sera complétée à la deuxième étape qui est envisagée à des densités

de pulpe faibles où il offre une bonne lixivibilité. Comme à ces densités, son comportement est similaire quel que soit le type de bactéries, le test sera effectué à 33°C dans un milieu réactionnel qui contient des bactéries mésophiles et 5 à 7 g/l de Fe^{3+} préparés au préalable par bio-oxydation du Fe^{2+} . Ce choix a été dicté par les résultats de l'essai 10 (figure 69) où la forte influence de l'ajout de fer sur la cinétique de lixiviation du zinc a été mise en évidence. L'ajout de Fe^{3+} a été retenu au lieu de Fe^{2+} pour éliminer la période de latence.

En travaillant en deux étapes, les effets négatifs observés aux essais antérieurs et concernant l'ajout d'ions ferreux ou ferriques dans le milieu réactionnel lors de la solubilisation du cuivre seront minimisés. Pour ces essais, le résidu de la première étape sera filtré, lavé et séché pendant 24h dans une chambre chaude à 33°C avant d'être repulpé à une densité de pulpe choisie de 4 % solides. Cette densité de pulpe a été retenue pour permettre une dissolution rapide du zinc et aussi pour pouvoir préparer des PLS2 à des concentrations en zinc proches de PLS 1.

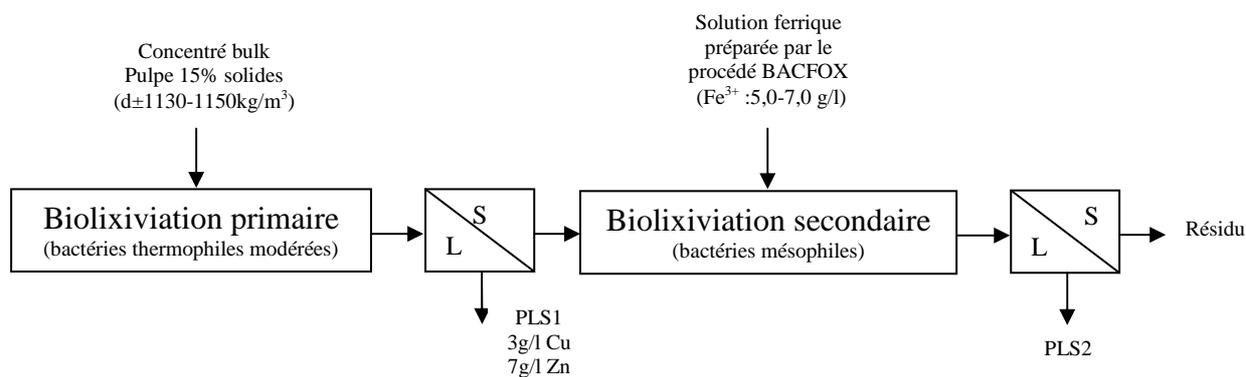


Figure 85 - Schéma du test de biolixiviation en deux étapes successives

Comme la cinétique de la lixiviation du ZnS dépend principalement de l'oxydation bactérienne de Fe^{2+} en Fe^{3+} , la biolixiviation secondaire est réalisée avec 100 % d'une solution de potentiel oxydo-réducteur Eh d'environ 630mV contenant des bactéries et des ions Fe^{3+} . Cette solution est préparée par le procédé BACFOX (Bacterial film oxidation process) c'est-à-dire dans une colonne aérée contenant des anneaux céramiques. Cette colonne est remplie d'un milieu de culture des bactéries mésophiles (9K) contenant des ions Fe^{2+} qui est inoculée avec 20% en volume de bactéries. La bio-oxydation du Fe^{2+} est réalisée par aération constante à l'aide d'injecteurs placés au fond de cette colonne. Dans ces essais, la colonne

avait un diamètre intérieur de 9 cm et une hauteur de 30 cm. La colonne était remplie à la moitié de son volume et les anneaux céramiques au $\frac{3}{4}$ du volume de la solution. Le débit d'air injecté était de 10 l/min. Dans ces conditions, la bio-oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} est totale en 72 heures. La solution était retirée de la colonne à un potentiel oxydo réducteur de 630 mV. Toutes les conditions opératoires des tests de biolixiviation en deux étapes et de bio-oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} sont résumées dans le tableau 80.

Tableau 80 - Conditions opératoires des biolixiviations en deux étapes

	Type de bactéries	t (°C)	pH	Poids solide (g)	Volume solution ml	DP (% en poids de solides)	Agitation (tr/min)	% v/v d'inoculum	Ajout Fe^{2+} initial (g/l)	Fe^{3+} bio-oxydé (g/l)
Bio-oxydation du Fe^{2+}	Mésophiles	33±2	2±0,2	-	600	-	-	20	5-7	-
Etape 1	Thermophiles	55±2	1,7±0,2	42	250	15	400	5	0	-
Etape 2 (essai 20)	Mésophiles	33±2	1,7±0,2	4	100	4	300	-	0	5
Etape 2 (essai 21)	Mésophiles	33±2	1,7±0,2	4	100	4	300	-	0	7

7.6.2. Résultats et discussions

La première étape de biolixiviation qui a été menée avec les bactéries thermophiles s'est déroulée à un potentiel Eh inférieur à 400 mV comme dans le cas de l'essai 19. L'opération dissout du fer contenu dans le concentré traité mais la majorité des ions formés reste sous forme de Fe^{2+} malgré l'aération de la solution. Après 15 jours, cette première étape a produit une solution PLS1 contenant 3,2 g/l de cuivre et 7,3 g/l de zinc (voir détails des résultats au tableau 81). La concentration de zinc est cependant élevée car sa teneur au départ dans le concentré traité est six fois plus élevée que celle du cuivre. Mais la majorité de ce métal (environ 78 %) est restée dans le résidu solide. L'analyse chimique du résidu séché de l'étape 1 a indiqué une teneur en cuivre de 1,2 % et en zinc de 18,5 %.

Tableau 81 – Détails des résultats de l'étape 1 à la biolixiviation successive

42g de concentré (Campagne 2 : teneurs recalculées Cu 2,93 ; Zn 19,81 ; Fe 7,58)
 Volume de solution = 250 ml (10 ml d'inoculum et 240ml de MC thermophile)
 pH initial 1,7± 0,2
 Agitation : 400 tr/min
 Température : 55 ± 2°C
 Aération constante avec un débit de 0,54 l/min/v
 Mesure O₂ dissous : 2,6-3,0 ppm
 Résidu de biolixiviation (poids 35 ; Cu 1,2 ; Zn 18,5 ; Fe 6,2)

Temps (jour)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe total (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	Fe ²⁺ mg/l	ml H ₂ SO ₄ 4M
0,25	1,60	412	1670	4100	3100	33,9	12,3	3068	33
1	1,60	377	1957	4464	3424	39,8	13,4	3337	0
2	1,70	397	2542	4536	3456	51,7	13,6	3456	0
4	1,65	385	2688	5004	3784	54,6	15,0	3764	1
8	1,85	386	2936	5784	3720	59,7	17,4	3720	0
10	1,85	388	3240	6288	3848	65,8	18,9	3848	0
15	2,00	393	3252	7304	4176	66,1	22,0	3976	0

L'étape 2 a fait l'objet de deux essais différents. Le premier essai (essai 20) a été réalisé avec les bactéries mésophiles préparée dans la colonne de bio-oxydation du fer avec une concentration de 5 g/l de Fe³⁺ et un potentiel de départ de 633 mV. Les résultats sont repris dans le tableau 82. Le deuxième essai (essai 21) a été réalisé dans les mêmes conditions qu'à l'essai 20 mais la solution de bactéries préparée par bio-oxydation du fer contenait 7 g/l de Fe³⁺ et un potentiel de départ de 637 mV. Les résultats de cet essai sont repris dans le tableau 83.

Tableau 82 – Détails des résultats de l'étape 2 à la biolixiviation successive (Essai 20)

4 g de résidu de l'étape 1 (Cu 1,2 ; Zn 18,5 ; Fe 6,2)
 Volume de solution = 100 ml (solution de bactéries mésophiles et 5g/l de Fe³⁺, Eh = 633 mV)
 pH initial 1,7± 0,2
 Agitation : 300 tr/min
 température 33±2°C
 Aération constante avec un débit d'air de 0,5l/min/v

Temps (jour)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe total (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)
1	1,7	568	15	400	5600	3,1	5,4
2	1,71	585	26	970	5450	5,4	13,1
4	1,8	590	47	2218	5750	9,8	30,0
7	1,73	596	64	3375	5700	13,4	45,6
9	1,64	603	77	4135	5600	16,1	55,9
11	1,59	592	106	4825	5800	22,0	65,2
14	1,54	622	111	5340	6000	23,0	72,2
16	1,49	592	115	5670	5900	24,0	76,6
18	1,52	595	160	6005	5900	33,3	81,2
21	1,56	624	152	6545	5900	31,6	88,5
23	1,55	627	148	6600	5800	30,8	89,2
25	1,50	620	158	6945	5600	33,0	93,9

Tableau 83 – Détails des résultats de l'étape 2 à la biolixiviation successive (Essai 21)

4 g de résidu de l'étape 1 (Cu 1,2 ; Zn 18,5 ; Fe 6,2)
 Volume de solution = 100 ml (solution de bactéries mésophiles et 7g/l de Fe³⁺, Eh = 637 mV)
 pH initial 1,7± 0,2
 Agitation : 300 tr/min
 température 33±2°C
 Aération constante avec un débit d'air de 0,5l/min/v

Temps (jour)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe total (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)
1	1,69	509	20	300	7200	4,2	4,1
3	1,62	532	31	1515	6700	6,5	20,5
6	1,76	572	63	3090	7000	13,0	41,8
8	1,61	619	81	3840	7700	16,8	51,9
10	1,6	624	99	5020	7500	20,7	67,8
12	1,56	626	124	5350	7000	25,8	72,3
14	1,53	628	139	5685	7400	29,0	76,8
16	1,52	624	155	6125	7600	32,3	82,8
18	1,55	627	172	6375	7800	35,8	86,2
20	1,53	620	174	6725	7200	36,2	90,9
22	1,50	625	181	7080	7000	37,6	95,7
24	1,54	629	187	7240	7100	39,0	97,8

La figure 86 montre l'évolution du pH et du potentiel oxydo-réducteur au cours de la biolixiviation à l'étape 2. Le pH initialement de 1,7 diminue légèrement au cours du processus. La biolixiviation commence à un potentiel Eh élevé suite à l'introduction d'ions ferriques dans le milieu réactionnel. Il diminue ensuite brusquement les premiers jours probablement suite à la consommation chimique de ces ions par réaction avec les sulfures qui forme des ions Fe²⁺ et le rapport de concentration Fe³⁺/Fe²⁺ diminue. A la différence avec la lixiviation chimique oxydante où la concentration du Fe³⁺ continue à diminuer avec l'évolution de la réaction, la présence des bactéries a favorisé sa régénération par bio-oxydation, ce qui justifie la montée constatée après du potentiel Eh jusqu'à atteindre des valeurs proches du potentiel de départ.

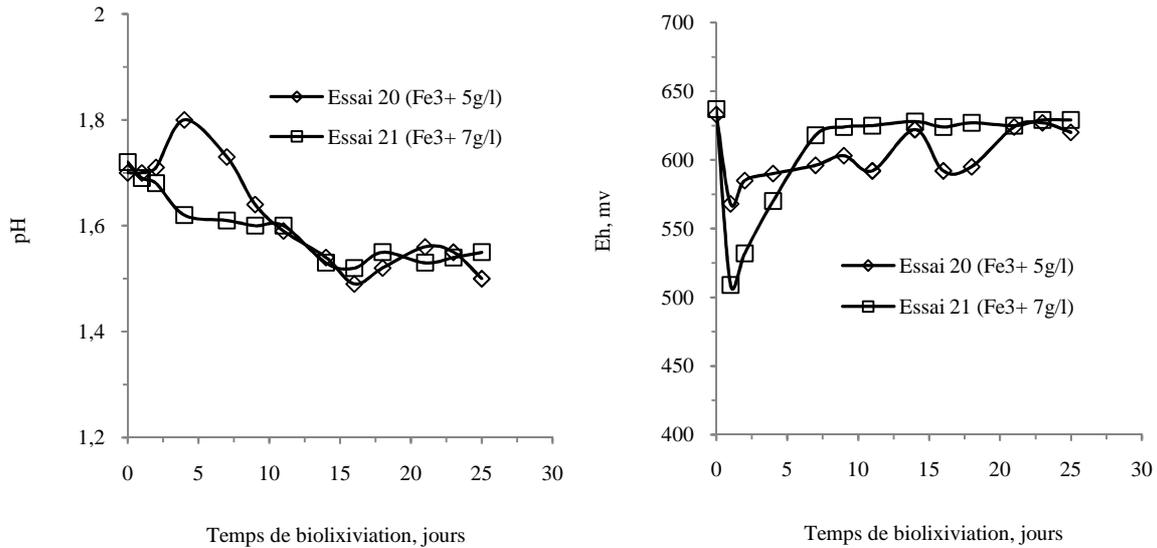


Figure 86 : Evolution du pH et du potentiel Eh lors de l'étape 2 de la biolixiviation successive

L'évolution des rendements de dissolution du cuivre et du zinc au cours de la biolixiviation 2 est montrée à la figure 87. Contrairement aux essais 15 à 19, on n'observe pas de phase de latence. La lixiviation se fait à une vitesse quasi constante durant les 10 premiers jours pour le zinc et durant 18 jours pour le cuivre. Une légère diminution de la vitesse de lixiviation est ensuite observée. La présence du Fe^{3+} en solution et une grande quantité de bactéries parfaitement adaptées car prélevées de la colonne de bio-oxydation du fer en fin de leur phase de croissance exponentielle favorisent donc la dissolution du zinc qui est presque totale. On atteint des rendements de solubilisation de 95 à 98 % après 25 jours de biolixiviation.

Les deux essais donnent des résultats similaires. Une concentration en Fe^{3+} de 5 g/l est donc suffisante pour une bonne lixiviation.

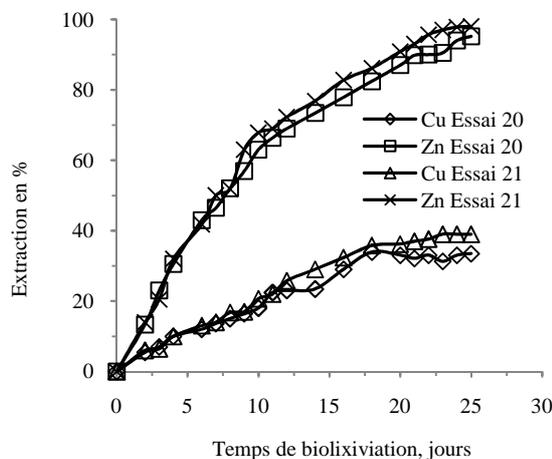


Figure 87 - Evolution du rendement des métaux à l'étape 2 de la biolixiviation successive

Le cuivre non lixivié lors de l'étape 1 se dissout partiellement avec une cinétique plus faible que celle du zinc car la dissolution de la sphalérite est plus aisée que celle de la chalcopryrite. Le cuivre non dissous dans l'étape 1 est presque totalement sous forme de chalcopryrite qui s'est passivée. Les conditions de biolixiviation de l'étape 2 ne favorisent pas sa dissolution. Après 25 jours, moins de 40 % se dissolvent.

La brusque diminution du potentiel Eh au début de la biolixiviation 2 s'expliquerait par la dissolution immédiate constatée du zinc et du cuivre dès les premiers jours. Il faut noter que cette dissolution est beaucoup plus chimique que bactérienne et que l'importance des bactéries dans le milieu réactionnel est principalement d'empêcher l'inhibition des particules minérales par une passivation au soufre élémentaire. En effet, il a été constaté lors de la lixiviation chimique oxydante (7.3.2) que la réaction (7.1) était presque stationnaire à température de 30°C. La passivation par le soufre était presque immédiate après dissolution de la fraction oxydée des métaux. Par contre, la lixiviation à l'étape 2 menée aussi avec le Fe^{3+} ne s'est pas arrêtée suite à l'influence des bactéries présentes qui catalysent l'oxydation du soufre formé et empêchent ainsi la passivation.

En considérant l'ensemble des deux biolixiviations, (tableau 84 et figure 88), le rendement global de dissolution du cuivre s'élève à environ 80 % et celui du zinc à environ 98 %. Dans ce bilan, on considère que tous les 35 g de résidu de l'étape 1 sont répulpés à une DP de 4 %. Le volume de pulpe est donc de 875 ml. Le pourcentage de cuivre résiduel est plus élevé (20 % de cuivre) puisque la chalcopryrite est plus résistante et ne se lixivie qu'en partie.

Le tableau 85 reprend les caractéristiques chimiques des alimentations, des résidus et des PLS qui ont été obtenus. A une densité de pulpe de 4 % solides, on obtient des PLS de concentration désirée (environ 7g/l de zinc) après 25 jours de biolixiviation. La concentration du cuivre dans ces solutions est de 0,15 à 0,19 g/l. Nous atteignons la concentration de zinc souhaitée après 25 jours de lixiviation puisque la cinétique est plus faible à 33°C. Dans les deux essais réalisés, la vitesse de dissolution du zinc est en moyenne égale à 0,5 g/l/jour. Cette vitesse est principalement contrôlée par une réaction bactérienne (oxydation bactérienne du soufre élémentaire formé sur les particules minérales ou l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+}).

Tableau 84 : Bilan global du cuivre et du zinc à la biolixiviation en deux étapes

Etape 1 avec les bactéries thermophiles modérées
 42 g de concentré (Cu 2,93 ; Zn 19,81 ; Fe 7,58)
 Volume solution = 250 ml
 Etape 2 avec les bactéries mésophiles
 35 g de résidu de l'étape 1 (Cu 1,2 ; Zn 18,5 ; Fe 6,2)
 Volume solution = 875 ml de solution

Etape	Temps (jour)	pH	Eh (mV)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe total (mg/l)	Rend Cu(%)	Rend Zn(%)	Fe(II) mg/l
1	0,25	1,60	412	1670	4100	3100	33,9	12,3	3068
	1	1,57	377	1957	4464	3424	39,8	13,4	3213
	2	1,70	397	2542	4536	3456	51,7	13,6	3200
	4	1,65	385	2688	5004	3784	54,6	15,0	3380
	8	1,83	386	2936	5784	3720	59,7	17,4	3200
	10	1,85	388	3240	6288	3848	65,8	18,9	3200
	15	1,98	393	3252	7304	4176	66,1	22,0	3200
	2	16	1,69	509	20	300	7200	67,5	25,1
17		1,62	532	31	1515	6700	68,3	37,9	-
19		1,76	572	63	3090	7000	70,5	54,4	-
22		1,61	619	81	3840	7700	71,8	62,3	-
24		1,60	624	99	5020	7500	73,1	74,7	-
26		1,56	626	124	5350	7000	74,9	78,2	-
29		1,53	628	139	5685	7400	76,0	81,7	-
31		1,52	624	155	6125	7600	77,1	86,4	-
33		1,55	627	172	6375	7800	78,3	89,0	-
36		1,53	620	174	6725	7200	78,4	92,7	-
38		1,50	625	181	7080	7000	78,9	96,4	-
40		1,54	629	187	7240	7100	79,4	98,1	-

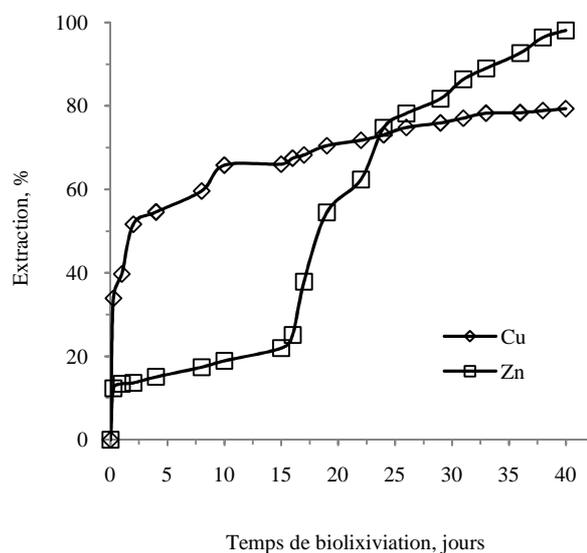


Figure 88 : Evolution du rendement global évalué pour les deux étapes de la biolixiviation successive

Tableau 85 - Caractéristiques chimique des alimentations, des résidus et des PLS

	poids (g)	Cu (%)	Zn (%)	Fe (%)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fetot (mg/l)	Ag (ppm)	Pb (mg/l)	Cd (mg/l)	Co (mg/l)	Ni (mg/l)	Mn (mg/l)
Alimentation recalculée	42	2,93	19,81	7,58	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Résidu de Biolixiviation 1	35	1,20	18,5	6,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Résidu de biolixiviation 2	26,6	0,97	0,53	-	-	-	-	330	-	-	-	-	-
PLS1	-	-	-	-	3253	7304	4176	-	3,6	37	10	3,5	80
PLS2 (Essai 20)	-	-	-	-	158	6955	5600	-	4,9	31,5	1,9	2,0	3,8
PLS2 (Essai 21)	-	-	-	-	187	7240	7100	-	-	-	-	-	-

Le résidu final de la biolixiviation en deux étapes qui représente $\left(\frac{26,6 \cdot 100}{42}\right)$ soit 63,3 % du poids de l'alimentation (concentré sulfuré) contient 330 ppm d'argent. Il pourra être traité par cyanuration pour récupérer ce métal.

7.5.3. Conclusions

La biolixiviation en deux étapes permet la dissolution d'environ 80 % de cuivre et 98 % de zinc du concentré traité tout en produisant des PLS contenant du cuivre et du zinc à des concentrations acceptables pour un traitement hydrométallurgique d'extraction par solvant et électrowining.

La première étape menée à une densité de pulpe de 15 % avec les bactéries thermophiles dissout essentiellement le cuivre (environ 66 %). En 15 jours, le PLS préparé contient 3 à 3,3 g/l de cuivre et 7 à 7,2 g/l de zinc.

La deuxième étape menée avec une pulpe à 4 % solides et des bactéries mésophiles dissout principalement le zinc restant (environ 98 %). Pour favoriser sa dissolution, la biolixiviation est réalisée dans un milieu réactionnel riche en bactéries qui contient dès le départ environ 5 g/l d'ion Fe^{3+} . Cette lixiviation permet en 25 jours de préparer un PLS contenant 0,15 à 0,19 g/l de cuivre et 7 à 7,2 g/l de zinc.

CHAPITRE 8

TRAITEMENT DES SOLUTIONS DE BIOLIXIVIATION ET PROCEDE PROPOSE POUR LE TRAITEMENT DES TAILINGS

L'objectif principal de ce traitement des solutions de biolixiviation est de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction du cuivre et du zinc afin de pouvoir proposer un procédé de valorisation des tailings de Kipushi.

Comme signalé au chapitre 4, dans les industries hydrométallurgiques, l'extraction par solvant du cuivre est souvent effectuée par une phase organique contenant les LIX (extractants commercialisés par Cognis) ou les ACORGA (extractants commercialisés par Cytec) et le zinc par une phase organique contenant le D2EHPA. Dans ce travail, le LIX 984N a été utilisé pour extraire le cuivre et le D2EHPA pour extraire le zinc. Ce choix guidé par la littérature nous a été également recommandé par les industriels de la Zambie utilisateurs de cette même technologie (Konkola Copper Mines, Bwana Mukubwa Mining et Mopani Copper Mines visitées pendant les recherches).

Les essais d'extraction visent :

- la détermination de la zone de pH qui offre une bonne séparation du cuivre et du zinc ;
- la détermination des isothermes d'équilibre et des diagrammes de McCabe Thiele d'extraction et strippage du métal à extraire.

8.1. Influence du pH sur l'extraction par solvant des métaux

L'influence du pH entre 0,5 et 3,5 sur l'extraction du cuivre, du zinc et du fer a été investiguée dans une première série d'essais. Les tests ont été effectués en batch en mélangeant par agitation 200 ml de la phase organique (PO) et 200 ml de la phase aqueuse PA (PO/PA = 1) pendant 5 minutes, temps suffisant pour atteindre l'équilibre. Le pH était maintenu constant par ajout de NaOH 10N. La phase aqueuse est une solution Cu-Zn-Fe obtenue en mélangeant les lixiviats des essais antérieurs quels que soient les conditions opératoires et le type de bactérie. Cette solution a donné la composition chimique suivante : 3,03 g/l de cuivre ; 10 g/l de zinc et 5 g/l de fer presque totalement sous forme de fer ferrique. Les résultats des extractions sont représentés sur les figures 89 et 90.

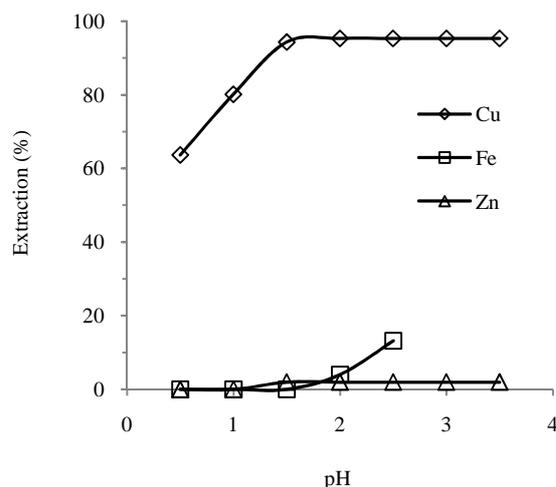


Figure 89 - Influence du pH sur l'extraction des métaux par le LIX 984N (15% en volume dans le kérosène, PLS : 3,03 g/l Cu, 10 g/l Zn et 5 g/l Fe³⁺)

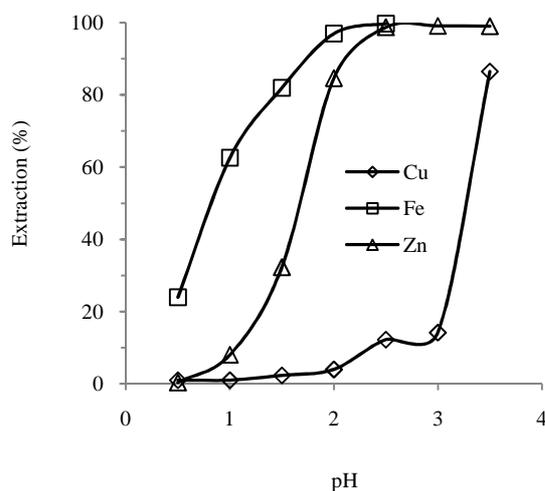


Figure 90 - Influence du pH sur l'extraction des métaux par le D2EHPA (30% D2EHPA v/v dans le kérosène, PLS : 3,03 g/l Cu, 10 g/l Zn et 5 g/l Fe³⁺)

Ces résultats montrent que le pH a une influence sur l'extraction des métaux. En effet, les réactions d'extraction sont des équilibres chimiques qui s'établissent entre les deux phases et qui dépendent du pH (voir équations 4.34 et 4.35). Les isothermes pour le LIX 984N indiquent que l'ordre de séparation est le suivant : cuivre > fer (III) > zinc. Le cuivre s'extrait avec un rendement de 95 % dans l'intervalle de pH 1,5 à 3,5 alors que le zinc n'est presque pas extrait. L'extraction du Fe³⁺ commence à pH 2 (extraction = 4 %). Aux pH supérieurs à 2,5, la précipitation du fer est observée. Le cuivre peut donc être extrait sélectivement aux pH entre 1,5 et 2, ce qui correspond aux pH des solutions de biolixiviation. Ces solutions pourront donc être alimentées à la section d'extraction de cuivre sans modification de pH.

Les isothermes pour le D2EHPA montrent que l'ordre de séparation est le suivant : fer (III) > zinc > cuivre. Il y a une bonne extraction du zinc à des pH supérieurs à 2,5 mais sa séparation n'est pas sélective si la solution contient du fer ferrique, ni à des pH égaux ou supérieurs à 3,5 si la solution contient du cuivre. Pour extraire sélectivement le zinc, il faut donc éliminer au préalable le fer ferrique par précipitation de l'hydroxyde.

Cela nous conduit à retenir le schéma de traitement suivant :

- l'extraction du cuivre par le LIX 984N à des pH de 1,5 à 2 ;
- suivi de la précipitation du fer ferrique du raffinat cuivre à un pH égal à 3 ;
- puis l'extraction du zinc par le D2EHPA à des pH de 2,5 à 3.

8.2. Extraction du cuivre avec le LIX 984N

8.2.1. Isotherme d'équilibre de l'extraction du cuivre

L'isotherme d'équilibre de l'extraction du cuivre par le LIX 984N a été déterminée en réalisant des extractions en batch à différents rapports PO/PA de 5/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3. La solution de biolixiviation à pH environ 1,8 est mélangée avec la phase organique par agitation jusqu'à atteindre l'équilibre lorsque le pH de la phase aqueuse ne varie plus, soit après 4 minutes maximum. La phase organique était constituée d'une solution à 15 % en volume de LIX984N dissout dans le kérosène utilisé comme diluant. L'analyse chimique de la solution PLS1 utilisée est donnée dans le tableau 86. Toutes les conditions opératoires sont reprises dans le tableau 87.

Les résultats des essais sont repris dans le tableau 88 qui indiquent les concentrations dans le raffinat.

Tableau 86 - Analyse de la solution PLS1 utilisée pour les tests d'extraction du cuivre

	Cu (mg/l)	Fe _{total} (mg/l)	Zn (mg/l)	Mn (mg/l)	Cd (mg/l)	Pb (mg/l)
Composition PLS1	3 200	4 600	6 000	105	0,96	1,50

Tableau 87 - Conditions opératoires lors de l'extraction en batch du cuivre par le LIX 984N (Agitation : 800 tr/min)

N° essai	pH	Volume PO	Volume PA	Rapport	pH
	initial	(ml)	(ml)	PO/PA	final
1	1,85	100	20	5/1	1,45
2	1,85	100	50	2/1	1,45
3	1,85	100	100	1/1	1,50
4	1,85	40	80	1/2	1,55
5	1,85	40	120	1/3	1,60

Tableau 88 - Concentration des métaux dans le raffinat après extraction du cuivre par le LIX 984N

PO/PA	Cu	Fe	Zn	Mn	Cd	Pb
	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
5/1	16	4 400	5 800	100	0,88	1,40
2/1	18	4 400	5 850	100	0,88	1,50
1/1	65	4 400	5 700	100	0,87	1,50
1/2	435	4 400	5 700	100	0,88	1,40
1/3	1 100	4 400	5 800	100	0,87	1,40

La sélectivité d'extraction d'un métal M_1 par rapport à un autre M_2 est appréciée par le facteur de séparation $S_{M1/M2}$ défini par :

$$S_{M1/M2} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad (8.1)$$

Avec
$$D_M^{n+} = \frac{[M^{n+}]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} \quad (8.2)$$

D_M^{n+} est le coefficient de distribution du métal entre la phase organique et la phase aqueuse. Ce facteur est très peu utilisé dans l'industrie car sa valeur dépend des conditions opératoires (pH, température, concentration de l'extractant, rapport de phase, etc.). Par contre, le facteur de séparation est très utilisé industriellement pour apprécier la sélectivité des métaux dans les séparations bien que sa valeur dépende aussi des conditions opératoires.

Les coefficients de distribution et les facteurs de séparation déterminés par calculs à partir des concentrations du raffinat sont donnés aux tableaux 89 et 90. Ils confirment la sélectivité du

LIX 984N pour l'extraction du cuivre par rapport aux autres métaux. Les facteurs de séparation Cu/Zn et Cu/Fe sont supérieurs à 900 pour des rapports PO/PA entre 1 et 5.

Tableau 89 - Coefficients de distribution des métaux entre les phases organique et aqueuse après extraction du cuivre par le LIX 984N

PO/PA	D _{cu}	D _{Fe}	D _{Zn}	D _{Mn}	D _{Cd}	D _{Pb}
5/1	40,96	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
2/1	88,69	0,02	0,01	0,03	0,05	0,00
1/1	48,23	0,05	0,05	0,05	0,10	0,00
1/2	12,22	0,09	0,11	0,10	0,18	0,14
1/3	5,73	0,14	0,10	0,15	0,31	0,21

Tableau 90 - Facteurs de séparation du cuivre avec les autres métaux après son extraction par le LIX 984N

PO/PA	S _{Cu/Fe}	S _{Cu/Zn}	S _{Cu/Mn}	S _{Cu/Cd}	S _{Cu/Pb}
5/1	4 505	5 939	4 096	2 253	2 867
2/1	3 902	6 918	3 547	1 951	∞
1/1	1 061	916	965	466	∞
1/2	134	116	122	67	88
1/3	42	55	38	18	27

Les résultats du tableau 88 indiquent que le rapport PO/PA = 1 est un optimum qui permet une extraction du cuivre avec un rendement de 98 % et l'obtention d'un raffinat avec moins de 100 ppm de cuivre. La co-extraction du zinc est de 5 % (300 mg/l de zinc) et celle du fer 4,3 % (200 mg/l de fer). Nous avons retenu le rapport PO/PA = 1 pour déterminer les autres conditions opératoires.

Les valeurs des concentrations résiduelles du cuivre dans le raffinat (tableau 88) ont permis de calculer les concentrations en cuivre dans la phase organique et de tracer l'isotherme d'équilibre (figure 91). A partir de ce diagramme d'équilibre et de la droite de travail déterminée pour une extraction avec un rapport PO/PA = 1, le diagramme en escalier de MacCabe Thiele a été construit. Les détails sur la construction de ce diagramme sont repris au chapitre 4. Bien entendu, la concentration en cuivre de la phase organique retour de l'étape de strippage, Y_A qui nous a permis de tracer la droite de travail a été déterminée par les tests de strippage avec une solution à 150 g/l de H₂SO₄ et 33 g/l de cuivre. Le diagramme de MacCabe Thiele indique qu'en pratique l'extraction du cuivre d'une solution à 3,2 g/l de

cuivre peut être menée en deux stades et atteindre un rendement de $\frac{3,2-0,07}{3,2}$ soit 98 % avec une concentration de cuivre résiduel de 100 mg/l dans le raffinat. Selon ce diagramme, on extrait 84 % du cuivre de PLS1 au premier stade.

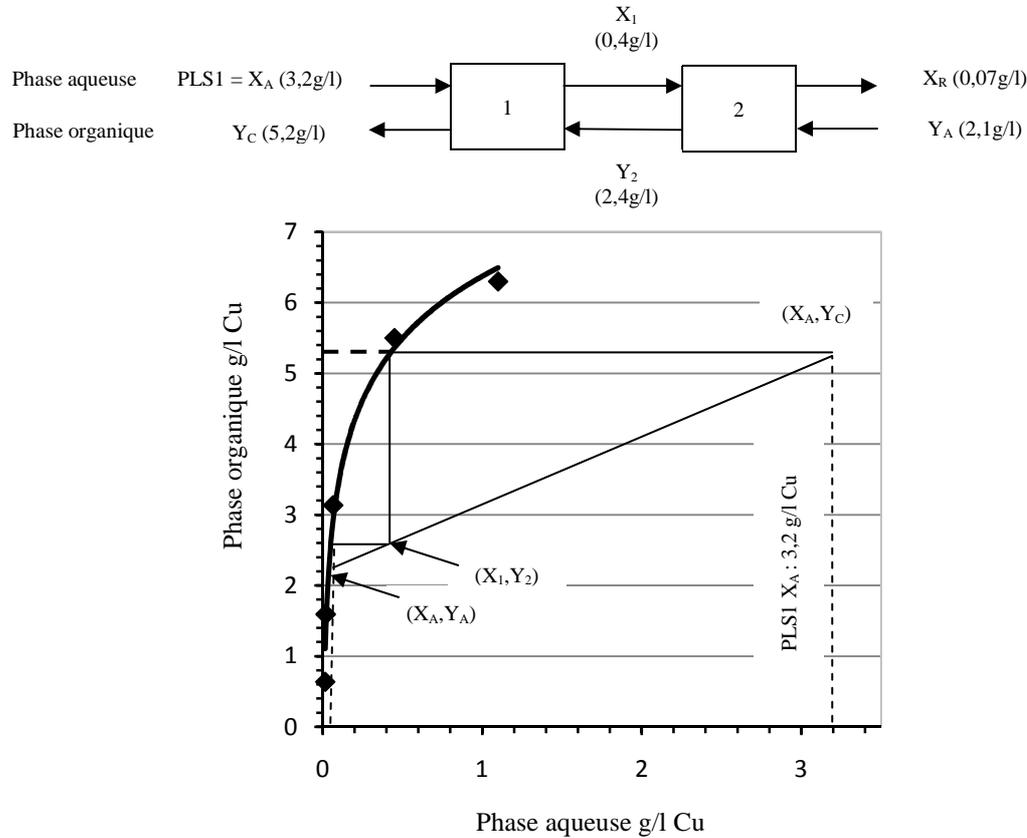


Figure 91 - Diagramme de McCabe Thiele pour l'extraction du cuivre par le LIX 984N

8.2.2. Isotherme d'équilibre du strippage du cuivre

L'isotherme d'équilibre du strippage du cuivre a été déterminée avec une PO après l'extraction dans un rapport PO/PA = 1 et une PA à 150 g/l de H_2SO_4 , composition d'un électrolyte retour cellules d'électrowinning. Les rapports PO/PA retenue pour ces essais sont 1/1, 2/1, 3/1, 4/1. Le mélange a été maintenu agité pendant 5 minutes, temps suffisant pour atteindre l'équilibre.

L'isotherme d'équilibre obtenue ainsi que le diagramme de McCabe-Thiele sont représentés à la figure 92. Dans la pratique industrielle, la droite de travail est choisie de manière à avoir un électrolyte de cuivre très riche (concentration en cuivre supérieure à 45 g/l) qui favorise un bon dépôt métallique à la cathode et une bonne densité de courant. Pour cela, le rapport

PO/PA doit être plus grand mais limité à des valeurs qui permettent la récupération de toute la quantité de cuivre apportée par la phase aqueuse à l'extraction. C'est pour ces raisons que nous avons choisi dans ces essais, une droite de travail avec une concentration résiduelle en cuivre dans la PO de 2,1 g/l plus petit que la moitié de la concentration d'alimentation (5,2 g/l de cuivre).

Le diagramme de McCabe-Thiele indique que le strippage du cuivre peut être mené en une seule étape avec un électrolyte pauvre de 33 g/l de cuivre qui est enrichi à environ 48,7 g/l de cuivre. Avec une alimentation de 5,2 g/l de cuivre dans la phase organique chargée et une sortie de 2,1 g/l recyclée vers l'extraction, le rapport PO/PA au strippage est de 5,06.

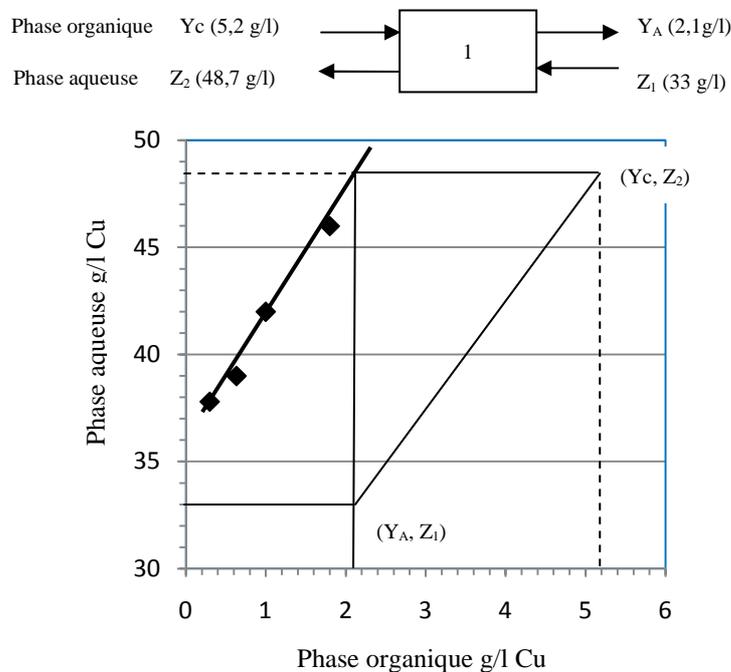


Figure 92 - Diagramme de Mc Cabe Thiele pour le strippage du cuivre

Les diagrammes de McCabe-Thiele pour l'extraction et le strippage du cuivre nous permettent d'établir le circuit de la figure 93 applicable à l'extraction par solvant du cuivre de la solution de biolixiviation primaire (PLS 1). Le temps d'extraction au stade 1 et 2 est le même et égal à 4 minutes et celui de strippage est de 4 minutes. Ce schéma sera vérifié expérimentalement (voir essai d'extraction semi-continue au point 8.2.3).

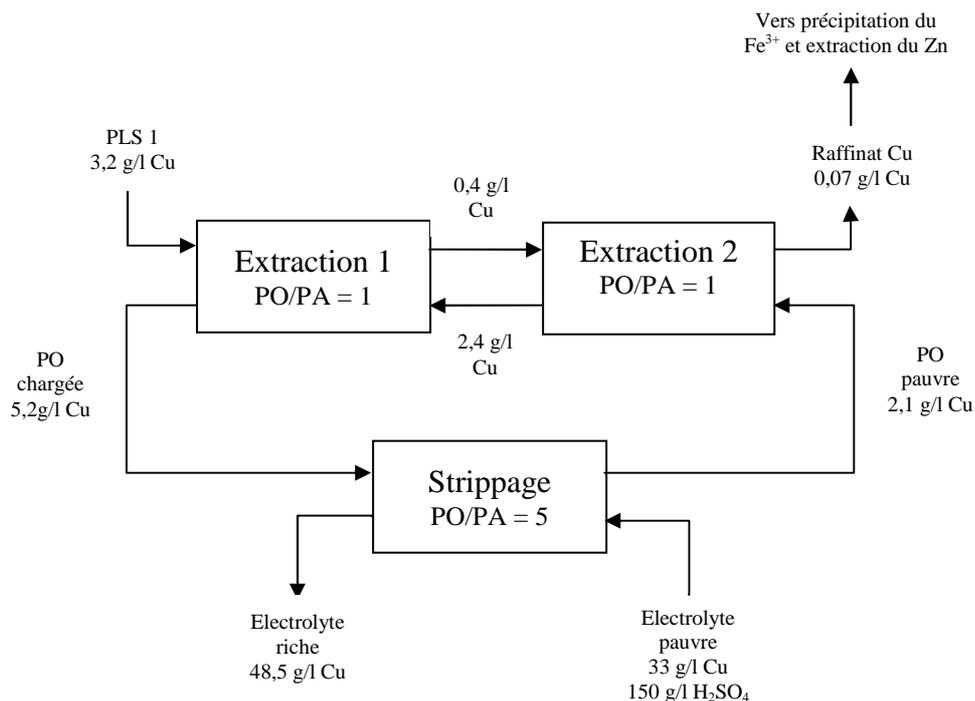


Figure 93 - Schéma général d'extraction et strippage cuivre

8.2.3. Extraction semi-continue du cuivre

L'extraction semi-continue était effectuée dans le but de vérifier la réalisation pratique du schéma général d'extraction (figure 93) établi par le tracé des diagrammes de McCabe-Thiele et aussi de préparer le raffinat qui sera soumis à l'extraction du zinc par le D2EHPA après son déferrage par le NaOH. Comme indiqué au chapitre 5, les extractions semi-continues étaient réalisées dans une unité de laboratoire mixer-settler.

Afin de réaliser ce test semi-continu, deux biolixiviations dans les mêmes conditions que celles de l'essai 19 (pH de départ 1,7, cuve agitée placée dans un bain marie maintenu entre 50 et 55°C, aération constante de la pulpe à l'aide d'air comprimé, densité de pulpe 15 % solides c'est-à-dire un volume de pulpe de 500 ml formé du milieu de culture approprié aux bactéries thermophiles inoculé avec 25 ml de bactéries) ont été effectuées. Le poids du concentré utilisé (préparé avec l'échantillon des tailings de la troisième campagne) pour la préparation des PLS était de 80 g et pour atteindre des concentrations en zinc proches de 7 g/l, il a fallu attendre 16 jours. Les caractéristiques des PLS obtenus sont reprises dans les tableaux 91 et 92. Le PLS1 désigne le lixiviat obtenu au premier essai de biolixiviation.

L'extraction du cuivre s'est faite de manière semi-continue en deux étapes comme décrites au schéma de la figure 94. Le matériel utilisé est décrit au chapitre 5. Le temps de séjour dans le « mixer » était de 4 minutes obtenu par le réglage du débit d'écoulement des différentes phases. Vu les dimensions du premier compartiment (volume = 320 ml) et afin de respecter le rapport PO/PA de 1/1, ce débit était de 2,4 l/h pour chaque phase. La PO utilisée pour cet essai était la PO de retour du stripping effectué en batch (figure 93). Les analyses des phases aqueuses recueillies après extraction sont reprises dans les tableaux 91 et 92.

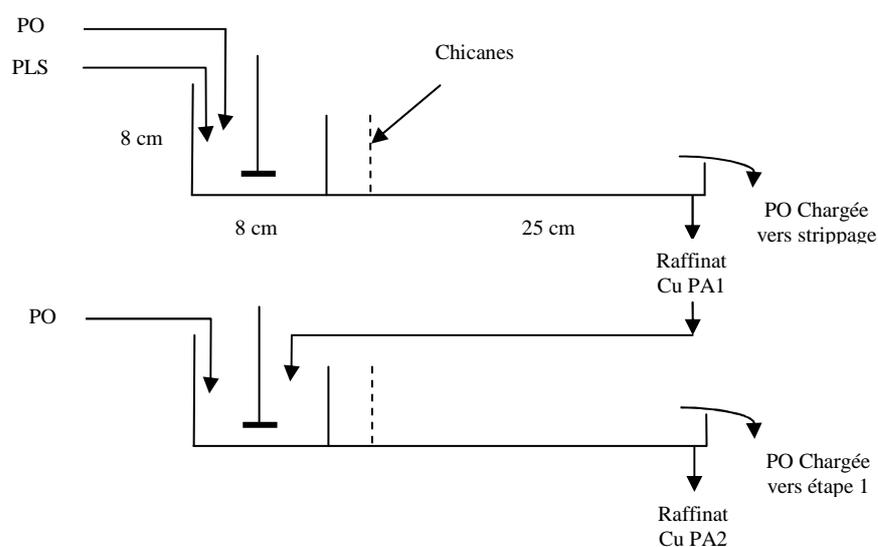


Figure 94 - Circuit en deux étapes utilisé lors des extractions semi-continues du cuivre

Tableau 91 – Caractéristiques de PLS1 et des raffinats pour le premier test d'extraction semi-continue

	PLS 1 (mg/l)	Raffinat Cu PA1 (mg/l)	Raffinat Cu PA2 (mg/l)	Rendement extraction PA1 (%)	Rendement extraction PA2 (%)
pH	1,83*	1,42*	1,3*		
Cu	2 880	38	8	98,7	99,7
Zn	6 930	6 875	6 875	0,8	0,8
Fe	2 370	2 350	2 346	0,8	1,0
Pb	5	5	5	0	0
Cd	57	57	55	0	3,5
Mn	91	91	90	0	1,1

*sans unité

Tableau 92 - Caractéristiques de PLS2 et des raffinats pour le second test d'extraction semi-continue

	PLS 2 (mg/l)	Raffinat Cu PA1 (mg/l)	Raffinat Cu PA2 (mg/l)	Rendement extraction PA1 (%)	Rendement extraction PA2 (%)
pH	1,89*	1,38*	1,34*		
Cu	3 125	21	4	99,3	99,9
Zn	7 212	7 075	7 100	1,9	1,6
Fe	2 820	2 775	2 790	1,6	1,1
Pb	2	-	-	-	-
Cd	55	54	55	1,8	0,0
Mn	120	115	119	4,2	0,8

*sans unité

Les résultats de ces tableaux confirment ce qui a été dit lors des extractions précédentes sur la sélectivité du LIX984N pour l'extraction du cuivre par rapport aux autres métaux. Les deux essais d'extraction semi-continue donnent des résultats très voisins. Le cuivre est extrait avec un rendement de plus de 99,7 %. Ces résultats sont meilleurs que ceux des essais en batch (tableau 93).

Tableau 93 : Concentration en cuivre des raffinats et rendement d'extraction du cuivre pour les essais en batch et semi-continus

	Essais batch	Essais semi-continus			
		Essai 1		Essai 2	
		Étape 1	Étape 2	Étape 1	Étape 2
[Cu] raffinat (mg/l)	65	38	8	21	4
Rend. Extr. Cu (%)	98,0	98,7	99,7	99,3	99,9
Rend Zn (%)	5,0	0,8	0,8	1,9	1,6
Rend Fe (%)	4,3	0,8	1,0	1,6	1,1

Lors de l'extraction du cuivre par le LIX984N, le pH de la phase aqueuse qui est autour de 1,8-1,9 au début diminue sensiblement jusqu'à des valeurs de 1,3. Cette diminution qui est liée à l'introduction des protons H^+ échangés lors de l'extraction ne gêne pas l'opération visée puisqu'à un pH de 1,3, l'extraction du cuivre reste dans les limites de l'inversion de l'équilibre pour que le strippage commence (voir le comportement du cuivre à différents pH à la figure 89).

8.2.4. Conclusions

Le pH de 1,7 à 1,8 des PLS de la biolixiviation des sulfures des tailings est favorable pour l'extraction sélective du cuivre par le LIX 984N. Cette extraction réalisée en premier avant celle de zinc élimine de la solution aqueuse plus de 99 % de cuivre et la concentration résiduelle dans le raffinat est inférieure à 50 ppm de cuivre. Nos expérimentations réalisées avec des PLS qui contiennent 3 à 3,2 g/l de cuivre indiquent que cette extraction peut être réalisée en deux étapes de 4 minutes chacune et le strippage de la phase organique chargée peut être réalisé avec une solution contenant 33 g/l de cuivre et 150 g/l d' H_2SO_4 en une seule étape de 4 minutes. Cette dernière opération conduit si le rapport PO/PA est fixé à 5 à l'obtention d'un électrolyte riche en cuivre (48,5 g/l de cuivre) acceptable à l'électrolyse.

8.3. Extraction du zinc avec le D2EHPA

8.3.1. Précipitation du fer ferrique du raffinat cuivre

La précipitation du fer ferrique des raffinats cuivre a été réalisée pour deux raisons majeures :

- éliminer les ions Fe^{3+} qui s'extraient facilement avec le D2EHPA même à des pH voisins de 1 où le zinc ne s'extrait pas encore (voir figure 90) ;
- éviter de travailler lors de l'extraction du zinc dans un milieu où il se forme des particules solides (précipitation du Fe^{3+} suite à l'augmentation du pH).

L'élimination du fer ferrique s'est faite par ajout progressive d'une solution de NaOH 10N à l'aide d'une burette en maintenant le pH autour de 3. Le mode opératoire utilisée est décrit au chapitre 5. A la fin de l'opération, nous avons noté la consommation de NaOH nécessaire à l'augmentation du pH et à la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Les caractéristiques des raffinats après précipitation et filtration sont reprises dans le tableau 94.

La consommation de NaOH est de 12 ml de NaOH 10N pour le raffinat de l'extraction 1 soit 4,8 g de NaOH par litre de solution, et de 10,8 ml pour le deuxième raffinat soit 5,2 g de NaOH par litre de solution.

Tableau 94 – Caractéristiques des raffinats de l'extraction du cuivre après précipitation des ions Fe³⁺

	pH	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Pb (mg/l)	Cd (mg/l)	Mn (mg/l)	Consommation ml NaOH 10N	Consommation NaOH (g)
Raffinat 1 avant précipitation	1,3	8	6 875	2 346	5	55	90	-	
Raffinat 1 après précipitation	3,4	6,4	6 568	725	-	51	85	12	4,8
Raffinat 2 avant précipitation	1,3	4	7 100	2 790	-	55	119	-	
Raffinat 2 après précipitation	3,5	2,5	6 750	647	-	53	110	13	5,2

Suivant la réaction de précipitation ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}^+$), le rapport stœchiométrique est de 2,15 g de NaOH pour 1 g de Fe³⁺ précipité. A la première précipitation 1,62 g de Fe³⁺ ont été précipités dans 1 litre de solution soit l'équivalent de 3,48 g de NaOH consommée. La même estimation à la deuxième précipitation montre que 2,14 g de Fe³⁺ ont été précipités soit l'équivalent de 4,60 g de NaOH consommée. Les quantités de NaOH ajoutées sont supérieures, ce qui est dû à la neutralisation de l'acidité libre pour obtenir le pH nécessaire à la précipitation.

On constate que la précipitation du fer ferrique s'accompagne d'une coprécipitation du zinc d'environ 4,5 % (300 à 350 ppm).

8.3.2. Isotherme d'équilibre pour l'extraction du zinc

Pour déterminer les conditions d'extraction du zinc avec le D2EHPA, nous avons effectué une première série des tests d'extraction sur le raffinat 1 de l'extraction du cuivre après précipitation d'ions ferriques (voir tableau 94). Ces tests ont été menés en batch avec différents rapports PO/PA de 5/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/5 en laissant le pH évoluer naturellement. La phase organique était constituée d'une solution à 30 % de D2EHPA dissout dans l'ESCAID100*. La solution à un pH d'environ 3,4 est mélangée avec la phase organique pendant environ 5 minutes. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 95. Les résultats obtenus, tableau 96, ont indiqué que les équilibres d'extraction s'établissaient à des pH inférieurs à 1,5 avec des rendements d'extraction du zinc bas (voir figure 90).

*L'ESCAID 100 comparé au kérosène un diluant qui a de très bonnes propriétés (moins inflammable, séparation facile des phases) mais le kérosène est plus préféré pour son prix moins cher.

Tableau 95 - Conditions opératoires de l'extraction 1 du zinc par le D2EHPA (Agitation : 800 tr/min)

N° essai	pH initial	Volume PO (ml)	Volume PA (ml)	Rapport PO/PA	pH final
1	3,4	100	20	5/1	0,1
2	3,4	100	50	2/1	1,1
3	3,4	100	100	1/1	1,2
4	3,4	50	100	1/2	1,3
5	3,4	20	100	1/5	1,4

Tableau 96 – Caractéristiques chimiques des raffinats de la première série des tests d'extraction du zinc par le D2EHPA (Agitation : 800 tr/min)

N° essai	Rapport PO/PA	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Pb (mg/l)	Cd (mg/l)	Mn (mg/l)	Extraction Zn (%)
PA initiale	-	6,4	6 568	725	-	51	85	-
1	5/1	4,6	888	368	-	38	55	86,5
2	2/1	4,3	1 392	460	-	48	73	78,8
3	1/1	2,9	1 848	505	-	50	80	71,9
4	1/2	1,5	2 304	558	-	50	79	64,9
5	1/5	1,1	3 144	625	-	50	84	52,1

Le rendement le plus élevé était de 86,5 % obtenu avec un rapport PO/PA de 5/1. Il est normal d'observer de faibles rendements d'extraction puisque nous avons constaté lors de l'étude de l'influence du pH sur l'extraction des métaux par le D2EHPA (voir point 8.1) qu'un pH de 2,5 était le minimal permettant une extraction en phase organique de plus de 99 % du zinc (figure 90). A des pH inférieurs à 2, l'équilibre s'établit à un rendement d'extraction du zinc beaucoup plus faible.

Dans les conditions pratiques, il faut se mettre dans les conditions qui offrent des rendements les plus élevés possibles. Pour se rapprocher des conditions de bonne extraction du zinc, nous avons opté dans la suite de nos essais de réaliser les extractions en maintenant le pH du milieu à une valeur minimale de 2,5 par ajout de NaOH.

L'isotherme d'équilibre de l'extraction du zinc par le D2EHPA a été déterminée à une deuxième série des tests avec différents rapports PO/PA de 5/1, 3/1, 2/1, 1/1, 1/3, 1/4. Ces essais ont été effectués sur le raffinat de l'extraction 2 après précipitation de fer ferrique dont les caractéristiques sont données au tableau 94. La phase organique utilisée ainsi que les

conditions d'extraction étaient similaires à celles des premiers tests sauf qu'ici le pH du milieu était maintenu à une valeur minimale de 2,5 par ajout de NaOH 10N. Toutes ces conditions opératoires sont résumées au tableau 97.

Tableau 97 - Conditions opératoires de l'extraction 2 du zinc par le D2EHPA (Agitation : 800 tr/min)

N° essai	pH	Volume PO (ml)	Volume PA (ml)	Rapport PO/PA	pH	Consommation NaOH 10N (ml)
	initial				final	
1	3,5	100	20	5/1	2,6	1,6
2	3,5	60	20	3/1	2,6	1,2
3	3,5	60	30	2/1	2,5	1,3
4	3,5	50	50	1/1	2,7	1,4
5	3,5	20	60	1/3	2,6	1,2
6	3,5	20	80	1/4	2,6	1,2

Les concentrations obtenues du raffinat zinc ainsi que les coefficients de distributions et les facteurs de séparation sont donnés aux tableaux 98 à 100.

Tableau 98 – Caractéristiques chimiques du raffinat de seconde série des tests d'extraction du zinc par le D2EHPA (Agitation : 800 tr/min)

N° essai	Rapport	Cu	Zn	Fe	Cd	Mn	Extraction
	PO/PA	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	Zn (%)
PA initiale	-	2,5	6 750	647	53	110	-
1	5/1	0,0	3,5	5	0,5	2,5	99,9
2	3/1	0,0	4,5	7,5	0,5	4,2	99,9
3	2/1	0,0	7,5	50	3,5	5,5	99,9
4	1/1	0,0	12,5	147	11,5	15	99,8
5	1/3	0,0	129	470	48	91	98,1
6	1/4	0,0	1 025	538	51	105	84,8

Tableau 99 - Coefficients de distribution des métaux entre les phases organique et aqueuse après extraction du zinc par le D2EHPA

PO/PA	D _{Fe}	D _{Zn}	D _{Mn}	D _{Cd}
5,00	25,68	385,51	8,60	21,00
3	28,42	499,67	8,40	35,00
2	5,97	449,50	9,50	7,07
1	3,40	539,00	6,33	3,61
1/3	1,13	153,98	0,63	0,31
1/4	0,81	42,55	0,19	0,16

Tableau 100 - Facteurs de séparation du zinc avec les autres métaux après son extraction par le D2EHPA

PO/PA	S _{Zn/Fe}	S _{Zn/Mn}	S _{Zn/Cd}
5,00	15,0	44,8	18,4
3	17,6	59,5	14,3
2	75,3	47,3	63,6
1	158,5	85,1	149,4
1/3	136,3	245,8	492,7
1/4	52,5	223,4	271,3

Les résultats de ces extractions nous indiquent que le D2EHPA extrait très bien le zinc de la phase aqueuse utilisée. On peut le voir par les coefficients de distribution du zinc entre les deux phases qui est 5 à 10 fois ceux obtenus dans le cas de l'extraction du cuivre avec le LIX984N avec les mêmes rapports de phases. A des rapports PO/PA supérieurs ou égaux à 1/1, la concentration résiduelle en zinc est de moins de 10 mg/l et les rendements d'extraction égaux ou supérieurs à 99,8 %.

L'extraction du zinc est donc très bonne mais la co-extraction d'impuretés est également importante. Ceci montre que le D2EHPA est moins sélectif vis-à-vis du zinc comparé au LIX984N utilisé dans le cas de l'extraction du cuivre. On remarquera qu'en comparant les coefficients de distributions et les facteurs de séparation déterminés par calculs à partir des concentrations du raffinat avec ceux déterminés dans le cas de l'extraction du cuivre que les coefficients de distribution de fer, manganèse et cadmium sont élevés. Les facteurs de

séparation sont faibles et l'extraction du zinc nécessite donc un raffinat pauvre en impuretés. Le cuivre a été éliminé presque totalement à l'extraction avec le LIX984N mais le fer, dont la précipitation par la soude a été incomplète, est extrait en grande partie avec le zinc. Vu sa concentration résiduelle après précipitation, le fer reste l'impureté la plus gênante qu'il faudra toujours contrôler.

L'extraction du zinc reste très bonne à un rapport de phase de 1/1 et pour avoir une phase organique chargée avec une concentration en zinc élevée, ce rapport peut être retenu comme l'optimum. Les valeurs des concentrations résiduelles du zinc dans les raffinats (tableau 98) ont permis après calculs des concentrations du zinc dans la phase organique de tracer l'isotherme d'équilibre (figure 95) et le diagramme de McCabe-Thiele. Ce diagramme indique que l'extraction du zinc peut être menée en une seule étape avec un rapport de phase de 1/1 et atteindre un rendement supérieur à 99,5 % avec une concentration résiduelle en zinc de 10 à 15 mg/l dans le raffinat.

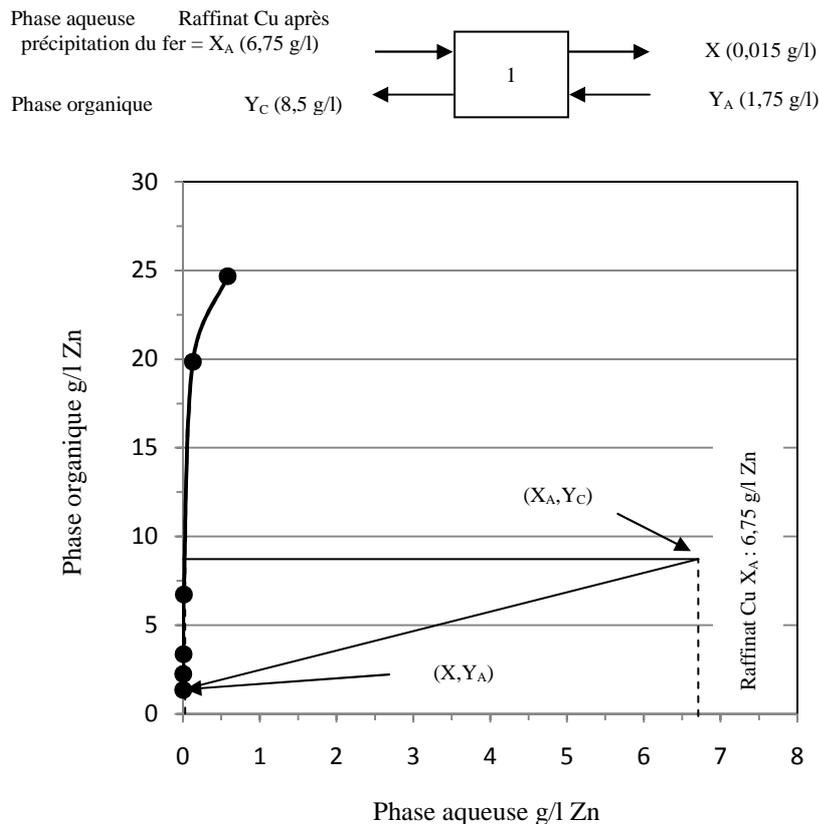


Figure 95 - Diagramme de McCabe Thiele pour l'extraction du zinc par le D2EHPA

8.3.3. Isotherme d'équilibre du strippage du zinc

L'isotherme d'équilibre du strippage du zinc a été déterminée en mélangeant la phase organique chargée en zinc obtenue à l'extraction avec le D2EHPA avec un rapport PO/PA de 1/1 avec une solution acide (150 g/l H_2SO_4 et 60 g/l Zn). Les rapports PO/PA retenue pour ces essais sont 1/1, 2/1, 3/1. Le mélange a été maintenu agité pendant 5 minutes, temps suffisant pour atteindre l'équilibre. L'isotherme d'équilibre obtenue ainsi que le diagramme de McCabe Thiele sont représentés à la figure 96. Le diagramme de MacCabe-Thiele indique que le strippage du zinc peut être mené en une seule étape avec un électrolyte pauvre de 60 g/l de zinc et obtenir un électrolyte d'environ 85,5 g/l de zinc. Avec une alimentation de 8,5 g/l de zinc dans la phase organique chargée et une sortie de 1,75 g/l recyclée vers l'extraction, le rapport PO/PA au strippage est de 3.

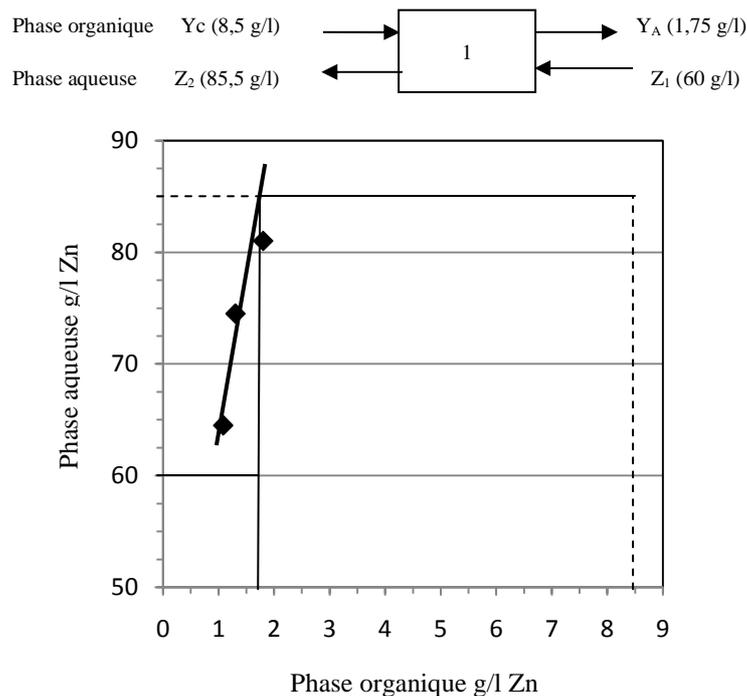


Figure 96 - Diagramme de Mc Cabe Thiele pour le strippage du zinc

Les diagrammes de McCabe-Thiele pour l'extraction et le strippage du zinc nous permettent d'établir ce circuit applicable à l'extraction par solvant du zinc du raffinat cuivre après déferrage à pH 3,4. Le temps d'extraction est de 5 minutes et celui de strippage est de 5 minutes également.

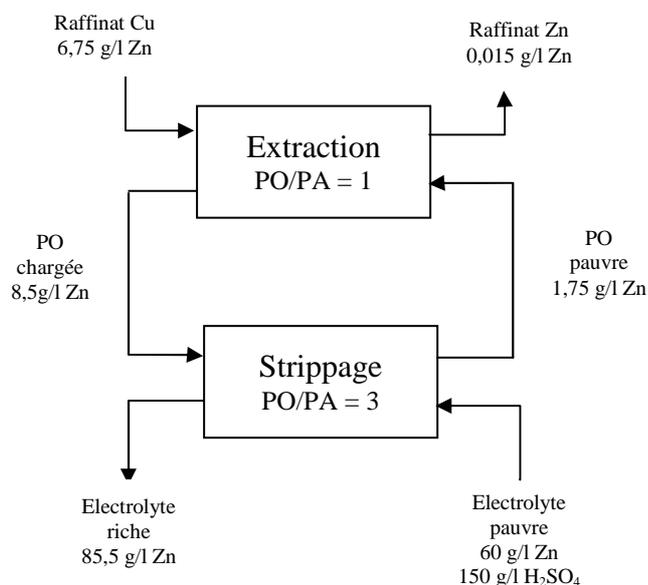


Figure 97 - Schéma général d'extraction et strippage zinc

8.3.4. Conclusions

Le zinc est très bien extrait par le D2EHPA mais pour éviter la co-extraction du Fe^{3+} , il faut essayer de l'éliminer presque complètement. De plus, avec des concentrations de départ de 7,0 à 7,2 g/l en zinc dans la phase aqueuse, l'extraction est moins bonne si on laisse évoluer le pH naturellement. Elle est très bonne lorsqu'on maintient le pH à une valeur minimale de 2,5 par ajout de NaOH. Les expérimentations ont montré que cette extraction peut être réalisée en une seule étape. Le strippage de la phase organique chargée peut être réalisé avec une solution contenant 60 g/l de zinc et 150 g/l d' H_2SO_4 . Il produit un électrolyte à 85,5 g/l de zinc acceptable à l'électrolyse avec un rapport PO/PA de 3.

8.4. Procédé proposé pour le traitement des tailings de Kipushi

8.4.1. Description du procédé de traitement

Sur la base des résultats obtenus dans nos essais de flottation, lixiviation et extraction par solvant, nous proposons le procédé de traitement suivant :

- la reprise, le repulpage, l'hydrocyclonage et le broyage des tailings ;
- la flottation globale de tous les sulfures ;
- la biolixiviation du concentré en deux étapes successives ;
- l'extraction par solvant du cuivre suivie de son électrolyse ;
- la précipitation du fer ferrique du raffinat cuivre ;
- l'extraction par solvant du zinc suivie de son électrolyse.

La reprise des tailings pourra se faire au moyen d'engins miniers qui les disposeront en tas à côté de drains où le repulpage pourra se faire par jet d'eaux à forte pression. La pulpe s'écoule dans le drain et, après passage sur une grille fixe pour retirer par exemple les morceaux de bois, est récupérée dans un bassin d'où elle est pompée vers des décanteurs épaisseurs pour concentrer afin de retirer des pulpes plus denses. L'excédent d'eau du décanteur épaisseur est recyclé à l'abattage hydraulique. Cette technique est utilisée par diverses sociétés comme à TLP (Tailings Leach Plant) de Konkola Copper Mines visitée pendant ces recherches.

La pulpe du décanteur épaisseur sera envoyée dans un hydrocyclone pour séparer les fractions de dimensions supérieures à 75 μm qui sont ensuite envoyées dans un broyeur pour préparer une pulpe qui contient des particules solides dont les caractéristiques granulométriques sont proches de celles choisies lors des tests de flottations globales des sulfures c'est-à-dire $d_{98} = 75 \mu\text{m}$. La figure 98 reprend le flow-sheet qui décrit toutes ces opérations.

La pulpe à DP 30 % solides est conditionnée avant la flottation par ajout d' H_2SO_4 pour nettoyer la surface des grains et CuSO_4 pour activer la flottation du ZnS. La pulpe est ensuite alimentée dans les cellules de flottation avec ajout de chaux pour régler le pH à 10 et de xanthate et de moussant. Le traitement des produits intermédiaires (C2 et CT1) doit être étudié, soit par recyclage dans le circuit de flottation après broyage, soit par lixiviation. Le circuit de flottation est donné à la figure 99.

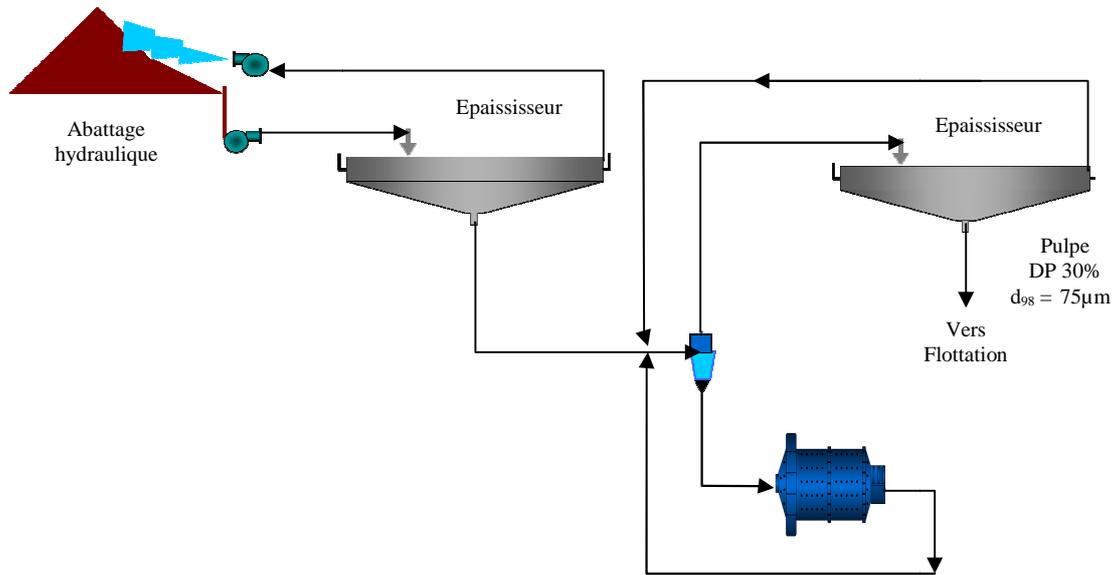


Figure 98 - Circuit de reprise, repulpage, hydrocyclonage et broyage des tailings

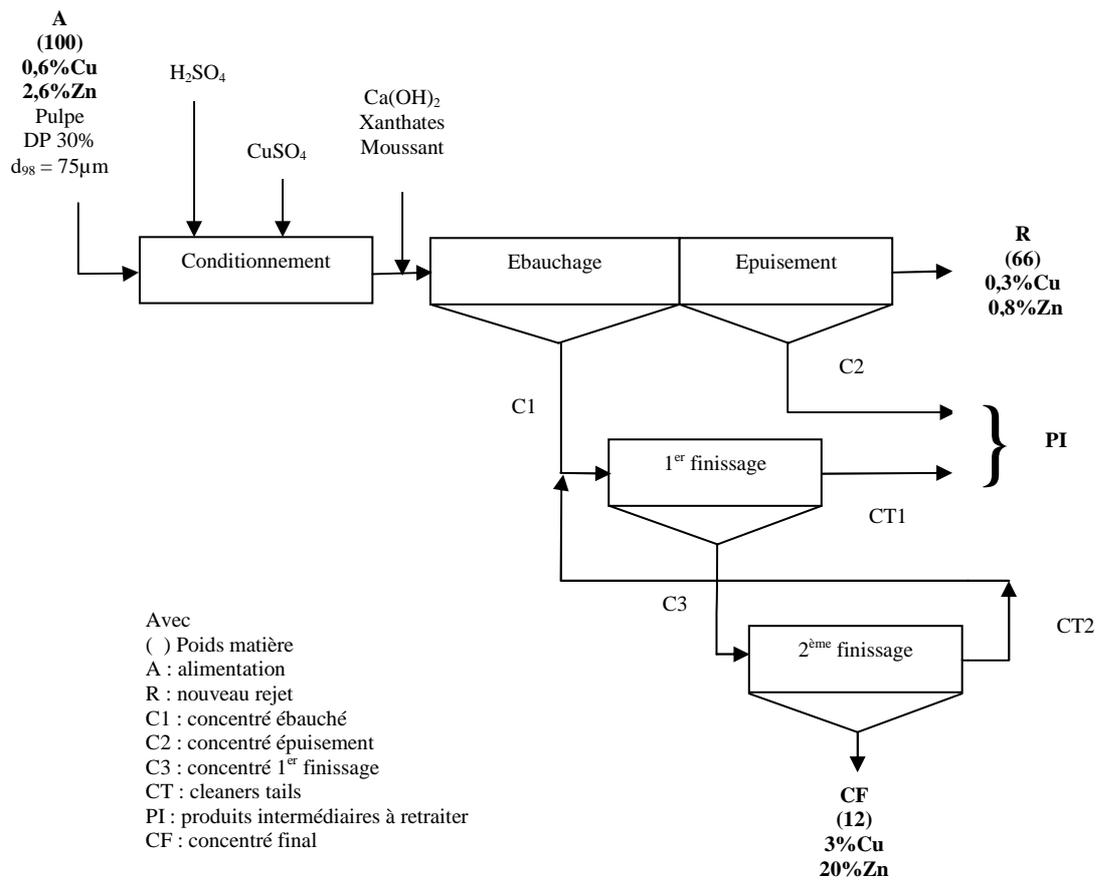


Figure 99 - Circuit de flottation du traitement proposé

Le concentré CF est alors envoyé à la biolixiviation en deux étapes, la première est réalisée dans un réacteur cuve agitée à une densité de pulpe de 15 % solides en présence des bactéries thermophiles modérée (55°C), la seconde est réalisée dans un autre réacteur cuve agitée à une densité de pulpe de 4 % avec des bactéries mésophiles. Entre les deux réacteurs, on sépare le résidu de la première biolixiviation et la solution PLS1 (3 g/l de cuivre et 7g/l de zinc) par décantation et filtration. La solution ferrique riche en bactéries de biolixiviation utilisée à l'étape 2 vient d'un réacteur de bio-oxydation du Fe^{2+} où est alimenté également les précipités d'hydroxydes ferriques du circuit de précipitation du $\text{Fe}(\text{OH})_3$ avant l'extraction par solvant du zinc. La solution PLS2 (0,2 g/l de cuivre et 7 g/l de zinc) est séparée du résidu final par décantation et filtration. Ce dernier qui contient 300-350 ppm d'argent pourra être traité par cyanuration dans un autre circuit qu'il faudra étudier. Le flow-sheet simplifié du circuit de biolixiviation des sulfures du concentré CF est donné à la figure 100. Ce circuit utilise de l'acide frais et les eaux acides recirculées de l'extraction par solvant (raffinat zinc) pour la neutralisation de la gangue et la biolixiviation.

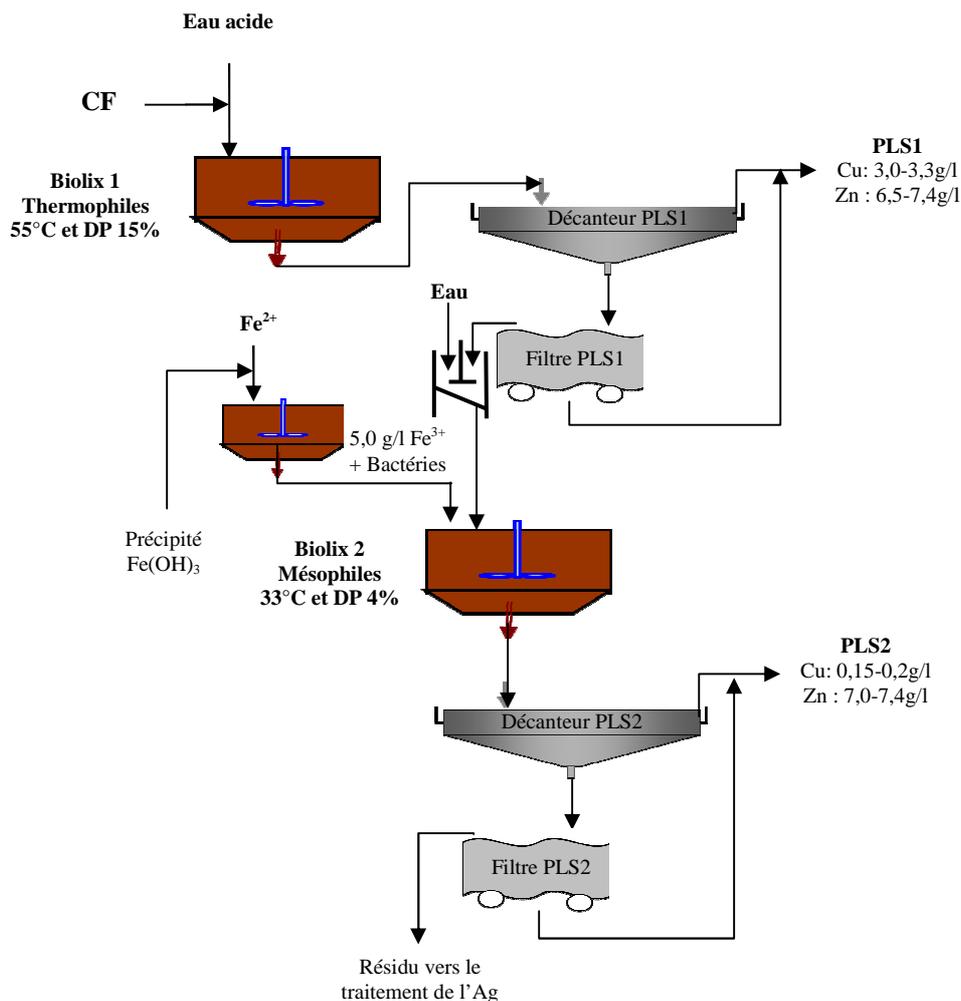


Figure 100 - Circuit de biolixiviation en deux étapes du traitement proposé

Les solutions PLS1 et PLS2 du circuit de la figure 100 seront ensuite alimentées au circuit d'extraction par solvant et electrowinning. Ce circuit comprendra trois étapes de traitement. La première, c'est l'extraction par solvant du cuivre avec le LIX984N suivie d'un strippage ($PO/PA = 5$) de la phase organique par une solution de retour cellules de l'electrowinning (33 g/l de cuivre et 150 g/l d' H_2SO_4). La solution PLS1 plus riche en cuivre sera soumise à une extraction en deux stades avec un rapport PO/PA de 1, par contre la solution PLS2 pauvre en Cu sera alimentée à une autre extraction en une seule étape semblable à la deuxième étape de l'extraction du cuivre de PLS1. Pour avoir un rapport PO/PA de 1 à l'extraction de PLS1, cette extraction devra se faire avec un rapport PO/PA de 1/3,5 qui est le rapport de volume entre le PLS1 et le PLS2 (voir tableau 84). La concentration du cuivre dans la phase organique à l'entrée de l'extraction du cuivre de PLS1 sera légèrement supérieure soit environ 2,8 g/l de cuivre au lieu de 2,1 g/l (voir Y_A sur la figure 91) pour un rendement d'extraction de 98 à 99 %. Ceci modifiera légèrement la pente de la droite de travail mais le diagramme de McCabe Thiele dessiné sur la même figure indiquera toujours deux stades d'extraction du cuivre.

L'étape 2, c'est la précipitation d'ions Fe^{3+} du raffinat cuivre par ajout de NaOH à un pH de 3 à 3,5. Le précipité formé pourra être retourné à la biolixiviation pour apporter des ions ferriques nécessaires à la solubilisation du zinc.

L'étape 3, c'est l'extraction du zinc (en une étape) avec le D2EHPA avec un rapport PO/PA de 1. Le strippage du zinc avec un rapport PO/PA de 3 sera mené avec une solution provenant de l'électrolyse (60 g/l de zinc et 150 g/l d' H_2SO_4). Le flow sheet de ce circuit d'extraction par solvant et electrowinning est donné à la figure 101.

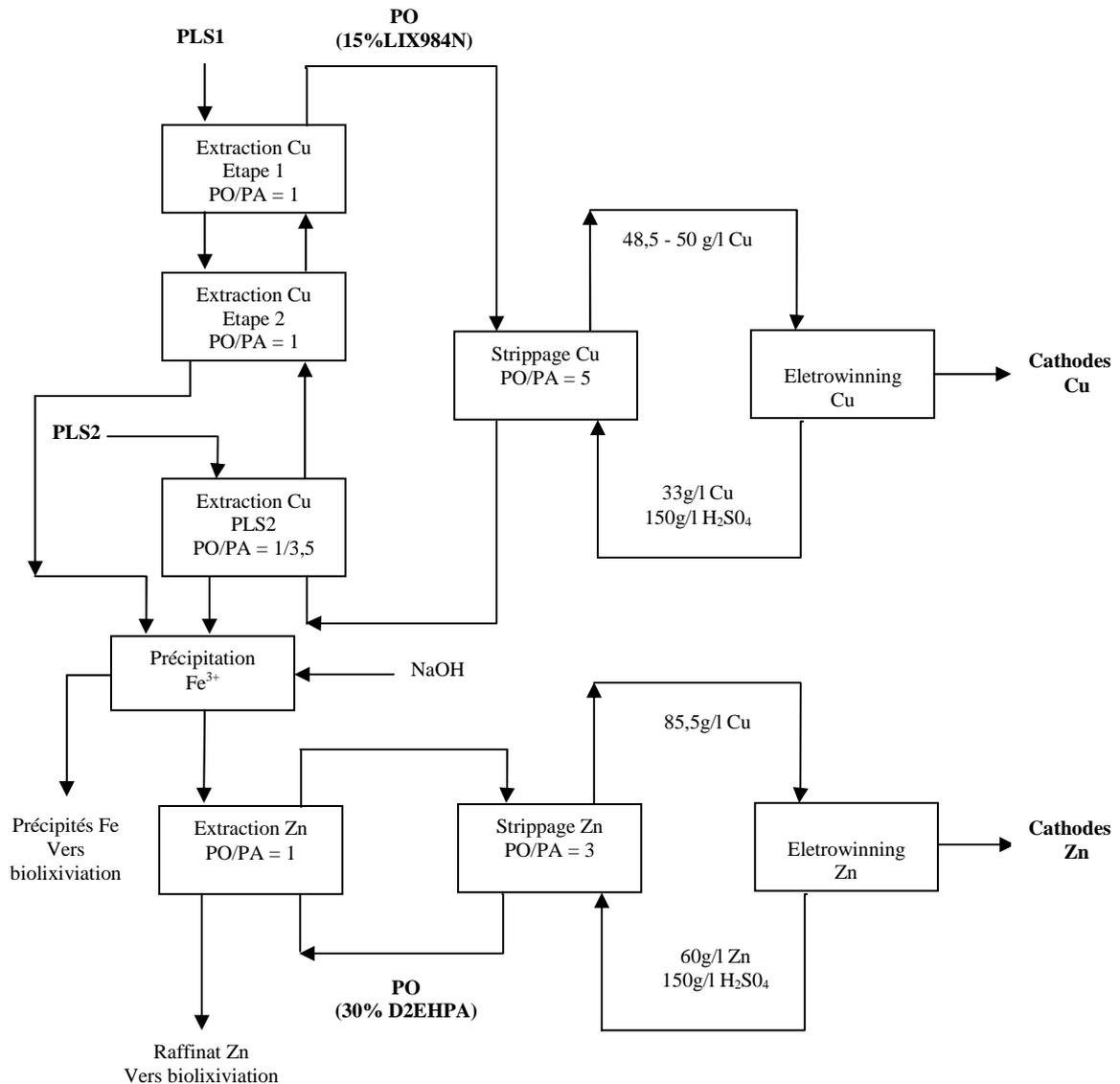


Figure 101 – Circuit d'extraction par solvant et eletrowinning du traitement proposé

8.4.2. Bilans cuivre et zinc et coût de production

Pour évaluer le coût de production, les bilans cuivre et zinc relatifs au circuit de traitement proposé ont été établis. Ces bilans reprennent les différentes répartitions des métaux après chaque opération principale du traitement. Ce sont les récupérations du cuivre et du zinc déterminées lors de nos expérimentations qui nous ont permis de les établir :

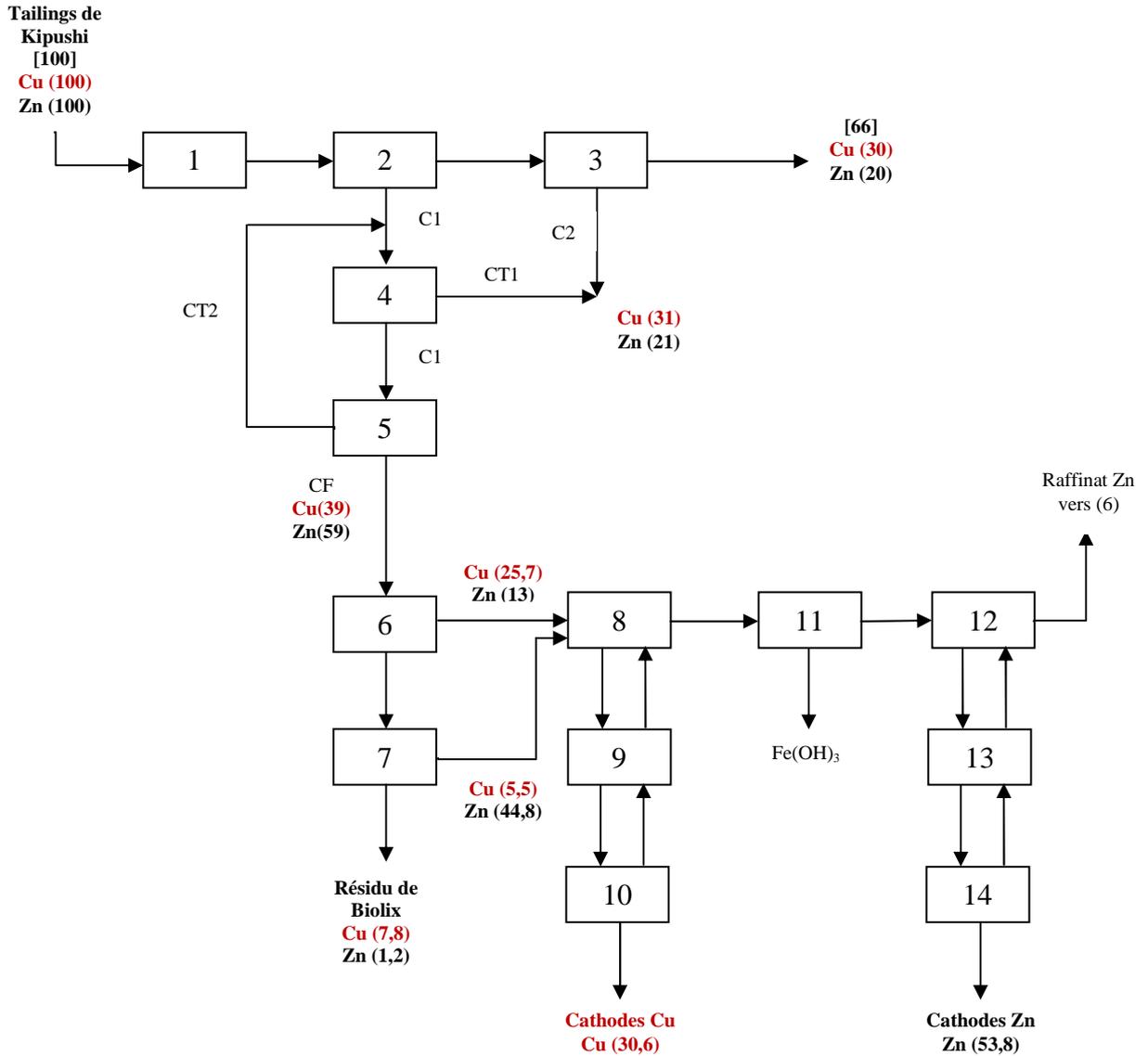
- reprise et repulpage : 100 % ;

- concentration par flottation sans retraiter les produits intermédiaires : 39 % pour le cuivre et 59 % pour le zinc ;
- concentration par flottation et retraitement des produits intermédiaires : 70 % pour le cuivre et 80 % pour le zinc ;
- la biolixiviation en deux étapes successives : 80 % pour le cuivre et 98 % pour le zinc ;
- l'extraction par solvant et l'electrowinning : 98 % pour le cuivre (99 % à l'extraction par solvant et 99 % à l'électrolyse) et 93 % pour le zinc (94 % à l'extraction par solvant et 99 % à l'électrolyse).

En considérant un premier circuit de traitement des tailings sans retraiter les produits intermédiaires de la flottation (figure 99), un premier bilan cuivre et zinc a été établi (figure 102). Ce bilan indique une récupération globale du cuivre de 30,6 % et celle du zinc de 53,8 %. En prenant en compte le retraitement possible des produits intermédiaires, un autre bilan a été établi et il est repris à la figure 103. Les voies de retraitement qui sont envisagées sont indiquées sur la même figure. Ce dernier bilan indique une récupération globale du cuivre de 54,9 % et celle du zinc de 72,9 %. Le coût de production a été déterminé à partir d'une nouvelle estimation de la réserve en cuivre et en zinc établie sur base des teneurs analysées lors de nos différentes campagnes d'échantillonnage des tailings de Kipushi. Le cubage est celui déterminé par les services géologiques de la Gécamines (tableau 2). Cette nouvelle estimation est donnée au tableau 101.

Tableau 101 – Nouvelle estimation de la réserve en cuivre et en zinc dans les tailings à la digue 1 et 2

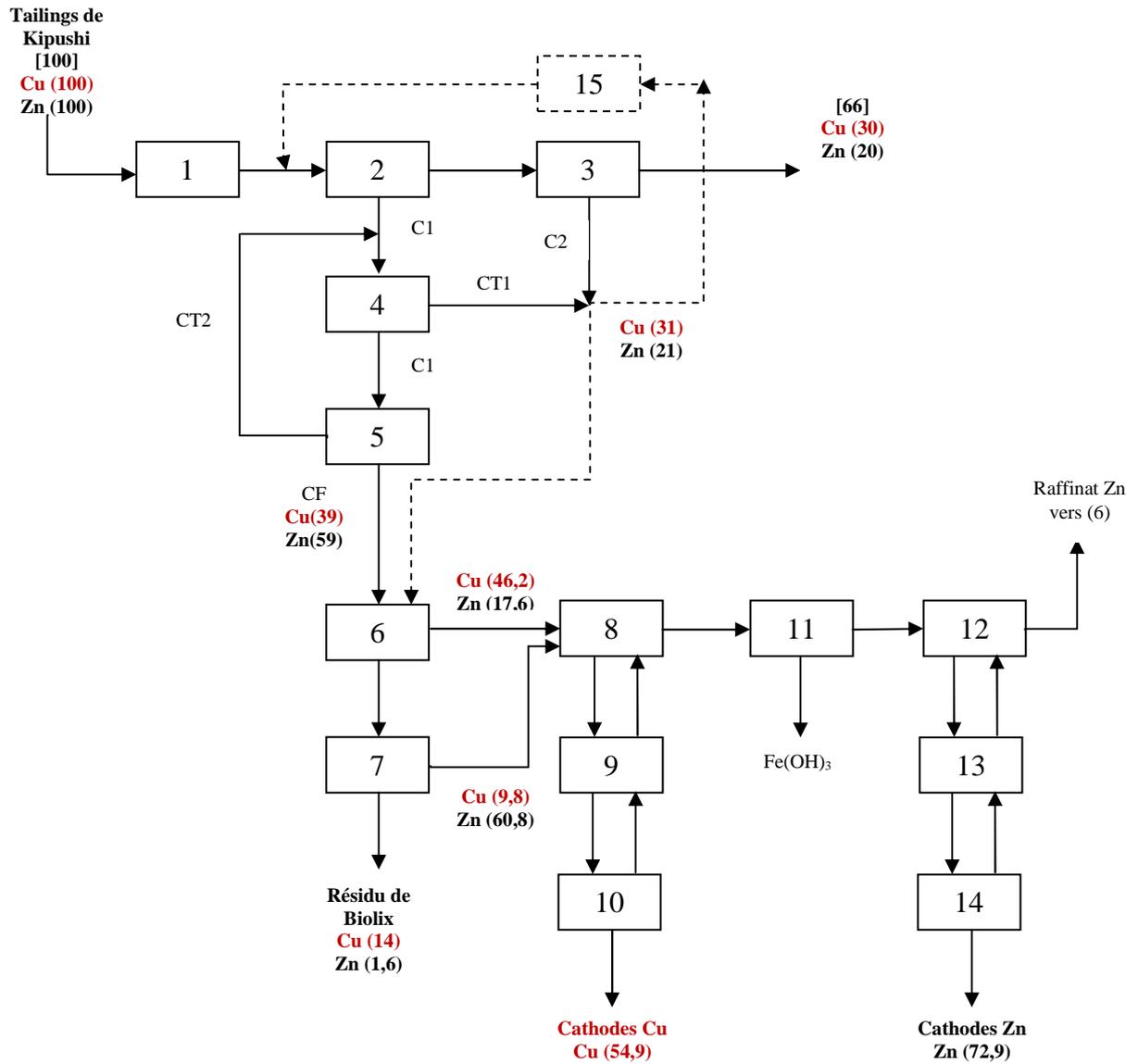
	Capacité (m ³)	Tonnes sèches.	% Cu	Tonnes Cu	% Zn	Tonnes Zn
Digue 1	3 228 250	7 618 666	0,60	45 712	2,60	198 085
Digue 2	12 316 080	29 065 934	0,35	101 731	2,30	668 517
Total	15 544 330	36 684 600	0,40	147 443	2,36	866 602



Légende :

- | | |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| [] Rendement poids | 10. Electrolyse du Cu |
| () Rendement métal | 11. Précipitation Fe ³⁺ du raffinat Cu |
| 1. Repulpage, hydrocyclonage et broyage des tailings | 12. Extraction par solvant du Zn |
| 2. Ebauchage bulk des sulfures | 13. Strippage du Zn |
| 3. Epuisement bulk des sulfures | 14. Electrolyse du Zn |
| 4. Premier finissage bulk des sulfures | |
| 5. Deuxième finissage bulk des sulfures | |
| 6. Prélxiviation des oxydes et biolixiviation primaire | |
| 7. Biolixiviation secondaire | |
| 8. Extraction par solvant du Cu | |
| 9. Strippage du Cu | |

Figure 102 - Bilan cuivre et zinc du circuit de traitement des tailings (sans retraiter les produits intermédiaires)



Légende :

[] Rendement poids

() Rendement métal

1. Repulpage, hydrocyclonage et broyage des tailings
2. Ebauchage bulk des sulfures
3. Epuisement bulk des sulfures
4. Premier finissage bulk des sulfures
5. Deuxième finissage bulk des sulfures
6. Prélxiviation des oxydes et biolixiviation primaire
7. Biolixiviation secondaire
8. Extraction par solvant du Cu
9. Strippage du Cu

10. Electrolyse du Cu

11. Précipitation Fe^{3+} du raffinat Cu

12. Extraction par solvant du Zn

13. Strippage du Zn

14. Electrolyse du Zn

15. Broyage et hydrocyclonnage des produits intermédiaires

Figure 103 : Bilan cuivre et zinc du circuit de traitement des tailings (avec retraitement des produits intermédiaires)

Vu la teneur faible en cuivre dans l'alimentation et vu aussi sa faible récupération, le traitement proposé est principalement basé sur le zinc. Le cuivre peut être considéré comme un sous-produit de la production du zinc.

A partir des récupérations globales des bilans cuivre et zinc (figure 101 et figure 102) et des quantités totales de cuivre et de zinc des tailings (tableau 100), les quantités de métaux récupérables dans le procédé de traitement proposé ont été déterminées:

- zinc récupérable : 466 232 tonnes Zn / 631 753 tonnes Zn
- cuivre récupérable : 45 118 tonnes Cu / 80 946 tonnes Cu

Le premier chiffre donne le cuivre ou le zinc récupérable sans retraitement des produits intermédiaires.

Pour calculer le coût de production, les coûts moyens enregistrés par certaines sociétés expérimentées pour la production de ces métaux (Gécamines en RD Congo, Kingamiambo Musonoï Tailings KMT en RDC, Tailings Leach Plant TLP at Konkola Copper Mine's Nchanga en Zambie) ont été pris comme référence. Les coûts d'investissement ne sont pas pris en compte. Ces coûts retenus par opération sont les suivantes :

- la reprise et le repulpage revient à environ 5 USD par tonne sèche des rejets ;
- la concentration par flottation des sulfures revient à environ 50 % des dépenses effectuées par la Gécamines soit 6 USD par tonne sèche puisque les tailings sont déjà fins et que le circuit proposé n'est pas composé d'une section complète de concassage à sec et broyage humide ;
- le traitement hydrométallurgique (lixiviation bactérienne, extraction par solvant et électrowinning), quoique d'un coût légèrement inférieur au traitement classique de la Gécamines est évalué à l'estimation de la Gécamines, soit 0,22 USD/lb soit 485 USD/tonne de zinc ;
- la récupération du cuivre comme sous produit est évaluée aussi au niveau du traitement métallurgique à 485USD la tonne.

Les coûts globaux de production suivant qu'on considère un traitement avec ou sans récupération du cuivre et du zinc des produits intermédiaires de la flottation sont repris dans le tableau 102. Le coût de traitement hydrométallurgique du cuivre et du zinc étant le même, un coût rapporté à la tonne métal (cuivre ou zinc) a été calculé.

Tableau 102 : Estimation du coût de production du cuivre et du zinc du procédé de traitement proposé

		Quantité (tonnes)	Coût unitaire (USD/tonne)	Coût total (USD)
Reprise, repulpage,hydrocyclonnage, broyage et flottation		36 684 600	11	403 530 600
Traitement hydrométallurgie Cu + Zn	Sans produits interm.	511 350	485	248 004 750
	Avec produits interm.	722 699	485	350 509 015
Coût total (USD)	Sans produits interm.	-	-	651 535 600
	Avec produits interm.	-	-	754 039 615
Coût ramené à la tonne métal (USD/t métal Cu ou Zn)	Sans produits interm.	-	-	1 275
	Avec produits interm.	-	-	1 058

Le coût de production du cuivre ou du zinc s'élève à 1 275 USD/tonne métal pour un traitement sans reprise des produits intermédiaires de la flottation. Il s'élève à 1 058 USD/tonne métal dans le cas d'un traitement avec les produits intermédiaires. Ces coûts sont raisonnables pour un investissement prometteur et un dimensionnement d'une usine de capacité 30 000 tonnes Zn/an et 3 855 tonnes Cu/an est envisageable pour un travail d'une période de 21 ans de production.

La forte chute actuelle des cours du cuivre et du zinc rend aujourd'hui l'opération non rentable. Celle-ci restera cependant envisageable lorsque les cours de ces métaux reviendront à leur valeur historique moyenne.

CONCLUSIONS GENERALES

L'objectif principal de ce travail était la réduction de l'impact environnemental des tailings de Kipushi. En effet, ces tailings contiennent des ETM qui sont instables et qui migrent et se dispersent dans les milieux environnants. Ils ont des caractéristiques qui les classent comme rejets à drainage acide incertain quoique l'évaluation sur le site de stockage secteur par secteur suivant une trame systématique de 100 m x 100 m montre que le DMA est plus certain qu'incertain. La présence de calcite et de dolomite n'arrive pas à éliminer par neutralisation toutes les traces d'acides formés. Le risque est beaucoup plus grand dans les zones des tailings riches en soufre.

Pour atteindre notre objectif, un procédé de traitement industriel qui réponde aux exigences de la protection de l'environnement et créerait de l'emploi par la valorisation de ces tailings a été étudié.

Le schéma de traitement étudié commence par une flottation globale de tous les sulfures donnant un rejet désulfuré à teneur réduite en ETM. Les essais qui ont été menés permettent de définir les meilleures conditions de réalisation de cette flottation. Il faut d'abord broyer la fraction supérieure à 75 μm pour augmenter la libération dans la fraction grossière mais également activer les grains qui ne flottent pas avec les xanthates puisque une bonne partie des minéraux sulfurés résiduels (la pyrite, la sphalérite, la chalcopryrite, la bornite, la covelline, etc.) est désactivée par une couche superficielle soit de minéraux formés par oxydation des tailings, soit de complexes cyano-métalliques formés lors de la flottation avec dépression de la pyrite par le NaCN, qui a produit ces tailings. La meilleure activation est obtenue par un prétraitement à pH 6 qui favorise la dissolution des oxydes d'altération en surface et détruit également les complexes cyano-métalliques qui inhibent la fixation des xanthates. La flottation d'un tailings ayant un $d_{98} = 75 \mu\text{m}$ permet d'atteindre une désulfuration de 95 %, le soufre résiduel étant probablement du soufre sulfate insoluble qui ne flotte pas ou du soufre sulfure sous forme de particules très petites incluses dans les carbonates de la gangue. Cette flottation globale des sulfures permet de récupérer 70 % de cuivre et 77 % de zinc dans un concentré à 1,4 % de cuivre, 5,6 % de zinc qui représente 34 % de l'alimentation. Les teneurs de ce concentré sont insuffisantes pour permettre sa valorisation économique. Deux voies sont possibles : la flottation différentielle avec

dépression de la pyrite ou la lixiviation par voie chimique ou bactérienne du concentré global, suivie de l'extraction par solvant et l'electrowinning.

La flottation globale de tous les sulfures dans les conditions retenues ci-haut produit un nouveau rejet (66 % en poids des tailings traités soit 2/3 de la masse totale) qui ne présente plus de risque de drainage acide mais qui contient encore une petite quantité d'ETM dont le risque de mobilisation dans les conditions naturelles est réduit. Il reste cependant un impact environnemental lié à l'arsenic résiduel qui se mobilise aux pH alcalins. Une mise en confinement contrôlé du nouveau rejet sera nécessaire pour protéger l'environnement.

L'enrichissement du concentré de la flottation globale des sulfures par la flottation différentielle des sulfures avec dépression de la pyrite à pH 11 a été étudié. La dépression de la pyrite sans broyage du concentré est impossible car les liaisons dixanthogène-pyrite créées lors de la flottation globale restent stables à pH 11 et qu'il existe de nombreux grains mixtes pyrite-sulfures de cuivre et de zinc. Un broyage fin n'est pas envisageable car le concentré est déjà très fin. L'enrichissement du concentré par flottation globale de tous les sulfures avec deux finissages a donné un concentré dont le poids représente 7 à 8,5 % des tailings qui titre 3 % de cuivre et 20 % de zinc. Cette flottation permet la récupération de 39 % du cuivre de l'alimentation et 55 % du zinc. Une quantité importante du cuivre (31 %) et du zinc (21 %) reste cependant dans des produits intermédiaires qui doivent être retraités soit dans le même circuit après rebroyage, soit par lixiviation acide si la quantité de carbonates de la gangue n'est pas importante.

La valorisation du concentré global à 3 % de cuivre et 20 % de zinc a alors été étudiée par lixiviation oxydante chimique et biologique. Tous les essais de lixiviation se caractérisent par des courbes de dissolution du cuivre et du zinc en fonction du temps paraboliques. Elles se caractérisent par une 1^{ère} zone de cinétique très rapide correspondant à la dissolution des oxydes présents et d'un peu de sulfures secondaires de cuivre (chalcosine et covelline). Elle est suivie par une zone de cinétique moyenne de dissolution des sulfures par oxydation dont la vitesse dépend de la diffusion des réactifs dans la couche des produits de réaction. Le modèle de cœur rétrécissant (shrinking core) décrit bien la cinétique dans cette zone. Dans certaines, on observe une 3^{ème} zone de cinétique lente et parfois nulle, la couche de diffusion à la surface des grains devenant plus résistante et empêchant parfois la poursuite de la réaction.

Les premiers tests de lixiviation chimique acide non oxydante montrent une réaction rapide avec la fraction oxydée du concentré. La gangue carbonatée consomme 240 kg H₂SO₄/tonne de concentré et la lixiviation de la fraction oxydée et/ou carbonatée du cuivre et du zinc consomme 55 kg H₂SO₄/tonne de concentré et 34 % du cuivre et 13 % du zinc sont dissous (zone 1).

Des tests de lixiviation chimique oxydante avec excès de Fe³⁺ ont été réalisés à différentes températures entre 30 et 98°C. L'oxydation par le Fe³⁺ ne devient effective qu'à partir de 50°C pour le cuivre et au-delà pour le zinc. La cinétique est assez lente car limitée par la formation d'une couche superficielle de soufre élémentaire parfois renforcée par la précipitation d'hydroxydes ferriques. La dissolution est bonne en travaillant à des températures élevées (85-98°C) pour lesquelles la réaction chimique entre les sulfures et le Fe³⁺ devient rapide et la couche de soufre élémentaire plus poreuse. Dans ces conditions, le zinc se dissout presque totalement, mais seulement 76 % du cuivre est dissous à cause de la présence de chalcopyrite qui ne se dissout que très partiellement et est rapidement totalement passivée.

Une première série d'essais de biolixiviation a été réalisée à une densité de pulpe égale à 1 % de solides avec des bactéries mésophiles (33°C) et thermophiles modérées (55°C). Ils ont montré la possibilité de réaliser la lixiviation à des températures modérées et d'obtenir des rendements de dissolution de cuivre et de zinc identiques à la lixiviation chimique à haute température.

La compréhension de la biolixiviation du cuivre est compliquée par le fait qu'il est présent sous différentes formes minéralogiques. Cette biolixiviation se fait suivant le mécanisme direct qui implique un contact direct bactérie-sulfure. La concentration en Fe³⁺ a dès lors moins d'importance et tous les facteurs empêchant le contact bactérie-sulfure sont importants, tels que la précipitation d'hydroxydes ferriques, de jarosites, l'accumulation ou l'oxydation trop lente du soufre élémentaire. Les rendements d'extraction du cuivre restent limités à maximum 80 % à cause de la présence de chalcopyrite.

Par contre, la biolixiviation du zinc sous forme de sphalérite se fait par un mécanisme indirect qui passe par la formation catalysée par les bactéries en solution du Fe³⁺. Sa dissolution est presque contrôlée par la réaction chimique du Fe³⁺ avec la sphalérite. Thermodynamiquement,

à des pH de 1,5 et 1,9, cette réaction requiert des potentiels oxydo-réducteurs élevés (supérieurs à 400-450 mV). Les paramètres qui améliorent la cinétique de la réaction chimique entre le Fe^{3+} et le ZnS (concentration initiale de Fe^{2+} , température, granulométrie) influencent le rendement de dissolution du zinc. Le concentré n'apporte par la lixiviation de la goethite et la biolixiviation de la pyrite que très peu d'ions fer (0,2 à 0,4 g/l). Il est donc nécessaire d'ajouter du fer pour améliorer la dissolution du zinc mais, cela s'accompagne de précipitations d'hydroxydes ferriques et de jarosites qui gênent la lixiviation des minéraux de cuivre. L'oxydation bactérienne du soufre élémentaire est lente comparée à la cinétique de la réaction chimique du Fe^{3+} sur le ZnS. Un film de soufre élémentaire croît donc progressivement et peut dans certains cas inhiber la lixiviation bactérienne. Une température plus élevée du milieu réaction avec l'usage des bactéries thermophiles limite les phénomènes de passivation de grains et des rendements de récupération du zinc de 96 % sont obtenus.

Les tests de biolixiviation à densité de pulpe élevée ont montré que le cuivre se lixivie bien jusqu'à 15 % solides quel que soit le type de bactéries utilisé. Seule la fraction constituée par la chalcopirite se lixivie mal et reste en majorité dans le résidu. Par contre, on a observé une lixiviation presque nulle du zinc à des densités de pulpe supérieures à 5 %, comme si l'activité des bactéries était totalement inhibée. A ces densités de pulpe, la concentration en oxygène dissous est faible et il y a très peu de Fe^{3+} en solution et le potentiel oxydo-réducteur est bas. Tous ces facteurs ne favorisent pas la réaction entre le Fe^{3+} et la sphalérite.

Les biolixiviations du cuivre et du zinc ne se faisant pas suivant les mêmes mécanismes, l'intérêt de réaliser la biolixiviation en deux étapes a été étudié, la première dans des conditions optimales de lixiviation du cuivre est réalisée à des densités de pulpe élevées en présence des bactéries thermophiles, la seconde est réalisée dans les conditions dans les meilleures conditions de lixiviation du zinc des densités de pulpe inférieures à 5 % avec des bactéries mésophiles. La biolixiviation du zinc étant améliorée par la présence de Fe^{3+} , elle a été réalisée avec une solution riche en bactéries, contenant 5 g/l de Fe^{3+} préparée par le procédé BACFOX (voir dans le texte 7.6.1). On obtient ainsi de meilleures cinétiques de biolixiviation du Zn et les périodes de latence observées au début de la biolixiviation du zinc sont supprimées. La première biolixiviation donne une solution PLS1 à environ 3 g/l de cuivre et 7 g/l de zinc et la seconde biolixiviation donne une solution PLS2 à 0,2 g/l de cuivre et 7 g/l de zinc. Ces deux PLS sont acceptables pour un traitement hydrométallurgique d'extraction par solvant et electrowinning.

L'extraction du cuivre par le LIX984N a été vérifiée. Elle peut se faire aux pH des PLS de biolixiviation entre 1,7 et 1,9. Ces pH évoluent au cours de l'extraction jusqu'à atteindre des valeurs proches de 1,4 correspondant à un équilibre PO/PA donnant un rendement d'extraction supérieur à 99 %. En utilisant les diagrammes de MacCabe-Thiele, il a été montré que cette extraction peut être réalisée en deux étapes de 4 minutes chacune et que le strippage de la phase organique chargée peut être réalisé par une solution contenant 33 g/l de cuivre et 150 g/l d' H_2SO_4 en une seule étape. Cette dernière opération conduit si le rapport PO/PA est fixé à 5 à l'obtention d'un électrolyte à 48,5 g/l de cuivre acceptable à l'électrolyse.

L'extraction du zinc est très bonne avec le D2EHPA (rendement supérieur à 99,5 %). Elle n'est pas aussi sélective que celle du cuivre et exige l'extraction préalable du cuivre et l'élimination du Fe^{3+} pour limiter leur co-extraction. Après précipitation des ions ferriques sous forme d'hydroxydes à un pH de 3 à 3,5, on extrait le zinc en maintenant le pH à une valeur minimale de 2,5 par ajout de NaOH. En effet, les concentrations de 7,0 à 7,2 g/l en zinc dans les PLS de biolixiviation sont élevées et feraient baisser ce pH à des valeurs inférieures à 2, correspondant à un équilibre donnant des rendements d'extraction inférieurs à 90 %. Les diagrammes de McCabe-Thieller établis sur base des expérimentations indiquent que l'extraction et le strippage peuvent être réalisés chacune en une seule étape. En utilisant au strippage un rapport PO/PA de 3 et un électrolyte d'une concentration de 60 g/l en zinc et 150 g/l d' H_2SO_4 on produit un électrolyte riche à 85,5 g/l de zinc acceptable à l'électrolyse.

Les essais présentés dans ce travail ont donc permis de déterminer les meilleures conditions expérimentales de chaque opération étudiée. Ils ont permis de répondre à l'objectif initial en proposant un schéma de traitement des tailings qui comprend la flottation globale de tous les sulfures qui est suivie de la biolixiviation de ces derniers en deux étapes, la première à une densité de pulpe élevée avec les bactéries thermophiles modérées et la deuxième à une densité de pulpe faible avec les bactéries mésophiles. Cette voie permet de produire deux PLS contenant pour l'une 3 g/l de cuivre et 7 g/l de zinc et pour l'autre 0,2 g/l de cuivre et 7g/l de zinc qui peuvent être traitées par extraction par solvant et électrowinning.

Une proposition d'un flow-sheet de traitement des tailings de Kipushi a ainsi pu être faite. Ce flow-sheet et une première évaluation économique montre l'intérêt d'envisager la valorisation du cuivre et du zinc contenus dans les tailings comme une voie économique de

leur retraitement en vue d'en réduire l'impact environnemental. La forte chute actuelle des cours du cuivre et du zinc rend aujourd'hui l'opération non rentable. Celle-ci restera cependant envisageable lorsque les cours de ces métaux reviendront à leur valeur historique moyenne.

Cependant, cette valorisation génère un rejet qui n'est pas partiellement dépollué. En particulier, sa teneur en arsenic (0,5 %) peut poser des problèmes environnementaux. Une recherche sur les moyens de stabiliser ces rejets sera nécessaire pour écarter tout risque de mobilisation de ce polluant par exemple en contrôlant et en imperméabilisant sa décharge.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

Abdel-Aal, E.A., 2000. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. *Hydrometallurgy* 55, 274-254.

Anderson, C.G., Giralico, M.A., Thomas, A.P., Robinson, T.G., Owen, S.T., 2002. Selection and Sizing of Copper Solvent Extraction and Electrowinning Equipment and Circuits, Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control Proceedings, volume 2, SME, pp 1709-1743.

AFNOR (Agence Française de Normalisation). Paris: AFNOR, 1994, 250 p.

Amils, R. and Ballester, A., 1999. Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21th century, part A, Bioleaching and Microbiology, *International Biohydrometallurgt Symposium IBS'99*, Elsevier.

ASTM C13.08-95., 1995. Standard Test Method for accelerated Leach Test for diffusive releases from solidified wastes and a computer program to model diffusive, fractional leaching from cylindrical waste forms. Etats-Unis.

ASTM D 4874-95., 1995. Standard Test Method for Leaching solid material in a column apparatus, Etats-Unis.

ASTM D4793-93, 1993. Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Wastes with water. Etats-Unis.

ASTM D5233-92., 1992. Standard Test Method for single Batch Extraction for Wastes. Etats-Unis, 1992.

ASTM D5284-93., 1993. Standard Test Method for Sequential batch extraction of Waste with Acidic Extraction Fluid. Etats-Unis, 1993.

Ball, B. and Richard, R., 1976. The chemistry of pyrite flotation and depression. *In Flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume*, ed M.C. Fuerstenau, AIME, NY, Vol 1, pp 458-484.

Banks, D., Burke, S.P. and Gray, C.G., 1997. Hydrogeochemistry of coal mine drainage and other ferruginous waters in north Derbyshire and south Yorkshire, UK. *Quart. J. Eng. Geol.*, 30 : 257–280.

Banza, L.N., 2003. Gestion des déchets plombifères et cadmiumfères dans la ville de Lubumbashi. Une menace à la survie de l'espèce humaine. *Mémoire d'études supérieures*, Faculté de Médecine, Chouac – Unilu.

Basilio, C., Marticorena, M., Kerr, A. and Stratton-C.R., 1995. Studies of pyrrhotite Depression with Diethylenetriamine. In Proc. XIX *Inter. Miner. Process. Congress*, SME, Littleton, 3, 275- 279.

Bayard, R., 1997. Etude de l'adsorption – désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. *Thèse. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 230 p.

Benzaazoua, M., Bussiere, B., Dagenais, A.M. and Archambault, M., 2004. Kinetic test comparison and interpretation for prediction of the joulet tailings acid generation potentiel, *Environmental Geology, Geology* 46-8: 1086-1101.

Benzaazoua, M., Bussiere, B., Kongolo, M., Mc Laughlin, J., and Marion, P., 2000. Desulphurization feasibility of mine tailings for acid mine drainage control: study on four Canadian tailings, *Inter. J. Miner. Process.*, 60: 57-74.

Benzazoua, M. and Kongolo, M., 2003. Physico-chemical properties of tailing slurries during environmental desulphurization by froth flotation, *Inter. J. Miner. Process.*, 69: 221-234.

Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I. and Bussiere, B., 2004. The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage, *Minerals Engineering*, 17-2: 233-243.

Blanchard, C., 2000. Caractérisation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques dans des sols pollués. *Thèse. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 240 p.

Blazy, P., 1970. La valorisation des minerais, *Manuel de minéralurgie*, Presse Universitaire de France, Paris.

Bogusz, E., Brienne, S., Butler, , Rao S., 1997. and Finch J.(1997). Metal Ions and Dextrin Adsorption on Pyrite. *Minerals Engineering*, 10(4), 441-445.

Bois, D., Poirier, P., Benzaazoua, M., Bussiere, B. and Kongolo, M. 2005. A feasibility study on the use of desulphurization tailings to control acid mine drainage, *Cim Bulletin*, Vol. 98, N 1087: 8p.

Bouchard, S., 2001. Traitement du minerai : Flottation – Méthode physique, Ed. Le Griffon d'argile, pp 206 – 230.

Boulton, A., Fornasiero, D. and Ralson, J., 2001. Depression of iron sulphide flotation in zinc roughers, *Minerals Enginneering*, Vol 14, N°9 pp 1067-1079.

Bounouala, M., Mehri, D.et Baccouche, M., 1997. Comportement du minerai de zinc et de pyrite au traitement par flottation. Mine, Chaabat – El – Hamra, Algérie. *Premier Congrè Arabe de Mécanique*, 1 – 3 juin, Damas, Syrie, pp 112 – 118.

Bounouala, M., Merabet, D. et Baccouche, M., 2000. Caractérisation du minerai sulfuré de Chaabat – El – Hamra en vue d'un enrichissement par flottation, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 25, pp. 635 – 643.

Brierley, J.,A.,Brierley, C.,L., 2001. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 59, 233-239.

Brummer, G.W. Gerth and J. Herms, U., 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soil. *Z. Pflanzenernahr Bodenk*, 149, 382 – 398.

Bussiere, B., Banzaazoua, M., Aubertin. M. and Mbonimpa, M., 2003. A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage, *Environmental Geology, Geology*, 45 :609-622.

Carta, M., Ghiani, M., Rossi, G., 1980. Beneficiation of a complex sulphide ore by an integrated process of flotation and bioleaching. Complex Sulphide Ore Conference. Rome. Institution of Mining and Metallurgy. London, 178.

Cases, J.M. and De Donato., 1990. Analysis of sulphide mineral surface before and after collection, 2nd *workshop on Flotation of Sulfide Mineral*, Lulea Sweden.

Cases, J.M., Kongolo, M., De Donato, PH., Michot, L.J. et Erre, R., 1993. Interaction between finely ground pyrite and potassium amylxanthate in flotation : 1. Influence of Alkaline grinding. *Inter. J. Miner. Process.*, 38: 267 – 299.

Cases, J.M., Kongolo, M., De Donato, PH., Mielczarkij, Barres., O., Bouquet, E. and Franco, A., 1996. Characterisation of surface products of xanthate with sulphide minerals: Influence of fine grinding and mechanisms of collector adsorption, *Mineral Processing : Recent advance and future trends*, 1, pp 23 – 29.

Chaudruy, G.R., Sulka, L.B, and Das, R.P., 1985. Kinetics of bio-chemical leaching of sphalerite concentrate, *Metallurgical Transactions B* 16, 667-670.

Chmielewski, T. and Wheelock, T., 1991. Thioglycolic Acid as a Flotation Depressant for Pyrite. *In Processing and Utilisation of High Sulphur Coals IV*, ed. P.R. Dugan, D.R. Quigley and Y.A. Attia. Elsevier, pp. 295-307.

Consas, A., Ardau, C., Cristini, A. and Zuddas, P., Cao, G., 2005. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site, article in press, *Chemosphere*.

CEN, European Committee for standardization, 2002. Draft-prEN 14405 Characterisation of waste – Leaching behaviour test – Up – flow percolation test. CEN, Management Centre, rue de Strassart 36, B-1050 Brussels, Belgique.

CEN/TC 292/WG6/N148, 1999. Projet de norme : Caractérisation des Déchets – Influence du pH en conditions stationnaires – Méthode automatique.

CEN/TC 292/WG6/N148, 1999. Projet de norme : Caractérisation des Déchets – Influence du pH en conditions stationnaires – Méthode manuelle.

Charles, R., 1994. LIX reagent solvent extraction plant operating manual for small and medium size leach-solvent extraction—electrowinning copper recovery operations, Henkel_Minerals Industry Division. Technical Publication, 1994

Colin, F. Etude des mécanismes de la genèse des lixiviats. Inventaire et examen critique des tests de laboratoire. Etude bibliographique – *Institut de Recherches Hydrologiques*, Nancy, sans date, 127 p.

De Donato, Kongolo, M., Yvon, J., Barres, O., Cases, J.M. et Benoit, R., 1998. Effet de la fragmentation mécanique sur la composition superficielle des sulfures, *Revue Technique des Mines et Carrière*, pp 27- 31.

Dichmann, T.K. and Finch, J.A., 2001. The role of copper ions in sphalerite-pyrite flotation selectivity, *Minerals Engineering*, Vol. 14, No. 2, pp. 217-225.

Dutrizac, J.E., 1983. Factors affecting alkali jarosite precipitation. *Metallurgical Transactions* 14B, 531-539.

Deveci, H., Akcil, A., Alp, I., 2003. Parameters for control and optimisation of bioleaching of sulphide minerals. In: Kongoli, F., Thomas, B., Sawamiphakdi, K. (Eds.), *Process control and optimisation in Ferrous and Non Ferrous Industry. Materials Science and Technology Symposium*, Chicago, USA, pp. 9-12. November, 2003.

Deveci, H., Akcil, A., Alp, I., 2004. Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron. *Hydrometallurgy* 73, 293-303.

Dew, D.W., Lawson, E.N., Broadhurst, J.L., 1997. The BIOX^R process for biooxidation of gold bearing ores or concentrates. In: Rawlings, D.E. (Ed.), *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 45-79.

Dreisinger, D., 2006. Copper leaching from primary sulfides: options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy* 83, 10-20.

Ek, C. et MASSON, A., 1973. Cours de minéralurgie, Préparation des Minerais, Ed. Derouaux, Liège, pp 209 – 306.

Ekmekci,Z, Bradshaw, D.J., Harris, P.J. and Buswell, A.M., 2006. Interactive effects of the type of milling media and CuSO₄ addition on the flotation performance of sulphide minerals from Merensky ore Part II: Froth stability, *Inter. J. Miner. Process.* 78: 164– 174

Faithorne, G., Fornasiero, D. and Ralson, J., 1997. Interaction of Thionocarbamate and Thiourea Collectors with Sulphide Minerals: A Flotation and Adsorption Study. *Inter. J. Miner. Process.*, 50(4), 227-242.

Fershteh R.A., Caroline SUI B. and Finch J.A., 2002. Sphalerite activation and surface Pb ion concentration, *Inter. J. Miner. Process.* 67 : 43– 58,

Fornasiero, D., Ralston, J., 2005. Effect of surface oxide/hydroxide products on the collectorless flotation of copper-activated sphalerite, *Inter. J. Miner. Process.*

Fuerstenau, D.W., 1982. Activation in the flotation of sulfide minerals. In: King, R.P. (Ed.), *The Principles of Flotation*. IMM, Johannesburg, pp. 183– 199.

Freeman, W., Newell, R. and Quast, K.B., 2000. Effect of grinding media and NaHS on Copper recovery at Northparkes Mines, *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 13, pp. 1395-1403.

Garrabrants, A.C. and Kosson, D.S., 1997. Use of a chaleting agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes. In: *Waste Materials in Construction: Putting*

Theory into Practice Goumans/Senden/Van der Sloot, Editors, Elsevier Science, B.V.,: 229-239.

Garrabrants, A.C. Kosson, T.T. and Kosson, D.S., 1997. Development and Application of Fundamental Leaching Property for Evaluating Inorganic Release from Wastes and Soils. *Final Report, Rutgers, the State University of New Jersey*.

Garrabrants, A.C. Kosson, T.T. and Kosson, D.S., 1997. Development and Application of Fundamental Leaching Property Protocols for Evaluating Inorganic Release from *Wastes and soils*. *Final Report, Rutgers, the State University of New Jersey*.

Gaudin, A.M., 1972. Flottation, Mc GAW – HILL BOOK, New York.

Gerald, V., Jergensen, 1999. Copper Leach, Solvent Extraction and Electrowinning Technology, SME, pp 239-251.

Gericke, M., Muller, H.H., Staden, P.J., Pinches, A., 2008. Development of a tank bioleaching process for the treatment of complex Cu-polymetallic concentrates, *Hydrometallurgy* 94, 23-28.

Gomez, C., Limpo, A., Blazquez, M.L., Gonzalez, F., Ballester, A., 1997. Hydrometallurgy of bulk concentrates of Spanish complex sulphides: chemical and bacterial leaching. *Canadian Metallurgical Quarterly* 36 (1), 15-23.

Gomez, C., Blazquez, M.L., Ballester, A., 1999. Bioleaching of a Spanish complex sulphide ore-bulk concentrate. *Minerals Engineering* 12 (1), 93-106.

Gordon M., 2006. Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future *Tsinghua Science & Technology*, Volume 11, Issue 2, 137-152

Gupta, S.K., Vollmer, M.K. and Krebs, R., 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo-total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *The Science of the Total Environment*, 178: 11-20.

Gramp, J.P., Sandy F., Bigham, J.M., Tuovinen, O.H., 2008. Monovalent cation concentrations determine the types of Fe(III) hydroxysulfate precipitates formed in bioleach solutions, *Hydrometallurgy* 94, 29-33.

Georghe, A., Grujenschi, C., (1975). Etude hydrogéologique et du drainage souterrain à la mine de Kipushi, Notes internes Service de Géologie Gécamines Kipushi, Septembre 1975.

HENKEL, 1991. Minerals Industry Division Red Book, Chemistry of Metals Recovery Using LIX Reagents

Hackl, R.P., Dreisinger, D., Peter, E., King, J.A., 1995. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media, *Hydrometallurgy* 39, 25-48.

Institut de Veille Sanitaire, 2001. Dépistage du saturnisme infantile autour des sources industrielles de plomb. Tome 2. *Organisation des programmes de dépistage et évaluation de l'efficacité des mesures de réduction de l'exposition*. Ministère de l'Emploi et de la Solidarité, Drass Rhône – Alpes, CIRE Rhône – Alpes Auvergne.

ISO/TC190/SC7/WG3 Projet ISO/CD15799/Annex B, 1998. Leaching procedure – soil extraction method for the assessment of the ecotoxicological risk of soils. *Qualité des sols – caractérisation écotoxicologique des sols*.

Intiomale, 1977. Exhaure et drainage à Kipushi, Notes internes Service de Géologie Gécamines Kipushi.

Jambor, J.L. and Blowes, D.W., 1998. Theory and application of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. In: Cabri, L.J., Vaughan, D.J. (Eds.), *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy*. Mineralogical Association of Canada, pp. 367–401.

Kathryn, C.S., Angus, M.F., Peter, M.C., 2005. Solvent extraction in southern Africa : An update of some recent hydrometallurgical developments, *hydrometallurgy* 78, 52-78.

Kedziorek, M., Dupuy, A., Bourg, A.C.M., Compere, F., 1998. Leaching of Cd and Pb from polluted soil during the percolation of EDTA: Laboratory column experiments modelled with anion – equilibrium solubilisation step. *Environ. Sci. Technol*, 32, pp. 1609 – 1614.

Kelebek, S., Fekete, S.O. AND Wells, P., 1995. Selective Depression of Pyrrhotite using Sulphur Dioxide- Diethylenetriamine Reagent Combination. In Proc. XIX *Inter. Miner. Process. Congress*, SME, Littleton, 3, 181-187.

Kitobo, W., 2004. Evaluation des risques environnementaux liés à la migration des polluants métalliques vers le sol environnant et le sous-sol « cas du drain Katapula et des parcs à rejets de concentration de Kipushi, *Mémoire de DEA*, Faculté polytechnique, Université de Lubumbashi, R.D.Congo.

Kitobo, W., Banza, L., Luboya, N. et Ilunga, N., 2005. Exposition de l'enfant aux métaux lourds à Kipushi : cas du plomb et du cadmium, *rapport d'enquête* juin 2005, Ecole de santé publique, Université de Lubumbashi.

Kitobo, W., Kalenga, P., Ilunga, N.A., Luboya, O. et Frenay, J., 2007. Caractérisation de la mobilité des éléments traces métalliques contenus dans les rejets de l'Ancien Concentrateur de Kipushi en R.D.Congo. *Annales du Pôle Mines-Géologie- Université de Lubumbashi* 1, 133-142.

Kitobo, W. et Frenay, J., 2007. Valorisation et dépollution des rejets de l'Ancien Concentrateur de Kipushi au Katanga en R.D.Congo. *Annales du Pôle Mines-Géologie- Université de Lubumbashi* 1, 85-96.

Kongolo, K., Mwema, M.D., Banza, A.N., Gock, E., 2003. Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction, *Minerals Engineering*, Volume 16, Issue 12, 1371-1374.

Kongolo, M., Benzaazoua, M., DE Donato, P., Drouet, B., Barres, O., 2004. The comparison between amine thioacetate and amyl xanthate collector performances for pyrite flotation and application to tailings desulphurization, *Minerals Engineering*, 17-4: 505-515.

Kosson, D.S. And Van der Sloot, H.A., 1996. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues, *Journal of Hazardous Materials*, 47: 43-75.

Laperche, V., Dictor, M.C., Clozel – Leloup, B. et Baranger, P., 2004. Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et sols pollués, *Rapport final BRGM*, RP – 52881 – FR.

Li, S., 2005. Ecological restoration of mineland with particular reference to the metalliferous mine wasteland in China: A review of research and practice, *Science of the Total Environment*.

Lizama, H.M., Fairweather, M.J., Dai, Z., Allegretto, T.D., 2003. How does bioleaching start? *Hydrometallurgy* 69, 109 – 116.

Lebourg, A., Sterckemann, T., Ciesielski, H. et Proix, N., 1996. Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, 16 : 201-215.

Lebourg, A., 1996. Etude de l'extraction des métaux en traces de sols pollués en vue de la détermination, de leur biodisponibilité. *Thèse*, 154 p, *Université des Sciences et Technologie de Lille*.

Lebourg, A., Sterckemann, T., Ciesielski, H. et Proix, N., Gomez, A., 1998. Estimation of soil trace metal bioavailability using unbuffered salt solutions : degree of saturation of polluted soil extracts. *Environmental Technology*, 19: 243-252.

Lochmann, J., Pedlik, M., 1995. Kinetics anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution. *Hydrometallurgy* 37, 89-96.

Luboya, O., Shindano, M., Muyumba, M., Manengo, T, Wakunga, W., Ilunga, D. et Mashini, N., 2001. Exposition de l'enfant aux matériaux lourds à Lubumbashi : cas du plomb et du cadmium, *Annales de la Faculté de Médecines Vétérinaire*, XIV (1), 46-48.

Limpo, J.L., Figueiro, S.A., Luis, A., 1992. The CENIM-LNETI process : a new process for hydrometallurgical traitement of complex sulphides in ammonium chloride solutions. *Hydrometallurgy* 28, 149-161.

Limpo, J.L., Luis, A., Gomez, C., 1992. Reactions during the oxygen leaching of metallic sulphides in the CENIM-LNETI process. *Hydrometallurgy* 28, 163-178.

Limpo, J.L., Luis, A., 1993. Solubility of zinc chloride in ammoniacal ammonium chloride solutions. *Hydrometallurgy* 32, 247-260.

Makunga, D., 2005. Optimisation of the selective flottation of galena and sphalerite at Rosh Pinah Mine, *Ph D., faculty of engineering, University of Pretoria.*

Matera, V., 2001. Etude de la mobilité et de la spéciation de l'arsenic dans des sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit, *thèse Ademe / Institut Pasteur de Lille* (Département Eaux et Environnement).

Lochmann, J., Pedlik, M., 1995. Kinetics anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution. *Hydrometallurgy* 37, 89-96.

McDonald, R.G., Muir, D.M., 2007. Pressure oxidation leaching. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products. *Hydrometallurgy* 86, 191-205.

McDonald, R.G., Muir, D.M., 2007. Pressure oxidation leaching. Part II. Comparison of medium temperature reaction kinetics and products and effect of chloride ion. *Hydrometallurgy* 86, 206-220.

Mermillod-Blondin R., 2005. Influence des propriétés de la pyrite sur la rétention de molécules de type xanthate : Application à la désulfuration des résidus miniers, *thèse INPL, Ecole Nationale Supérieure de Géologie.*

Mousavi, S.M., Jafari, A., Yaghmaei, S., Vossoughi, M., Roostaazad, R., 2006. Bioleaching of low-grade sphalerite using a column reactor. *Hydrometallurgy* 82, 75-82.

Mousavi, S.M., Yaghmaei, S., Vossoughi, M., Jafari, A., Roostaazad, R., Turunen, I., 2007. Bioleaching of low-grade ZnS using indigenous mesophilic and thermophilic strains. *Hydrometallurgy* 85, 59-65.

Mouthon, G., 2003. Approche sanitaire : évaluation, des risques, selon les techniques d'évacuation utilisable, *Revue TSM numéro 2 – février 2003*, 98 : 28 – 36.

Morin, K.A., Hutt, N.M., 1997. Environmental Geochemistry of Minesite Drainage: Practical Theory and Case Studies. *MDAG Publishing*, Vancouver, Canada.

Nagaraj, D.R., 1997. Development of new flotation chemicals. *Trans. Indian, Inst. Met*, 50, 355-363.

Natarajan, K., Subramanian, S. and Braun, J. 2005. Environmental impact of metal mining biotechnological aspects of water pollution and remediation an Indian experience, Proc. 7th int. Symposium and the Geochemistry of the Earth' surface (GES-7), Aix-en-Provence, France.

Ndlovu, S., 2008. Biohydrometallurgy for sustainable development in African minerals industry. *Hydrometallurgy* 91, 20-27.

Newman, P., Hodgson, M. and Rosselot, E., 2004. The disposal of tailings and minewater sludge using geotextile dewatering techniques, *Minerals Engineering* 17 : 115–121.

Novozamski, I., Lexmond, TH. M. And Houba, V.J.G., 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of some heavy metals by plants. *Inter. J. Envir.Anal.Chem.*, 51 : 47-58.

Orwe, D., Grano, S. R. and Lauder, D.W., 1997. Chalcocite oxidation and its influence on fine copper recovery at the Ok Tedi concentrator, Proceedings, *Sixth Mill Operators Conference*, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, pp. 85-95.

Orwe, D., Grano, S. R. and Lauder, D.W., 1998. Increasing fine copper recovery at the Ok Tedi concentrator, Papua New Guinea, *Minerals Engineering*, 11(2), 171-187.

Olubambi, P.A., Ndlovu, S., Potgieter, J.H., Borode, J.O., 2007. Effects of ore mineralogy on the microbial leaching of low grade complex sulphide ores. *Hydrometallurgy* 86, 96-104.

Owusu, G., 1998. Selective extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant, *Hydrometallurgy* 47, 205-215.

Pecina, E.T., Uribe, A., Nava, F. and Finch, J.A., 2006. The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems, *Minerals Engineering* 19: 172–179.

Peng, P., Huiqin, X., Lizhu, L., 2005. Leaching of a sphalerite concentrate with H₂SO₄-HNO₃ solutions in the presence of C₂Cl₄. *Hydrometallurgy* 80, 265-271.

Pina, P.S., Leao, V.A., Silva, C.A., Daman, D., Frenay, J., 2005. The effect of ferrous and ferric iron on sphalerite bioleaching with *Acidithiobacillus* sp. *Minerals Engineering* 18, 549-551.

Perin, G., Bonardi, M., Fabris, R., Simoncini, B., Manente, S., Tosi, L. And Scatto, S., 1997. Heavy metal pollution in central Venice lagoon sediments : evaluation of the metal bioavailability by geochemical speciation procedure. *Environmental Technology* 18, pp 581 – 592.

Plassard, F., 1999. Influence de la complexation sur la rétention de trois cations métalliques par un sol alcalin. Application à un bassin d'infiltration d'eaux pluviales. *Thèse. Université Claude Bernard Lyon I*, 140 p.

Potgieter-Vermaak, S., Potgieter, J., Monama, P. and Van Grieken, R., 2005. Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage, *Minerals Engineering*.

Projet de Norme 12457, juin 1998. Caractérisation des déchets – Lixiviation – Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues. *CEN/TC292/WG2/N5*.

Projet de Norme Européenne, avril 1999. Caractérisation de déchets – essai de simulation du comportement à la lixiviation par percolation. *CEN / TC 292 / WG6 N 151*.

Quevauviller, PH., Lachica, M., Barahona, E., Rauret, G., Ure, A. Gomez, A. and Muntau, H., 1996. Interlaboratory comparison of EDTA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil, *The Science of the Total Environment*, 178 : 127 – 132.

Quevauviller, PH., Rauret, G. Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Ure, A. and Muntau, H., 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, 205 : 223 – 234 .

Raj, K. et Anil, K.(2000). Environmental Issues and Management of Waste in Energie and Mineral Production. A.A. Balkema, Rotterdam, Netherlands, 791p.

Rajko, Z., Vracar, Natasa, V., Zeljko, K., 2003. Leaching of copper (I) sulphide by sulphuric acid solution with addition of sodium nitrate. *Hydrometallurgy* 70, 143-151.

Richardson, P., Chen, Z., Tao, D. and Yoon, R., 1996. Electrochemical Control of Pyrite-Activation by Copper. Proc. Electrochem. *Mineral and Metal Processing IV*, ed. R. Woods, F.M. Doyle and P. Richardson. The Electrochemical Society, Pennington, N J, pp. 179-190.

Robert, P. et Jean –Pierre, S., 2000. Chimie industrielle, 2^{ème} édition, Masson, pp 1024 – 1046.

Rodriguez, Y., Ballester, M.L., Blazquez, F., Gonzalez, J.A., Munoz, J.A., 2003. New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy* 71, 47-56.

Rodriguez, Y., Ballester, M.L., Blazquez, F., Gonzalez, J.A., Munoz, J.A., 2003. New information on the sphalerite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy* 71, 57-66.

Romero, R., Mazuelos, A., Palencia, I., Carranza, F., 2003. Copper recovery from chalcopyrite concentrate by the BRISA process. *Hydrometallurgy* 70, 205-215.

Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G., Schippers, A., 2001. (Bio)chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 59, 159 – 175.

Sanchez, F., 1996. Etude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces : application au cas des déchets solidifiés par liants hydrauliques. *Thèse de doctorat, Institut national des Sciences Appliquées de Lyon*, 269p.

Sadowski, Z., Jazdzzyk, E., Karas, H., 2003. Bioleaching of copper ore flotation concentrates. *Min. Eng.* 16, 51-53.

Sanghoon, L., 2006. Geochemistry and partitioning of trace metals in paddy soils affected by metal mine tailings in Korea, *Geoderma* Volume 135, 26-37.

Shen, W.Z., Fornasiero, D. and Ralston, J., 1998. Effect of Collectors, Conditioning pH and Gases in the Separation of Sphalerite from Pyrite. *Minerals Engineering*, 11(2), 145-158.

Shen, W.Z., Fornasiero, D. and Ralston, J., 2001. Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite, *Inter. J. Miner. Process.*, 63:17–28.

Sheoran, A. and Sheoran, V., 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review, *Minerals Engineering* 19: 105–116.

Sobek, A., Schuller, W., Freeman, J., et Smith, R., 1978. Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoil. *EPA report*, no. EPA – 600/2-78-054, 47-50.

Somot, S., Ouellet, F. And Hassani, F., 2002. Leaching Tests on pyritic mill tailings stabilized and solidified by lime-fly ash binders, *Proceedings SWEMP 2002*, R. Ciccu (Ed), Cagliari, Italy, October 7-10, : 1033-1040.

Srk_steffen, Robertson and Kirsten, 1989. Draft Acid Rock Technical Guide. BC AMD Task Force, Vol. 1.

Svensson, B., Martensson, Mathiasson, L. and Eskilsson, L., 2005. Leachability testing of metallic wastes, *Waste Management and Research*, 23 : 457-467.

Tipre, D.R. et Dave, S.R., 2004. Bioleaching process for Cu-Pb-Zn bulk concentrate at high pulp density. *Hydrometallurgy* 75, 37-43.

Teixeira, E.C., Sanchez, J.D., Fernandes, L.D., Formoso, M.L.L., Pergonini, J. And Perstana, M.H.D., 1997. A preliminary study of metals in sediments from areas influenced by coal processing and steel industry activities – Baixo Jacui region, RS – Brazil. *Environmental Technology* 18(6), pp 581 – 592

Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979. Sequential Extraction procedure for the Speciation of particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, 51:7.

Tessier, A. and Campbell, P.G.C., 1990 and 1991. Comment on « Pitfalls of sequential extractions » by P. M. V. Nirel and F. M. M. Morel, *Water. Reseach.* 24, pp 1055 – 1056. *Water Research* 25(1), pp 115 – 117.

TSM., 2003. Evolutions réglementaires en matière d'assainissement. Quel devenir pour les boues résiduaires urbaines ? *Revue des Techniques Sciences et Méthodes*, n°2, Paris, pp 28-36.

Ure, A.M., 1996. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The Science of the Total Environment*, 178: 3 – 10.

Ure, A. M., Quevauviller, PH., Muntau, H. and Griepink, B. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction technique. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 51 : 135 – 151.

Uryga, A., Sadowsky, Z., Grotowski, A., 2004. Bioleaching of cobalt from mineral products, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 38, 291 – 299.

Van Der Sloot, H.A., Hearman, L. And Quevauviller, PH., 1997. Harmonization of leaching/extraction tests. Amsterdam, 281 p.

Wang, X., Forssberg, E., 1989. A study of the natural and induced hydrophobicity of some sulphide minerals by collectorless flotation. In: Dobby, G.S., Rao, S.R. (Eds.), *Processing of Complex Ores*. Pergamon, Elmsford, NY, pp. 3– 19.

Wang, X., Forssberg, E. and Bolin, N., 1989. Pyrrhotite Activation by Cu(II) in Acidic to Neutral pH Media. *Scandinavian J. Metallurgy*, 18, 271-279.

Wang, X. and Forssberg, E., 1996. The solution electrochemistry of the sulphide – xanthate – cyanide systems in sulfide mineral flotation, *Minerals Engineering*, 9 (5): 527-546.

Wang, X.H, Forssberg, K.S.E. et Bolin, N.J., 1998. Thermodynamic calculations on iron – containing sulphide mineral flotation systems. I. The stability of iron – xanthate, *Inter. J. Miner. Process.*, 27: 1 – 19.

Wills, B.A., 2001. Mineral Processing Technology, An introduction to the practical aspect of ore treatment and mineral recovery, sixth edition, Butterworth – Heinemann, pp 269 – 273.

Wiertz, J., 1997. Lixiviation bactérienne de la chalcopryrite : Rôle et importance du fer. Collection des publications de la Faculté des Sciences appliquées n°163, Université de Liège, Thèse de doctorat.

Wet, J.R., Pistorius, P.C. and Sandenbergh, R.F., 1997. The influence of cyanide on pyrite flotation from gold leach residue with sodium isobutyl xanthate. *Inter. J. Miner. Process.* 49: 149 – 169.

Xu, D. and Aplan, F., 1994. Joint use of Metal Ion Hydroxyl Complexes and Organic polymers to Depress Pyrite and Ash during Coal Flotation. *Min. Metal Process.*, 1994, 11,223-230.

Yigit, E. and Safat, G. O., 2004. Effects of surface alteration phenomena on flotability of copper minerals of Kure-Bakibaba ore, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 248 : 105–109.

Yong, R.N.; Mohamed, A.M.O. and Warkentin, B.P., 1992. Principles of contaminant transport in soils. *Developments in Geotechnical Engineering*, 73, Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 327 p.

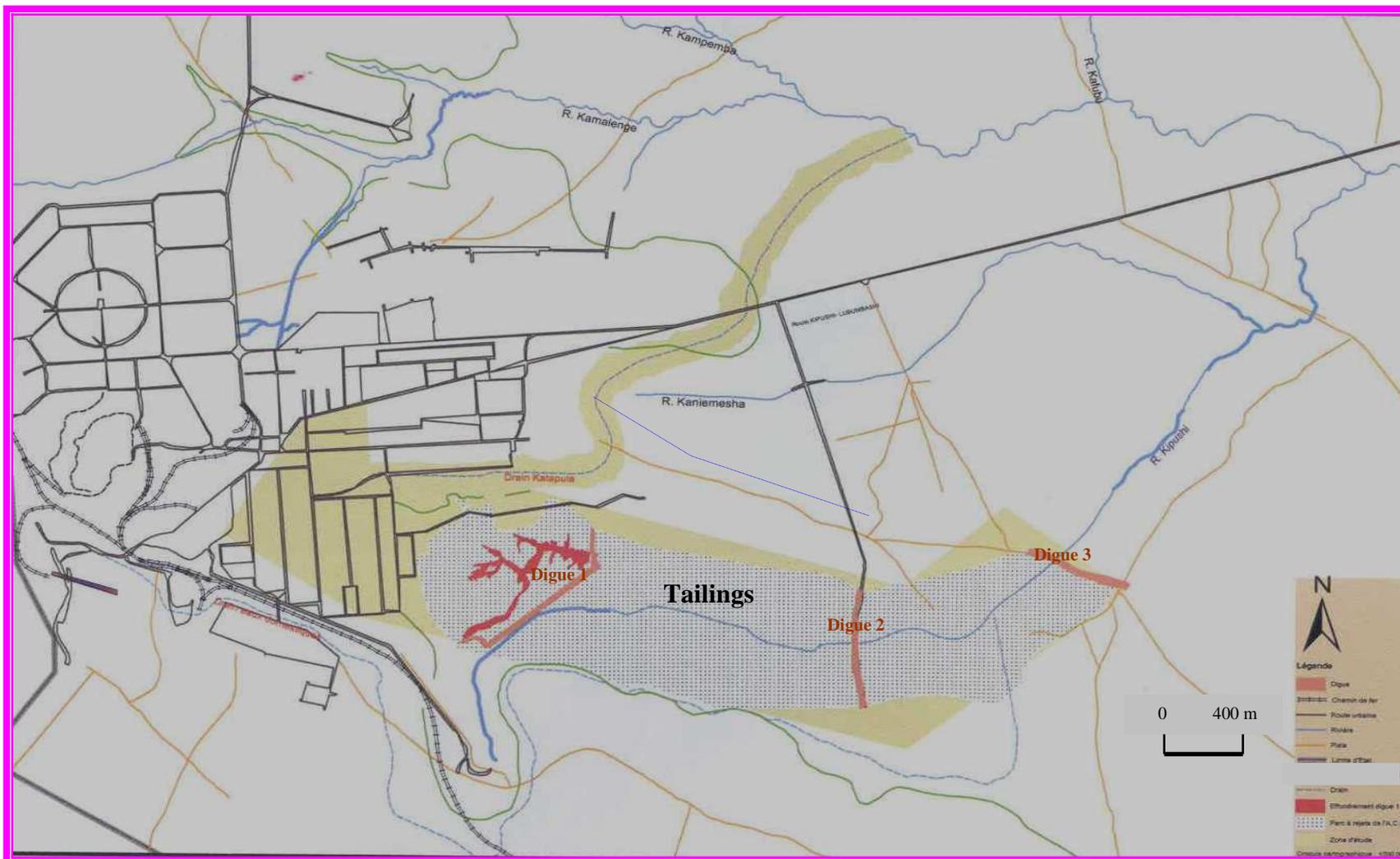
Zhang, Q., Rao, S.R., Finch, J.A.1992. Flotation of sphalerite in the presence of iron ions. *Colloids Surf.* 66, 81– 89.

Zehri, M., 1997. Morphologie et mécanisme de la biolixiviation de la pyrite. Application à la valorisation des métaux précieux du rejet de boumadine (Maroc). Thèse de doctorat, collection des publications de la Faculté des Sciences appliquées n° 158, Liège, Belgique.

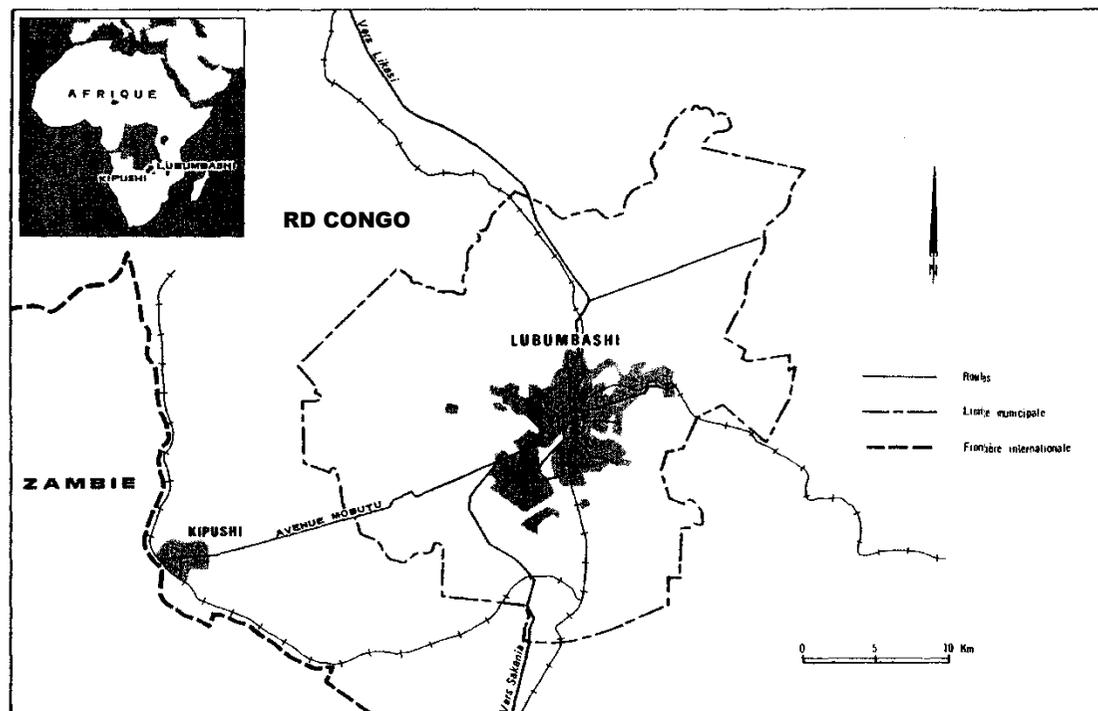
Annexe A - Localisation des digues par rapport à la ville de Kipushi (image google earth)



Annexe B - Localisation des tailings sur la carte de Kipushi



Annexe C- Localisation de la ville de Kipushi par rapport à la ville de Lubumbashi (R.D.Congo)



Annexe D - Projet CEN/TC292/WG6/N148« pH dependance test » (Fiche AFNOR - Tests de lixiviation)

Catégorie de test : Test de lixiviation en batch

Titre : Caractérisation de déchets -Influence du pH en conditions stationnaires

Références bibliographiques : CEN/TC 292/WG6 N148, avril 1999

Domaine d'application : Matériaux granulaires inorganiques et Sols

Mode de mobilisation : Mise en solution à différents pH : solubilisation en phase aqueuse => détermination de la capacité de neutralisation acide ou basique du matériau (ANC, BNC)

Matériau expérimenté : Déchets granulaires, boues, sols

DESCRIPTION DU PROTOCOLE

Préparation de l'échantillon : Broyage < 1 mm. Séchage à l'air libre (T < 40°C, ISO/DIS 11465)

Nature et composition de la solution mise en œuvre : Eau déminéralisée (5 < pH < 7 et conductivité < 0,2 $\mu\text{S/m}$), Acide nitrique ou chlorhydrique 1 et 5 mol/l, Hydroxyde de sodium 1 et 5 mol/l

CONDITIONS OPERATOIRES

Température ambiante

Agitation par retournement

L/S = 10

8 valeurs de pH incluant les valeurs 4 et 12 et un pH « naturel » (aucun ajout d'acide ni de base), 2 options: .Addition automatique

.Addition manuelle

Procédure de titration : introduction de l'échantillon et de l'eau -agitation de 30 min - repos de 10 min -mesure du pH -ajout dosé (concentration et volume connus) d'acide -agitation de 15 min -repos de 10 min -mesure du pH. On poursuit de la même manière jusqu'à pH 4 et on établit la courbe de titration ANC (pH = f (vol à ajouter)).

Par ajout de base sur un nouvel échantillon, on établit, comme précédemment, la courbe BNC.

Test:

Méthode automatique (ex pH-stat leaching test) :

Introduction de l'échantillon et de l'eau -mise en place du titrateur automatique - agitation de 10 min -mesure du pH -ajout du volume nécessaire pour atteindre le pH souhaité -agitation de 24 h -mesure du volume V1 d'acide ou de base ajouté par le titrateur pour maintenir le pH constant -agitation de 24 h -nouvelle mesure du volume V2 - si $V2 < 10 \% V1$, état

stationnaire atteint, fin du test, sinon prolongation jusqu'à 5 à 7 jours. Le test n'est pas valide si le volume ajouté reste toujours $> 15 \% V_2$.

Méthode manuelle :

introduction de l'échantillon et de l'eau -ajout du volume d'acide ou de base nécessaire pour atteindre le pH souhaité -agitation de 30 min -mesure du pH -si différent du pH souhaité ajouter un volume supplémentaire -agitation de 3 h - mesure du pH -si différent du pH souhaité ajouter un volume supplémentaire - agitation de 24 h- mesure du pH (pH1) -agitation de 24 h -mesure du pH (pH2) -si $pH_2 < pH_1 \pm 0,3$ l'état stationnaire est atteint et le test s'arrête, sinon on prolonge jusqu'à 5 à 7 jours -si le pH final reste toujours $> pH_2 \pm 0,3$, le test n'est pas valide. Laisser reposer et prendre la conductivité.

Traitement de l'extrait : Filtration $< 0,45 \mu m$, Acidification à $pH < 2$ pour le dosage des métaux.

Utilisation prévue de l'extrait : Mesure du pH à chaque temps de contact

Annexe E - Extractions séquentielles (Fiche AFNOR : tests de caractérisation)

Catégorie de test : Extractions en batch, test de caractérisation chimique

Titre : Extractions séquentielles

Références bibliographiques : Tessier et al., 1979

Pays : Etats-Unis et Canada

Domaine d'application Initial : Sédiments, Sols et Déchets

Mode de mobilisation : Solubilisation ou dégradation de la phase liante

Matériau expérimenté : Sédiments, déchets granulaires, boues, sols pollués

DESCRIPTION DU PROTOCOLE

Préparation de l'échantillon : Tamisage à 2 mm

Nature et composition de la solution mise en œuvre : Sels neutres, acides faibles, agents réducteurs, agents oxydants, acides forts

Conditions opératoires : N extractions successives ($2 < N < 9$)

T ambiante et lumière naturelle sauf spécifications particulières

Temps de contact variable pour chaque étape selon le protocole utilisé ($1 \text{ h} < t < 16 \text{ h}$)

Agitation par retournement.

Traitement de l'extrait : Filtration $< 0,45 \mu\text{m}$

Utilisation prévue de l'extrait : Analyse quantitative des extraits (concentration, conductivité, pH, potentiel oxydo-réducteur)

Utilisation du solide résiduel : Eventuelle digestion à l'acide pour fraction résiduelle

FACILITE DE MISE EN ŒUVRE

Non. Manipulations assez lourdes et contraignantes.

AVANTAGES

Faible quantité d'échantillon nécessaire et Résultats rapides (4 jours maximum).

LIMITES

Impossibilité de comparaisons interlaboratoires (protocoles trop différents): cependant un effort d'harmonisation est en cours.

Limites expérimentales: phénomène de redistribution, non sélectivité des réactifs utilisés.

Interprétations des résultats: définissent au mieux une spéciation opérationnelle

DEGRE DE VALIDATION

Actuellement à l'étude par le Réseau Européen d'Harmonisation et de Standardisation des Tests de lixiviation-extraction -> définition d'un protocole standardisé.

PISTES POUR L'ADAPTATION DU TEST

Simplification des protocoles existants, réduction des temps de contact (pour éviter la redistribution).

Quelques protocoles existants :

Références citées par	Fraction échangeable	Fraction liée aux carbonates	Fraction liée aux oxydes de Fe et Mn	Fraction liée à la matière organique	Fraction résiduelle	Autres phases
Blanchard, 2000						
Gupta et Chen, 1975	2. CH ₃ COONH ₄	3. CH ₃ COOH	4. NH ₂ OH, HCl / HNO ₃ dilué	5. H ₂ O ₂ /HNO ₃ (85°C) + CH ₃ COONH ₄ /HNO ₃ dilué	7. HNO ₃ + HF + HClO ₄	Soluble: eau bidistillée
Engel et al., 1977	1. (Echangeable + adsorbé) CH ₃ CHOONH ₄	2. NH ₂ OH, HCl		3. H ₂ O ₂ /HNO ₃	4. Na ₂ S ₂ O ₄ + HNO ₃ + HF	
Tessier et al., 1979	1. MgCl ₂	2. CH ₃ COOH / CH ₃ COONa	3. NH ₂ OH, HCl / CH ₃ COOH 25% (96°C)	4. H ₂ O ₂ /HNO ₃ (85°C) + CH ₃ COONH ₄	5. HF + HClO ₄	
Sposito et al., 1982	1. KNO ₃		2. Na ₂ EDTA	3. NaOH	5. HNO ₃ (80°C)	
Chang et al., 1984	1. KNO ₃	4. Na ₂ EDTA		3. NaOH	5. HNO ₃	2. Adsorbée: eau désionisée
Flores-Rodriguew, 1992	1. CH ₃ COONH ₄	2. CH ₃ COOH	3. NH ₂ OH, HCl / CH ₃ COOH 25% (86°C) CH ₃ COONH ₄	4. H ₂ O ₂ / HNO ₃	5. HNO ₃ + HClO ₄	
Ure et al., 1993	1.(échangeable + carbonates) CH ₃ COOH		2. NH ₂ OH, HCl	3. H ₂ O ₂ (85%) + NH ₄ Oac		
Yong et al., 1993	1. KNO ₃	2. CH ₃ COOH / CH ₃ COONa	3. NH ₂ OH, HCl	4. H ₂ O ₂	5. HCl + HF + HClO ₄	
Urasa et Macha, 1996	1. KNO ₃	4. EDTA		3. NaOH	5.(don't sulfures) HNO ₃	2. Adsorbée: eau demineralise
Quevauviller et al., 1997	1.(échangeable + carbonates) CH ₃ COOH		2. NH ₂ OH, HCl	3. CH ₃ COONH ₄ + H ₂ O ₂		

Annexe F - Résultats de dosage du cadmium et du plomb dans les échantillons de sang prélevés sur les enfants qui vivent dans les quartiers voisins des tailings de Kipushi

N° de l'échantillon	Age (calculé par rapport à la date de prélèvement)	Poids de l'enfant (kg)	Teneur en Pb (µg/l de sang)	Comparaison de la teneur en Pb à la norme de l'OMS	Teneur en Cd (µg/l de sang)	Comparaison de la teneur en Cd à la norme de l'OMS
1	10 mois	9,60	131	+	0,42	-
2	9 mois	8,80	356	+	0,25	-
3	2 mois	4,50	16	-	<0,01	-
4	5 mois	6,20	35	-	0,23	-
5	8 mois	8,10	114	+	<0,01	-
6	10 mois	8,90	293	+	0,53	-
7	4 mois	8,10	122	+	0,55	-
8	2 mois	4,90	38	-	0,45	-
9	10 mois	9,00	89	-	0,40	-
10	4 mois	7,00	201	+	1,68	+
11	8 mois	8,80	145	+	0,42	-
12	3 mois	6,00	64	-	0,40	-
13	2 mois	4,70	71	-	0,38	-
14	8 mois	7,00	49	-	0,51	-
15	7 mois	7,00	139	+	0,37	-
16	4 mois	5,60	42	-	0,42	-
17	5 mois	6,70	140	+	0,43	-
18	7 mois	7,70	111	+	0,43	-
19	4 mois	5,90	<1	-	0,38	-
20	7 mois	8,20	112	+	0,39	-
21	8 mois	7,90	65	-	0,41	-
22	8 mois	6,90	239	+	1,45	+
23	5 mois	7,60	127	+	0,37	-
24	14 mois	7,90	105	+	0,50	-
25	1 mois	3,90	31	-	0,39	-
26	4 mois	6,20	103	+	1,00	+
27	5 mois	6,20	252	+	<0,01	-
28	4 mois	6,50	127	+	<0,01	-
29	8 mois	8,70	327	+	0,15	-
30	5 mois	5,90	87	-	<0,01	-
31	12 mois	8,80	45	-	<0,01	-
32	4 mois	7,60	47	-	<0,01	-
33	2 mois	5,90	12	-	<0,01	-
34	10 mois	7,90	135	+	0,03	-

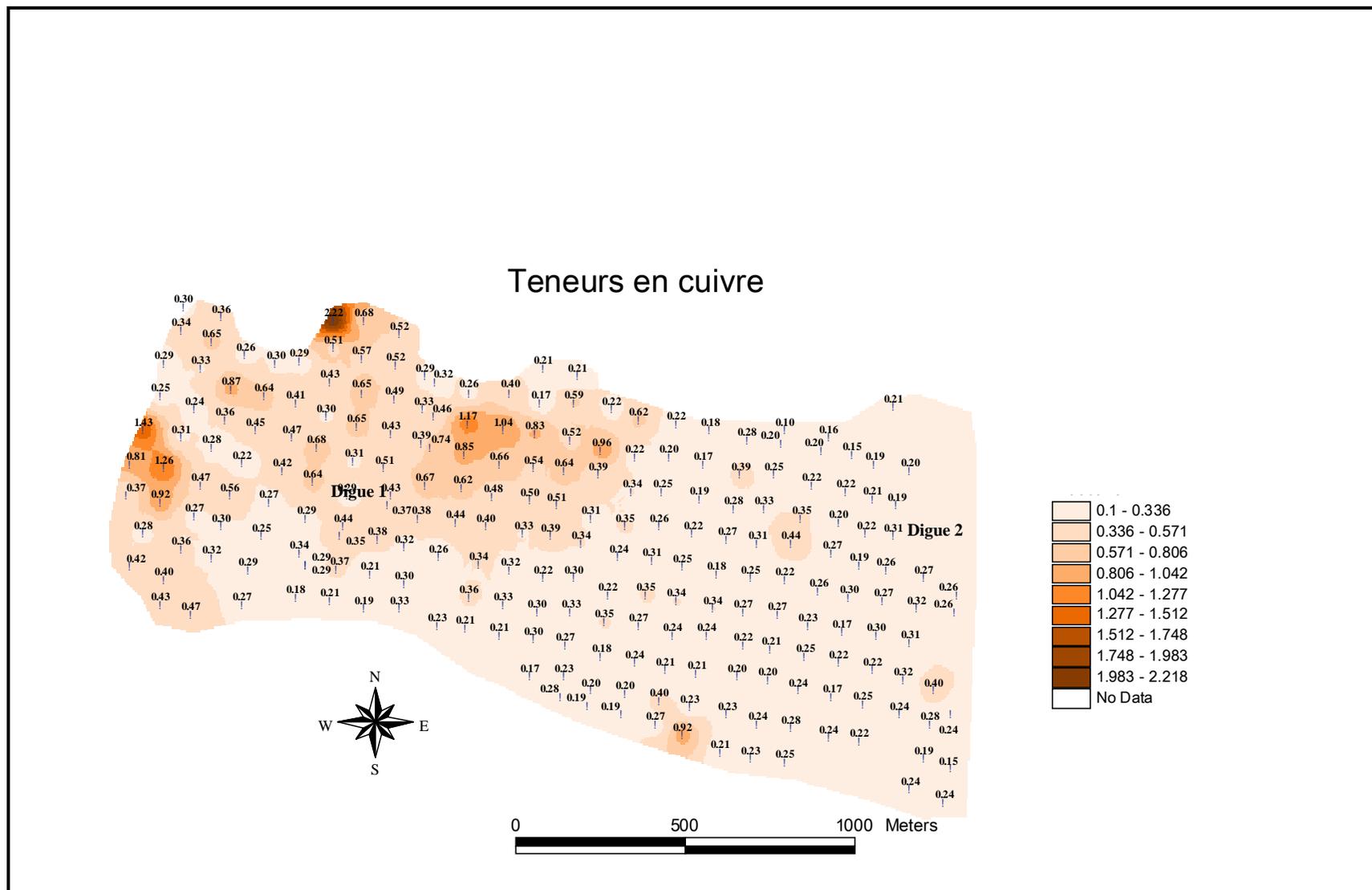
+ pour signifier la valeur dépasse la norme admise

- la valeur est inférieure à la norme admise

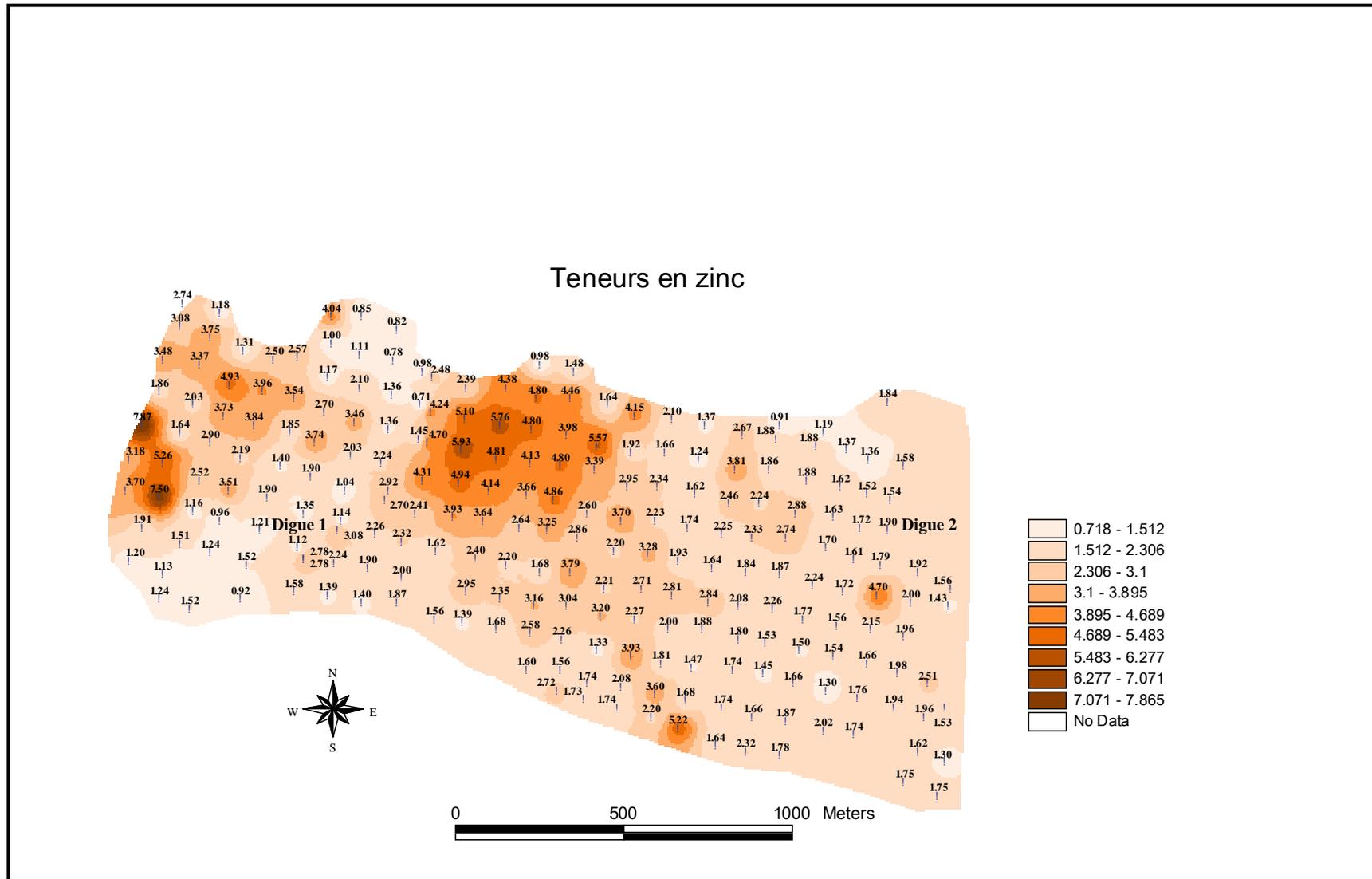
Normes de l'OMS

- **Cadmium dans le sang** : Pour une population générale qui n'est pas professionnellement exposée au cadmium, la concentration « normale » est inférieure à 5 µg de Cd par litre de sang. La concentration « normale » est inférieure à 1 µg de Cd par litre de sang chez les non-fumeurs stricts, qui ne sont pas professionnellement exposés.
- **Plomb dans le sang** : Pour une population générale adulte qui n'est pas professionnellement exposée au plomb, la concentration « normale » est inférieure à 150 µg de Pb par litre de sang. Pour les enfants en bas âge, la concentration « normale » admise est inférieure à 100µg de Pb par litre de sang.

Annexe G – Répartition spatiale du Cu aux tailings 1 et 2 (données sources : Echantillonnage des digues par les services géologiques de la Gécamines Kipushi en 1995)



Annexe H – Répartition spatiale du Zn aux tailings 1 et 2 (données sources : Echantillonnage des digues par les services géologiques de la Gécamines Kipushi en 1995)



Annexe I - Détails des analyses des 54 échantillons prélevés à la digue 1 (Campagne 2)

Echant.	% Cu	% Fe	% Zn	% S _{total}	% (S _{total} - S _{ZnS})	AP Stotal	AP (S _{total} - S _{ZnS})	NP	NP/AP Stotal	DMA Stotal	NP/AP (S _{total} - S _{ZnS})	DMA (S _{total} - S _{ZnS})
1	1,37	6,00	5,75	6,87	4,70	214,69	146,89	96,30	0,45	oui	0,66	oui
2	1,22	5,50	5,00	5,50	3,61	171,88	112,92	92,70	0,54	oui	0,82	oui
3	0,69	4,50	4,20	4,12	2,54	128,75	79,23	81,00	0,63	oui	1,02	incertain
4	0,37	2,75	3,16	2,75	1,56	85,94	48,68	105,75	1,23	incertain	2,17	non
5	0,53	3,60	3,16	2,75	1,56	85,94	48,68	101,25	1,18	incertain	2,08	non
6	1,28	5,50	5,48	3,44	1,37	107,50	42,89	88,88	0,83	oui	2,07	non
7	0,78	3,50	3,99	4,12	2,61	128,75	81,71	84,38	0,66	oui	1,03	incertain
8	0,52	6,00	2,48	5,50	4,56	171,88	142,63	110,25	0,64	oui	0,77	oui
9	0,38	4,60	2,13	3,40	2,60	106,25	81,14	112,50	1,06	incertain	1,39	incertain
10	1,06	5,40	2,90	3,44	2,35	107,50	73,31	110,25	1,03	incertain	1,50	incertain
11	0,60	16,00	3,31	11,02	9,77	344,38	305,35	92,80	0,27	oui	0,30	oui
12	0,62	4,10	4,14	8,25	6,69	257,81	209,00	99,57	0,39	oui	0,48	oui
13	0,70	4,00	3,51	7,56	6,24	236,25	194,86	105,06	0,44	oui	0,54	oui
14	0,44	3,91	3,04	3,74	2,59	116,88	81,03	127,80	1,09	incertain	1,58	incertain
15	0,59	4,00	4,54	5,25	3,54	164,06	110,53	123,88	0,76	oui	1,12	incertain
16	1,15	9,80	3,68	12,37	10,98	386,56	343,17	88,59	0,23	oui	0,26	oui
17	0,57	7,80	3,31	10,31	9,06	322,19	283,16	93,34	0,29	oui	0,33	oui
18	0,69	5,60	5,29	8,25	6,25	257,81	195,44	99,57	0,39	oui	0,51	oui
19	0,65	2,30	4,00	4,12	2,61	128,75	81,59	101,22	0,79	oui	1,24	incertain
20	0,94	7,80	3,34	6,18	4,92	193,13	153,74	111,40	0,58	oui	0,72	oui
21	0,94	12,60	2,79	10,99	9,94	343,44	310,54	87,00	0,25	oui	0,28	oui
22	1,73	8,10	2,87	4,12	3,04	128,75	94,91	107,41	0,83	oui	1,13	incertain
23	0,34	9,30	2,04	6,87	6,10	214,69	190,63	103,49	0,48	oui	0,54	oui
24	0,37	7,85	2,06	6,87	6,09	214,69	190,40	79,97	0,37	oui	0,42	oui
25	0,67	8,55	1,96	5,50	4,76	171,88	148,77	67,42	0,39	oui	0,45	oui
26	0,41	12,20	2,61	8,25	7,27	257,81	227,04	111,38	0,43	oui	0,49	oui
27	0,52	9,05	2,27	6,87	6,01	214,69	187,92	48,00	0,22	oui	0,26	oui
28	0,20	5,60	1,79	5,18	4,50	161,88	140,77	84,38	0,52	oui	0,60	oui
29	0,31	9,35	2,85	5,50	4,42	171,88	138,27	52,86	0,31	oui	0,38	oui
30	0,40	8,35	2,20	5,50	4,67	171,88	145,94	33,75	0,20	oui	0,23	oui
31	0,77	10,50	2,23	3,12	2,28	97,50	71,21	103,60	1,06	incertain	1,45	incertain
32	0,32	7,70	2,53	5,50	4,55	171,88	142,04	64,13	0,37	oui	0,45	oui
33	0,35	4,80	2,20	4,12	3,29	128,75	102,81	134,40	1,04	incertain	1,31	incertain
34	0,43	12,85	3,31	9,62	8,37	300,63	261,60	67,50	0,22	oui	0,26	oui
35	0,32	10,45	2,35	8,25	7,36	257,81	230,10	102,60	0,40	oui	0,45	oui
36	0,40	10,20	2,33	4,00	3,12	125,00	97,53	128,60	1,03	incertain	1,32	incertain
37	0,28	4,65	2,16	3,44	2,63	107,50	82,03	118,25	1,10	incertain	1,44	incertain
38	0,31	4,45	3,83	3,50	2,05	109,38	64,22	113,60	1,04	incertain	1,77	incertain
39	0,45	5,20	2,42	4,87	3,96	152,19	123,65	111,38	0,73	oui	0,90	oui
40	0,58	4,40	2,40	4,50	3,59	140,63	112,33	127,80	0,91	oui	1,14	incertain
41	0,54	3,25	1,70	4,00	3,36	125,00	104,96	129,12	1,03	incertain	1,23	incertain
42	0,69	4,40	1,80	3,74	3,06	116,88	95,65	132,60	1,13	incertain	1,39	incertain
43	0,53	3,80	2,40	3,44	2,53	107,50	79,20	109,80	1,02	incertain	1,39	incertain
44	0,34	2,60	1,43	3,00	2,46	93,75	76,89	112,30	1,20	incertain	1,46	incertain
45	0,38	2,75	1,40	3,12	2,59	97,50	80,99	103,20	1,06	incertain	1,27	incertain
46	0,32	4,08	1,40	4,50	3,97	140,63	124,12	126,30	0,90	oui	1,02	incertain
47	0,49	3,88	1,47	3,12	2,57	97,50	80,17	128,60	1,32	incertain	1,60	incertain
48	0,48	3,90	1,40	3,60	3,07	112,50	95,99	118,50	1,05	incertain	1,23	incertain
49	0,32	2,75	1,46	3,12	2,57	97,50	80,29	121,00	1,24	incertain	1,51	incertain
50	0,49	4,14	1,80	3,60	2,92	112,50	91,28	137,80	1,22	incertain	1,51	incertain
51	0,43	3,02	1,28	2,75	2,27	85,94	70,85	128,60	1,50	incertain	1,82	incertain
52	0,62	8,15	2,40	4,58	3,67	143,13	114,83	102,70	0,72	oui	0,89	oui
53	0,46	6,50	2,62	4,12	3,13	128,75	97,86	118,70	0,92	oui	1,21	incertain
54	0,65	5,75	3,80	4,87	3,44	152,19	107,38	121,00	0,80	oui	1,13	incertain
Moyenne	0,59	6,26	2,81	5,32	4,25	166,13	132,95	103,04				
minimum	0,20	2,30	1,28	2,75	1,37	85,94	42,89	33,75				
maximum	1,73	16,00	5,75	12,37	10,98	386,56	343,17	137,80				