

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 17854**

---

(54) Elimination des arsenic et du soufre de minerais cobaltifères.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 22 B 1/04, 23/02 // C 01 B 17/06; C 01 G 28/02.

(22) Date de dépôt..... 10 juillet 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 30-1-1981.

---

(71) Déposant : THE HANNA MINING CO., résidant aux EUA,

(72) Invention de : Adolfo R. Zambrano.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet, Martin et Schrimpf,  
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour éliminer le soufre et l'arsenic de minerais cobaltifères, et plus particulièrement un procédé qui entraîne la formation d'une quantité négligeable de sulfure d'arsenic et/ou d'arsine indésirables.

On trouve du cobalt dans la nature combiné avec un grand nombre d'éléments différents. La présente invention concerne un procédé pour traiter des minerais qui contiennent non seulement du cobalt, mais aussi des quantités importantes d'arsenic et de soufre. Deux minerais majeurs de sulfure complexe d'arsenic sont l'arsénopyrite ((Fe,Co)AsS) et la cobaltite ((Co,Fe)AsS). Un certain nombre de procédés ont été suggérés dans la technique antérieure pour éliminer l'arsenic et le soufre de tels minerais. Une des techniques assez anciennes pour éliminer l'arsenic consiste à soumettre le minerai à des conditions de grillage de manière que l'arsenic se dégage sous la forme d'acide arsénieux, après quoi le minerai est traité encore d'une manière ou d'une autre généralement par fusion. La formation de l'acide arsénieux est un inconvénient net de ce procédé car il est extrêmement toxique et il est difficile à vendre comme produit.

Des procédés pour vaporiser l'arsenic à partir du minerai avec le chlore ont été suggérés et utilisés industriellement, mais ils sont coûteux aussi. Il est bien connu que l'on peut éliminer facilement l'arsenic quand l'arséniure est fondu en même temps qu'une grande quantité d'un minerai sulfure, mais cela entraîne une dilution du cobalt avec une grande quantité de fer et/ou de cuivre. Cette technique n'est donc pas très économique, sauf si le fer et/ou le cuivre peuvent être par la suite séparés du cobalt.

Des procédés ont été décrits aussi pour éliminer l'arsenic et le soufre en chauffant le minerai dans des conditions réductrices. Dans cette technique, toutefois,

la formation de  $As_2S_3$ , de  $As_2S_2$  et de  $AsH_3$  est inévitable. Les deux premiers composés conduisent à des difficultés opératoires en raison de leur caractère poisseux et le troisième composé, l'arsine, est un  
5 poison gazeux indésirable qui doit être évité dans toute la mesure possible.

La présente invention concerne un procédé pour éliminer l'arsenic et le soufre de minerais contenant du cobalt qui n'entraîne pas la formation de  $As_2S_3$  ou  
10 de  $As_2S_2$ , réduisant ainsi les problèmes posés par le caractère poisseux de ces composés. Le procédé selon l'invention peut aussi être utilisé pour éliminer l'arsenic et le soufre de minerais avec formation d'une quantité négligeable d'arsine. Le procédé selon  
15 la présente invention comprend les étapes consistant à :

a) oxyder le minerai à une température d'au moins  $700^{\circ}C$  environ de façon à réduire la teneur en soufre du minerai au niveau désiré, et

b) chauffer le minerai oxydé avec un agent réducteur à une température d'au moins  $700^{\circ}C$  environ de manière à éliminer l'arsenic du minerai, et

c) recueillir une matière solide contenant du cobalt enrichie comme produit du procédé.

Bien qu'il concerne principalement le traitement de minerais cobaltite et de concentrés, le procédé selon la présente invention est applicable à une grande variété de minerais contenant du cobalt, du soufre et de l'arsenic comme l'arsénopyrite. Bien que des minerais puissent être traités avec le procédé selon l'invention,  
30 le procédé est généralement mis en oeuvre sur des concentrés de sulfure obtenus à partir des minerais naturels par une technique de flottage en vrac du sulfure. Le concentré de sulfure en vrac obtenu est traité ensuite par un procédé modifié du Bureau Of  
35 Mines des Etats Unis d'Amérique qui comprend un grillage partiel du concentré à  $450^{\circ}C$  suivi du flottage sélectif

de la cobaltite. Le concentré cobaltite : sulfure obtenu de cette manière est le concentré qui est utilisé dans les exemples ci-après. Des exemples d'analyses de concentrés typiques de cobaltite obtenus de cette manière sont résumés dans le Tableau I suivant :

Tableau I

Concentrés	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>As</u>	<u>S</u>	<u>Fe/As</u>
A	11,45	22,16	30,47	20,85	0,38
B	10,0	25,2	32,1	24,1	0,31
C	8,25	15,21	22,0	9,2	0,38

Les minerais de cobalt et les concentrés de cobalt tels que ceux décrits ci-dessus sont oxydés selon le procédé de l'invention par chauffage à une température d'au moins 700°C environ et de préférence à une température comprise entre 700°C et 800°C environ dans une atmosphère oxydante comme l'air. Durant cette étape d'oxydation, la cobaltite dans le concentré de sulfure est oxydée en plusieurs arsénates de cobalt et de fer tels que, par exemple,  $\text{Co}_3\text{As}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Fe}_4\text{As}_2\text{O}_{11}$  et  $\text{Co}_6\text{As}_2\text{O}_{11}$ , et il n'y a pas d'arsine formée dans cette étape d'oxydation. En plus de la formation des arsénates, l'étape de grillage et d'oxydation réduit la concentration du soufre dans le produit oxydé. L'oxydation du concentré de minerai est conduite pendant un laps de temps suffisant pour transformer le cobalt et le fer en arsénates et pour éliminer la quantité désirée de soufre du minerai sous la forme d'oxydes de soufre. Généralement, l'oxydation sera conduite pendant un laps de temps compris entre 3 et 10 heures environ, bien que des périodes plus longues puissent être nécessaires pour des minerais individuels afin de réduire encore la teneur en soufre à un bas niveau désiré.

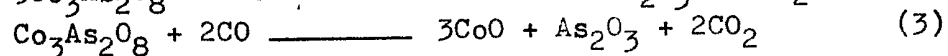
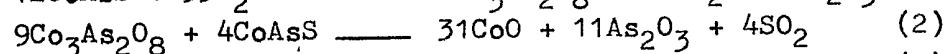
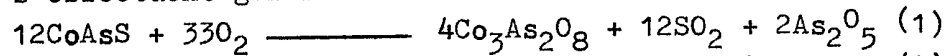
Après achèvement de l'étape d'oxydation, le produit oxydé est chauffé et maintenu à une température d'au moins 700°C en présence d'un agent réducteur, ce qui entraîne l'élimination de l'arsenic du minerai oxydé obtenu dans l'étape a. Les arsénates de cobalt et de fer sont réduits en oxyde de cobalts et en anhydride arsénieux qui est éliminé à l'état de gaz. La réaction de réduction est conduite à une température d'au moins 700°C environ et est conduite de préférence à une température comprise entre 700°C et 800°C. Bien que la réduction puisse être conduite pendant des périodes plus longues ou plus courtes, la réaction de réduction est généralement conduite pendant une période comprise entre 2 et 6 heures environ.

La réduction du minerai oxydé peut être effectuée avec n'importe lesquels des agents réducteurs connus qui peuvent être gazeux, liquides ou solides. Des agents réducteurs gazeux utilisables pour la réduction comprennent l'hydrogène, des mélanges de gaz contenant de l'hydrogène, l'oxyde de carbone et des mélanges de gaz contenant de l'oxyde de carbone. Quand l'agent réducteur est une matière gazeuse, n'importe quel équipement dans lequel une mise en contact peut être effectuée entre un gaz et une matière solide peut être utilisé pour la réduction. Par exemple, on peut utiliser des techniques à lit fixe, à lit mobile et à lit fluide.

Les concentrés de minerais oxydés obtenus dans l'étape a peuvent aussi être réduits par chauffage avec un agent réducteur solide comme du carbone, du charbon de bois, de la houille ou du coke ou avec un hydrocarbure solide ou liquide comme le fuel-oil Bunker C. On a trouvé qu'une petite quantité du concentré de sulfure de cobalt de départ est particulièrement efficace comme agent réducteur, entraînant la formation de seulement une quantité négligeable de

sulfure d'arsenic et de pas du tout d'arsine. L'anhydride arsénieux gazeux peut être condensé et recueilli.

Bien qu'on ne veuille pas être lié par un mécanisme quelconque de réaction ou de formation, on pense que les réactions d'oxydation et de réduction s'effectuent généralement comme suit :



La quantité d'agent réducteur à utiliser dans l'étape b peut être déterminée par l'homme de l'art d'après une analyse du minerai oxydé et d'après une considération du produit désiré. Quand des agents réducteurs solides sont mélangés avec le minerai oxydé dans le four de réduction, la quantité d'agent réducteur solide peut être comprise entre 5 % environ et 30 % environ en poids par rapport au poids du minerai oxydé que l'on traite. Comme mentionné ci-dessus, la quantité d'agent réducteur utilisée est déterminée d'après une considération de la nature du minerai que l'on traite et des propriétés ou de l'analyse désirées dans le produit final. Par exemple, il est souvent souhaitable que l'on puisse régler le rapport du fer à l'arsenic dans le produit de manière à obtenir un rapport qui entraînera la précipitation d'une quantité maximale d'arséniate ferrique sans la nécessité d'additifs chimiques supplémentaires quand le produit réduit est lessivé avec une solution acide. On pense que le rapport idéal et optimal du fer à l'arsenic est de 0,75, bien que la présence d'arsenic supplémentaire puisse être avantageuse parce qu'il peut ne pas être complètement soluble. Dans d'autres cas, il peut être avantageux d'avoir un rapport inférieur à 0,75 comme, par exemple, quand il est souhaitable d'avoir un peu d'arsenic dans le produit final.

Les exemples suivants illustrent le procédé

selon l'invention. A moins d'indication contraire, toutes les parties et tous les pourcentages sont en poids.

#### Exemple 1

5 Le concentré de sulfure utilisé dans cet exemple est le concentré désigné par A dans le Tableau 1 qui est un concentré de cobaltite provenant du district de Blackbird Creek dans l'Idaho et qui a été  
10 soumis à un grillage partiel à 450°C, suivi d'un flottage sélectif pour recueil du concentré de cobaltite: sulfure. Le grillage du premier stade pour élimination du soufre est conduit dans un réacteur à lit fluide de 10,16 cm à 750°C à une vitesse "freeboard" de 0,3 à 0,4 m/s environ. La durée de séjour dans le réacteur  
15 est de 6 heures environ. Une analyse typique du produit oxydé recueilli est la suivante : fer, 11,93 % ; cobalt, 20,65 % ; arsenic, 27,38 % ; soufre, 0,12 % et rapport du fer à l'arsenic, 0,43.

20 La réaction de réduction de la deuxième étape (ou réaction de grillage dans des conditions réductrices) pour l'élimination de l'arsenic est conduite aussi dans un réacteur à lit fluide de 10,16 cm en utilisant 10 % en poids du concentré de sulfure (par rapport au poids du minerai oxydé) comme agent réducteur. La  
25 durée de séjour dans le réacteur maintenu à 750°C environ est de 3,5 heures environ. Une analyse typique du produit de la réaction de réduction est la suivante : fer, 14,67 % ; cobalt, 25,9 % ; arsenic, 16,29 % ; soufre, 0,08 % ; et rapport fer/arsenic, 0,9.

#### Exemple 2

30 On répète le mode opératoire de l'exemple 1, à ceci près qu'on utilise seulement 8 % en poids du concentré cobalt:sulfure comme agent réducteur. Le produit obtenu de cette manière a l'analyse suivante :  
35 fer, 13,97 % ; cobalt, 31,85 % ; arsenic, 13,95 % ; soufre, 0,42 %.

Exemple 3

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, à ceci près qu'on utilise 25 % en poids du concentré cobalt:sulfure comme agent réducteur dans la réaction de réduction. Le produit obtenu de cette manière a l'analyse typique suivante : fer, 19,17 % ; cobalt, 30,39 % ; arsenic, 6,2 % ; soufre, 2,06 % et rapport fer/arsenic, 3,09.

Exemple 4

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, à ceci près que l'agent réducteur utilisé dans la deuxième étape est un mélange oxyde de carbone:anhydride carbonique contenant 37,5 % de CO et que la vitesse spatiale gazeuse est comprise entre 0,3 et 0,45 m/s environ à 750°C environ. Le produit de cet exemple a l'analyse typique suivante : fer, 14,34 % ; cobalt, 27,4 % ; arsenic, 17,8 % ; soufre, 0,04 % ; et rapport fer/arsenic, 0,81.

Le procédé selon l'invention tel qu'illustré ci-dessus, en particulier quand on utilise le concentré cobalt:sulfure comme agent réducteur dans la deuxième étape, constitue un procédé pour éliminer le soufre et l'arsenic qui est facile à contrôler, évite la formation de sulfure d'arsenic et d'arsiné et entraîne la formation de composés solubles dans les acides dans le produit réduit. En conséquence, l'élimination du cobalt et de l'arsenic restant du minerai réduit peut être effectuée facilement avec divers agents de lessivages acides comme l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, etc.

Pour illustrer la haute solubilité du produit réduit obtenu par le procédé selon l'invention, le produit obtenu dans l'exemple 1 est lessivé à 100°C pendant 3 heures avec une solution 2N d'acide chlorhydrique . L'analyse de l'extrait indique un rendement

d'extraction de 67,3 % du fer, de 99,7 % du cobalt et de 98,6 % de l'arsenic présents dans le produit solide.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Un procédé pour éliminer le soufre et l'arsenic de minerais cobaltifères et recueillir un produit cobalt enrichi, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- 5 a) oxyder le minerai à une température d'au moins 700°C environ de façon à réduire la teneur en soufre du minerai,
- b) chauffer le minerai oxydé avec un agent réducteur à une température d'au moins 700°C environ
- 10 de manière à éliminer l'arsenic du minerai, et
- c) recueillir une matière solide enrichie en cobalt.

2 - Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxydation dans l'étape a) est conduite en présence d'air à une température de 700-800°C environ pendant une période de 3 à 8 heures.

3 - Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le minerai oxydé est chauffé dans l'étape b) à une température comprise entre 700 et 800°C environ pendant une période de 2 à 6 heures environ.

4 - Un procédé selon la revendication 1; caractérisé en ce que l'agent réducteur comprend une petite quantité d'un concentré du minerai cobaltifère.

25 5 - Un procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise d'environ 3 à environ 20 % du concentré de minerai cobaltifère comme agent réducteur.

30 6 - Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réducteur est un gaz réducteur.

7 - Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le minerai qui est oxydé dans l'étape a) est un concentré de minerai obtenu par

grillage partiel du minerai à une température de 450°C environ suivi du flottage sélectif du minerai grillé.

8 - Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le minerai cobaltifère est de la cobaltite.