

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 492 844**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 23422**

(54) Valorisation de cuivre, nickel et cobalt par traitement de minerais oxydes à matrice maganifère.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 22 B 3/00, 15/08, 23/04.

(22) Date de dépôt..... 29 octobre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 17 du 30-4-1982.

(71) Déposant : PECHINEY UGINE KUHLMANN, résidant en France.

(72) Invention de : Charles Crussard, Pierre Maurel et Jean Bonhomme.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Gaucherand, Péchiney Ugine Kuhlmann,  
28, rue de Bonnel, 69433, Lyon Cedex 03.

VALORISATION DE CUIVRE, NICKEL ET COBALT PAR  
TRAITEMENT DE MINERAIS OXYDES A MATRICE MANGANIFERE

L'invention concerne un procédé de traitement de minerais oxydés à matrice manganifère à laquelle sont liés le cuivre, le nickel et le cobalt en vue de la valorisation de ces métaux par attaque desdits minerais au moyen d'une solution aqueuse d'acide sulfurique, en présence d'anhydride sulfureux injecté dans le milieu d'attaque, puis la précipitation des sulfures de cuivre, de nickel et de cobalt par addition d'un sulfure alcalin au sein de la suspension résultant de l'attaque, enfin la séparation par flottation de ces sulfures, des stériles résultant de l'attaque.

L'invention concerne plus particulièrement le traitement des nodules manganifères des fonds marins et de tous les minerais oxydés où le bixyde de manganèse constitue la matrice à laquelle sont liés des métaux à valoriser tels que le cuivre, le nickel et le cobalt.

L'attaque des minerais oxydés à matrice manganifère telle que celle des nodules des fonds marins a déjà fait l'objet de nombreuses publications découlant de recherches universitaires et/ou industrielles, concernant des attaques pyrométallurgiques et hydrométallurgiques acides ou alcalines.

Il est connu que les nodules des fonds marins sont constitués principalement par du MnO<sub>2</sub> dont la valorisation se heurte à un marché mondial déjà très largement pourvu. Il est, par contre, intéressant d'extraire de ces nodules les nickel, cuivre et cobalt qui s'y trouvent car leur valorisation, sans gêner le marché mondial, constituent un appoint appréciable aux réserves terrestres actuellement connues.

Comme ces nodules renferment d'assez faibles quantités en ces trois métaux et que leur ramassage à de très grandes profondeurs sous-marines et leur transport sur les côtes continentales sont particulièrement onéreux, l'homme de l'art a toujours été tenté de disposer d'un procédé simple de traitement des nodules susceptibles d'être mis en oeuvre à proximité du site de ramassage, et tout en assurant le meilleur rendement d'extraction de ces trois métaux.

Parmi les procédés étudiés, deux d'entre eux au moins ont fait l'objet

d'une étude en installation pilote.

Le premier, qui est un procédé alcalin, comporte la lixiviation des nodules préalablement réduits chimiquement, par lixiviation, en milieu aqueux au moyen d'un couple d'attaque constitué par du CO<sub>2</sub> et du NH<sub>3</sub>, puis la précipitation d'un concentré carbonaté résultant de l'extraction par la vapeur d'eau du NH<sub>3</sub> et du CO<sub>2</sub>.

Ce procédé présente l'inconvénient de nécessiter des investissements importants, un personnel nombreux et d'être un grand consommateur d'énergie thermique.

L'autre, qui est un procédé acide, consiste à lixivier les nodules au moyen d'une liqueur sulfurique. C'est ainsi que ce type de procédé est décrit, par exemple, dans le brevet français n° 2 262 699. Ce brevet revendique une attaque des nodules manganifères comportant trois étapes. La première de ces étapes consiste à neutraliser à pH égal à 2, au moyen d'acide sulfurique, la suspension aqueuse du minerai broyé. La seconde étape consiste à introduire dans la suspension une quantité d'anhydride sulfureux correspondant à la stoéchiométrie de la réaction de sulfatation du bioxyde de manganèse par l'anhydride sulfureux, à un pH compris entre 1,5 et 4 pour "déstructurer le minerai et favoriser la dissolution ultérieure des métaux, surtout du nickel, du cuivre et de la quantité de manganèse désirée". Enfin, la troisième étape comporte la "lixiviation du minerai au moyen d'acide sulfurique à pH compris entre 1 et 3 pour effectuer la dissolution sélective du nickel et du cuivre". Les phases liquide et solide résultant de l'attaque sont alors séparées.

Ce procédé manifeste certains inconvénients qui peuvent le rendre difficilement exploitable industriellement. D'abord, il conduit à des rendements de lixiviation qui sont relativement faibles, en particulier pour le cobalt, malgré des durées de lixiviation aussi élevées que trente heures. Puis, comme peut le constater l'homme de l'art, la séparation des phases liquide et solide après la lixiviation est difficile et onéreuse par suite de la présence des fines particules formées lors de l'attaque.

Par ailleurs, un procédé d'extraction du nickel, cuivre et cobalt par précipitation par l'acide sulfhydrique et séparation par flottation des sul-

- fures obtenus, a été décrit dans le brevet belge n° 833 636. Ce procédé consiste à introduire simultanément une "base calcifère" et de l'acide sulfhydrique dans une solution de sulfates, exempte de manganèse, de manière à maintenir le pH de cette solution dans les limites 2,5 à 3,5, puis à 5 réaliser par flottation la séparation des sulfures et du sulfate de calcium présent dans le précipité. Si la solution de sulfates contient des matières solides en suspension, autres que le sulfate de calcium, l'auteur recommande d'éliminer ces matières par décantation ou filtration avant de la traiter selon le procédé. Mais, il est donc évident pour l'homme de 10 l'art qu'un tel procédé de séparation par flottation apparaît inexploitable quand les teneurs en métaux à précipiter dans la solution à traiter sont beaucoup plus faibles que celles préconisées dans ce procédé, telles que 5 à 50 g/litre, et que la quantité de matière solide en suspension, autre que le sulfate de calcium, est très importante.
- 15 Or, la demanderesse, lors de ses recherches, confrontée à la double nécessité économique, de réaliser un traitement comportant l'attaque acide des minerais oxydés à matrice manganifère avec des rendements de solubilisation très élevés pour le nickel, le cuivre et le cobalt et ayant pour 20 objectif la valorisation des métaux précités sous forme de sulfures, a trouvé et mis au point un procédé permettant d'éliminer les divers inconvenients précités.
- 25 Le procédé selon l'invention de traitement de minerais oxydés à matrice manganifère à laquelle sont liés le cuivre, le nickel et le cobalt en faible quantité se caractérise par le fait que, dans le but de valoriser ces métaux, on attaque, après broyage, lesdits minerais au moyen d'une solution sulfurique, en y introduisant simultanément de l'anhydride sulfureux, de telle manière que le pH, en fin d'attaque, soit inférieur à 30 2,5, puis on réalise au sein de la suspension résultant de l'attaque, la précipitation du cuivre, du nickel, du cobalt par introduction d'un sulfure alcalin, enfin, on sépare par flottation lesdits sulfures des stériles.
- 35 Dans ses caractéristiques essentielles, le procédé selon l'invention comporte les étapes suivantes :  
- le broyage du mineraï oxydé à matrice manganifère jusqu'à l'obtention d'une granulométrie avant attaque inférieure à 0,5 mm,

- 1'attaque du mineraï oxydé à matrice manganifère contenant le cuivre, le nickel et le cobalt à valoriser, ainsi que d'autres constituants générants, au moyen d'une solution aqueuse d'acide sulfurique dans laquelle est insufflé de l'anhydride sulfureux selon une quantité qui dépend essentiellement de la teneur en manganèse dudit mineraï, traité à un pH inférieur à 2,5.
  - le maintien du milieu d'attaque à une température au plus égale à l'ébullition pendant l'opération de dissolution dont la durée est généralement comprise entre 2 heures et 7 heures et, de préférence, entre 4 et 5 heures,
  - le traitement de la suspension aqueuse résultant de l'attaque au moyen d'un sulfure alcalin en quantité au moins égale à 1,5 fois la quantité stoéchiométrique nécessaire à la formation complète des sulfures de cuivre, nickel et cobalt, et à une température toujours inférieure à celle pratiquée lors de l'attaque,
  - la séparation des sulfures du cuivre, nickel et cobalt ainsi précipités par flottation en présence de la gangue stérile en introduisant un agent de collecte que l'on conditionne par agitation, puis un agent moussant et, enfin de l'air en quantité contrôlée pour provoquer la formation de mousse,
  - la filtration-lavage des sulfures de cuivre, nickel et cobalt,
  - la récupération d'un concentré de cuivre, nickel et cobalt sous forme de sulfures.
- Les minerais oxydés à matrice manganifère, traités selon le procédé de l'invention, ont des compositions très variables. C'est ainsi que, dans le cas des nodules provenant des fonds marins, et selon les lieux de ramassage, les teneurs en manganèse varient entre 10 % et 35 %, celles du nickel entre 0,1 % et 1,5 %, celles du cuivre entre 0,05 % et 2 %, tandis que celles du cobalt évoluent entre 0,1 à 0,8 %.
- Le mineraï oxydé à matrice manganifère est d'abord soumis à un broyage de telle manière que sa granulométrie avant attaque soit inférieure à 0,5 mm.
- L'attaque du mineraï oxydé s'effectue au moyen d'une liqueur aqueuse d'acide sulfurique dont la concentration en  $H_2SO_4$  dépend de la teneur en cuivre, nickel et cobalt dudit mineraï, mais aussi de la teneur en impuretés solubilisables telles que le sodium, le potassium, le fer, le calcium,

le magnésium, etc... et dans laquelle est insufflé de l'anhydride sulfureux dont la présence améliore d'une manière remarquable la solubilisation des trois métaux à valoriser, c'est-à-dire le cuivre, le nickel et le cobalt.

5

En pratique, la quantité totale de soufre apportée par  $H_2SO_4$  et  $SO_2$ , nécessaire pour réaliser l'attaque d'une tonne de minéral, est comprise entre 150 kg et 350 kg, exprimée en S, tandis que les quantités de soufre fournies par  $SO_2$  et  $H_2SO_4$  sont dans un rapport massique :

10

$$S_{(SO_2)} / S_{(H_2SO_4)}$$

qui peut varier entre 0,1 et 1,6 selon la quantité de  $MnO_2$  présente dans le minéral, de telle manière que le pH, en fin d'attaque, soit inférieur à 2,5, mais de préférence, inférieur à 1,5.

15

La température d'attaque du minéral oxydé à matrice manganifère est au plus égale à la température d'ébullition du milieu. Elle est généralement comprise entre 95°C et 45°C, mais de préférence entre 95°C et 80°C.

20

Après que l'attaque du minéral ait été accomplie, la suspension aqueuse en résultant, comprenant une fraction solide inattaquée constituée par la gangue et une fraction aqueuse contenant en solution les éléments précipités, ainsi que des impuretés, est soumise à un traitement de précipitation du cuivre, nickel et cobalt par introduction d'un sulfure alcalin tel que le sulfure de sodium, de potassium, d'ammonium.

25

La quantité de sulfure alcalin introduite dans la suspension précitée est d'au moins 1,5 fois la quantité stoechiométrique nécessaire à la précipitation du cuivre, du nickel et du cobalt. La quantité de sulfure alcalin introduite est, de préférence, comprise entre 1,5 et 4 fois la quantité stoechiométrique précitée, mais plus particulièrement, comprise entre 1,8 et 2,5.

Le pH du milieu de précipitation est compris, en général, entre 0,5 et 4, mais, de préférence, compris entre 1,5 et 3,5.

35

La température du milieu de précipitation des sulfures de nickel, de cuivre et de cobalt est généralement inférieure à la température d'attaque dudit minéral et généralement comprise entre 10°C et 95°C, mais, de pré-

férence entre 25°C et 85°C.

Enfin, la demanderesse a constaté avec intérêt que le rendement de précipitation du cuivre, nickel et cobalt était très amélioré quand le milieu de précipitation était soumis à une agitation, en particulier vive.  
5

Après la précipitation au sein de la suspension résultant de l'attaque des sulfures de cuivre, nickel et cobalt, le milieu de précipitation est soumis à un traitement de flottation dans le but de séparer lesdits sulfures de la gangue ou des stériles, d'une part, et de la fraction aqueuse de la suspension, d'autre part.  
10

Pour ce faire, un agent de collecte est introduit au sein de la suspension provenant de la précipitation des sulfures placée dans un conditionneur et maintenue sous agitation, qui appartient au groupe constitué par les xanthates, les thio et dithio carbamates ainsi que les dérivés sulfhydri-15 les, selon une quantité qui peut varier entre 0,8 kg et 1,5 kg par mètre cube de suspension à traiter. Puis est introduit ensuite un agent mous-stant, appartenant au groupe constitué par les alcools en C<sub>7</sub> à C<sub>13</sub> et les dérivés de propylènes glycol, tels que par exemple les éthers, etc...  
20

Enfin, peuvent également être introduits au sein de ladite suspension des agents activants et/ou déprimants, bien connus de l'homme de l'art, en vue de faciliter la flottation des sulfures précipités ou encore d'améliorer la sélectivité lors de la séparation desdits sulfures.  
25

Le temps de séjour dans le conditionnement est d'au moins cinq minutes.

Enfin, la suspension conditionnée est transférée dans une cellule de flottation, et de l'air est insufflé en quantités contrôlées dans le milieu ainsi préparé et sont recueillis les sulfures entraînés par les bulles d'air grâce à un raclage régulier de la surface des mousseuses, comme cela est bien connu de l'homme de l'art.  
30

Après la séparation d'avec la gangue, les sulfures de cuivre, nickel et cobalt recueillis subissent un lavage et sont enfin recueillis sous forme d'un concentré très enrichi en ces métaux.  
35

Le procédé selon l'invention est un procédé cyclique qui permet d'extraire

de minerais oxydés à matrice manganifère, le cuivre, le nickel et le cobalt présents dans ledit minéral même en faible quantité.

D'une manière générale, les diverses opérations du procédé selon l'invention, peuvent être effectuées aussi bien en continu qu'en discontinu.

5

L'invention sera mieux comprise en se référant à la figure illustrant le procédé.

Selon la figure, le minéral oxydé à matrice manganifère est introduit dans le réacteur d'attaque (A) en même temps que la liqueur d'attaque  $L_1$  et que l'anhydride sulfureux  $G_1$  insufflé dans le milieu. La suspension aqueuse  $L_4$  résultant de l'attaque est traitée en (B) par une solution aqueuse  $L_5$  de sulfure de sodium qui provoque la précipitation des sulfures de cuivre, nickel et cobalt, en présence de la gangue inattaquée constituant les stériles.

15

Après qu'ait été réalisée la précipitation des sulfures de cuivre, nickel et cobalt, la suspension  $L_6$  ainsi obtenue est placée dans un conditionneur (C), à laquelle on peut ajouter des agents collecteurs  $L_7$ , moussant  $L_8$ , activant  $L_9$  et déprimant  $L_{10}$ .

20

La suspension  $L_{11}$  conditionnée est alors transférée dans des séries de cellules de flottation, appelées "zone de flottation (H)", dont les deux étapes principales sont illustrées par les zones (D) et (E).

25

La suspension  $L_{11}$ , entrant en (D) représentant une série de cellules de flottation, est soumise à l'action de l'air introduit par  $G_2$ , permettant de réaliser un dégrossissement de séparation des sulfures de cuivre, nickel et cobalt d'avec la gangue. La zone (D) peut recevoir également une suspension aqueuse recyclée de résidus mixtes  $L_{17}$  formée de  $L_{12}$  et, éventuellement, d'une fraction de  $L_{16}$ .

30

Dans la zone (D) est recueillie une suspension aqueuse  $L_{13}$  formant un préconcentré des sulfures de cuivre, nickel et cobalt, et est éliminée la gangue  $S_{13}$  restée inattaquée.

35

Le préconcentré  $L_{13}$  est ensuite traité dans la zone (E) de finition par injection d'air  $G_2$ , permettant d'obtenir, selon le même processus qu'employé dans la zone (D), un concentré de plus en plus riche en métaux désirés. Enfin, la suspension  $L_{14}$  de concentrés est introduite en (F) où elle su-

bit une séparation liquide-solide et un lavage au moyen d'eau L<sub>15</sub>.

La fraction liquide L<sub>3</sub> obtenue est alors renvoyée en (A) et, éventuellement pour une partie, en (D) selon L<sub>16</sub>. La fraction de L<sub>3</sub> introduite en 5 (A) est mélangée avec une liqueur sulfurique d'appoint, ledit mélange constituant la liqueur L<sub>1</sub> d'attaque.

La fraction solide S<sub>3</sub> est extraite de (F) et constitue le concentré de sulfures de cuivre, nickel et cobalt recherché, qui sera ultérieurement 10 valorisé.

EXEMPLE 1 :

Dans cet exemple, la demanderesse a voulu montrer l'influence déterminante de l'attaque, selon l'invention, d'un mineraï oxydé à matrice magnifère par l'action simultanée d'une solution sulfurique dans laquelle est injecté de l'anhydride sulfureux, par comparaison avec le procédé de l'art antérieur consistant en l'attaque du même mineraï, en faisant agir dans une première étape de l'anhydride sulfureux puis, dans une deuxième étape, la liqueur sulfurique.

20

Dans ce but, la demanderesse a réalisé deux essais d'attaque de nodules sous-marins avec des quantités précises de SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par tonne de mineraï, la mise en oeuvre de la liqueur aqueuse d'attaque étant différente selon les essais 1 et 2.

25

Les nodules sous-marins avaient la composition suivante exprimée en % en poids :

	CuO	1,27 %
	CoO	0,18 %
30	NiO	1,33 %
	MnO <sub>2</sub>	42,23 %
	MgO	3,53 %
	Na <sub>2</sub> O	2,39 %
	K <sub>2</sub> O	0,90 %
35	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,29 %
	CaO	1,80 %
	SiO <sub>2</sub>	11,90 %

Chaque essai comportait l'attaque sous agitation par une solution aqueuse

acide d'une quantité donnée de nodules, broyés, d'une dimension inférieure à 0,5 mm et séchés, pendant un temps de 4 heures environ et à une température de 95°C.

5 Dans l'essai 1, concernant le procédé selon l'invention, le minerai broyé et séché était traité en une seule étape par 250 kg de  $H_2SO_4$  par tonne de minerai avec injection de 230 kg de  $SO_2$  par tonne de minerai.

Dans l'essai 2, concernant l'art antérieur, le minerai broyé et séché était traité :

- 10 - dans une première étape, par 230 kg de  $SO_2$  par tonne de minerai,  
- dans une deuxième étape, par 250 kg de  $H_2SO_4$  par tonne de minerai.

A la fin de l'attaque, on a mesuré les rendements de solubilisation du cuivre, du nickel et du cobalt. Les résultats découlant de ces essais ont été regroupés dans le tableau I ci-après :

15

	TABLEAU I		
	RENDEMENT DE SOLUBILISATION EN %		
	Cuivre	Nickel	Cobalt
Essai 1	70 %	90 %	68 %
Essai 2	64 %	71 %	8 %

20

La demanderesse a pu constater que, réalisant l'attaque du minerai par l'action simultanée de  $H_2SO_4$  et  $SO_2$ , les rendements de solubilisation du cuivre, nickel et cobalt étaient plus élevés qu'en effectuant l'attaque dudit minerai, comme le préconisait l'art antérieur, par action successive de  $SO_2$  puis  $H_2SO_4$ .

EXEMPLE 2 :

30 Dans cet exemple, la demanderesse a voulu montrer l'influence prépondérante du pH du milieu d'attaque et du  $SO_2$  sur les rendements de solubilisation du manganèse, du fer, du cuivre, du cobalt, du nickel et du magnésium.

Pour ce faire, elle a réalisé huit essais d'attaque de nodules sous-marins avec des quantités relatives de  $H_2SO_4$  et  $SO_2$  différentes, permettant de faire varier le pH de fin d'attaque depuis 0,3 jusqu'à 2.

35 Chaque essai comportait l'attaque sous agitation d'une quantité appropriée

de nodules broyés et séchés, par une solution aqueuse d'acide sulfurique dans laquelle était insufflé du SO<sub>2</sub>, à une température de 95°C (ébullition) pendant un temps de 4 heures environ.

5 A la fin de l'attaque, on mesurait le pH et déterminait les rendements de solubilisation des métaux solubilisés.

Les nodules sous-marins avaient la composition suivante exprimée en % en poids :

	CuO	1,27 %
10	CoO	0,18 %
	NiO	1,33 %
	MnO <sub>2</sub>	42,23 %
	MgO	3,53 %
	Na <sub>2</sub> O	2,39 %
15	K <sub>2</sub> O	0,90 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,29 %
	CaO	1,80 %
	SiO <sub>2</sub>	11,90 %

Toutes les données numériques des huit essais et les résultats en découlant ont été regroupés dans le tableau II ci-après :

TABLEAU III

Essai n°	Masse du mineraï à l'état sec expr. en g.	Quantité d'eau présente pendant attaque en g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> d'attaque en g	SO <sub>2</sub> injecté à l'attaque en kg par tonne de mineraï sec	pH à la fin d'attaque	RENDEMENT DE SOLUBILISATION EN %						
						Mn	Fe	Cu	Co	Ni	Mg	
25	3	58	118	362	319	0,3	99	-	95	100	98	91
	4	58	118	348	300	0,8	97	-	94	97	96	89
	5	58	118	348	252	0,9	82	-	88	75	94	90
30	6	58	119	348	219	1,0	85	-	87	79	95	89
	7	420	1128	302	238	1,3	82	3	82	72	86	87
	8	2000	2819	250	220	1,65	75	1	61	65	83	80
	9	560	973	252	227	2,0	75	9	55	63	80	80
35	10	58	119	348	0	0,65	1	10	41	2	58	87

Ainsi, la demanderesse a constaté que, pour obtenir un bon rendement de la solubilisation en cuivre, nickel et cobalt, il était nécessaire que

le pH de la liqueur en fin d'attaque, soit inférieure à 1,5.

En outre, la demanderesse a vérifié qu'il était impossible d'assurer la solubilisation du cobalt dans une attaque sulfurique exempte de  $\text{SO}_2$ .

5    EXEMPLE 3 : (illustré par la figure)

On a traité des nodules marins provenant du Pacifique qui avaient la composition suivante en pour cent en poids, sous une forme oxydée :

	CuO	1,27 %
	CoO	0,18 %
10	NiO	1,33 %
	$\text{MnO}_2$	42,23 %
	MgO	3,53 %
	$\text{Na}_2\text{O}$	2,39 %
	$\text{K}_2\text{O}$	0,90 %
15	CaO	1,80 %
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	10,29 %
	$\text{SiO}_2$	11,50 %
	Divers +	
	pertes au feu	24,58 %

20 Les nodules marins ont été soumis à un broyage de telle manière que la granulométrie, avant attaque, soit inférieure à 0,5 mm.

100 parties de nodules marins ont été mises en suspension en (A) dans 240 parties d'une solution aqueuse d'acide sulfurique contenant 36,2 parties d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

25

La suspension ainsi obtenue était maintenue sous agitation à une température de 95°C pendant 5 heures, pendant que l'on insufflait un courant gazeux de  $\text{SO}_2$  au moyen d'un diffuseur permettant une bonne dispersion du gaz dans la suspension.

30 La quantité de gaz  $\text{SO}_2$  absorbé par la suspension était de 31,9 parties. Les rendements de solubilisation pour les éléments principaux initialement présents dans les nodules étaient de :

	Manganèse	99 %
	Cuivre	94 %
35	Cobalt	100 %
	Nickel	98 %
	Magnésium	90 %

Le pH en fin d'attaque était de 0,35.

La suspension obtenue lors de l'attaque était alors introduite dans la zone (B) où le pH était amené à une valeur de 2.

Puis, l'on introduisait dans la suspension ainsi traitée, soumise à une agitation, une liqueur de  $\text{Na}_2\text{S}$  à 100 g/l en quantité telle qu'elle représentait deux fois la stoéchiométrie nécessaire pour former la totalité des sulfures de cuivre, de nickel et de cobalt solubilisés lors de l'attaque des nodules.

Le pH, en fin de précipitation, était de 4 tandis que la température régnant dans la zone était de 75°C.

Le rendement de précipitation en % était de :

	Cuivre	100	%
	Nickel	94,3	%
15	Cobalt	97,7	%
	Manganèse	5,1	%

La suspension provenant de la zone de précipitation (B) et contenant les sulfures précipités était introduite en (C), zone de conditionnement, dans laquelle on ajoutait un mélange d'agents collecteurs constitué par 2 % d'amylixanthate de potassium et 3 % d'isopropylthiocarbamate d'éthyle, ces pourcentages étant exprimés par rapport aux poids théoriques des métaux cuivre, nickel et cobalt précipités.

Le temps de conditionnement nécessaire pour permettre aux agents collecteurs de réagir sur les sulfures précipités était de dix minutes environ.

Puis, l'on ajoutait 0,2 % d'éther de propylène glycol, exprimé par rapport aux poids théoriques des métaux cuivre, nickel et cobalt précipités.

La suspension ainsi conditionnée était introduite en (D) et donnait un préconcentré contenant environ 15 % des métaux cuivre, nickel et cobalt avec un rendement de 98 %.

Puis, la suspension était traitée en (E) et donnait un concentré contenant environ 35 % des métaux souhaités avec un rendement de 100 % par rapport au préconcentré.

Enfin, le concentré obtenu était soumis à une séparation et à un lavage, les eaux de lavage étant recyclées par parties en (A) et en (D).

Les compositions du préconcentré et du concentré ont été réunies dans le tableau III ci-après :

TABLEAU III

ELEMENT DOSE	FLOTATION : COMPOSITION EN % EN POIDS	
	Zone D Sortie dégrossissage Préconcentré	Zone E Sortie finition Concentré
S	-	21,36 %
Ni	8,75 %	20,32 %
Co	1,1 %	2,59 %
Fe	-	6,20 %
Mn	-	1,77 %
Cu	5,0 %	11,62 %
Zn	-	2,95 %
Pb	-	0,043 %
Cd	-	0,040 %
Tl	-	0,10 %
Mo	-	0,07 %
Ba	-	0,12 %
Y	-	0,01 %
Sr	-	0,02 %
Mg	-	0,125 %
Zr	-	0,02 %
Al	-	1,52 %
Ca	-	0,003 %
Na	-	0,31 %
K	-	0,36 %
SiO <sub>2</sub>	-	4,68 %

EXEMPLE 4 :

On a traité un mineraï oxydé à matrice manganifère, provenant d'un enrichissement par voie physique d'un mineraï terrestre en place et ayant la composition suivante exprimée en pour cent en poids :

25	Nickel exprimé en Ni	1,44 %
	Cobalt " en Co	4,26 %
	Fer " en Fe	24,68 %
	Manganèse " en Mn	8,7 %
	Aluminium " en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,41 %
	Chrome " en Cr	3,48 %
30	Magnésium " en Mg	2,66 %
	Titane " en TiO <sub>2</sub>	0,71 %
	Silicium " en SiO <sub>2</sub>	10,75 %
	Perte au feu	14,9 %

Ce mineraï était soumis à un broyage pour que sa granulométrie soit inférieure à 0,5 mm.

Cent parties de ce mineraï broyé ont été mises en suspension dans deux cents parties d'une solution aqueuse sulfurique contenant soixante douze

parties de  $H_2SO_4$ .

La suspension était maintenue sous agitation pendant 5 heures alors que, pendant ce temps, un courant de  $SO_2$  était insufflé dans le milieu d'attaque.

- 5 La température d'attaque était maintenue entre 60°C et 90°C tout au long de l'opération.

La quantité de  $SO_2$  introduite pendant l'attaque représentait 9,65 parties.

Le rapport  $S(SO_2)/S(H_2SO_4)$  était de 0,18.

Le pH, en fin d'attaque, était de 0,65.

- 10 Les rendements de solubilisation étaient de :

Nickel (Ni)	97 %
Cobalt (Co)	94 %
Fer (Fe)	53 %
Aluminium ( $Al_2O_3$ )	45 %
15 Chrome (Cr)	6 %
Magnésium (Mg)	92 %
Manganèse (Mn)	95 %

Puis, la suspension était traitée comme dans l'exemple 3 par  $Na_2S$  et subissait une flottation.

20

## REVENDICATIONS

- 1°/ - Procédé de traitement de minerais oxydés à matrice manganifère à laquelle sont liés le cuivre, le nickel et le cobalt en faible quantité  
5 en vue de la valorisation de ces métaux, caractérisé en ce que, après broyage, on attaque lesdits minerais, à une température au plus égale à l'ébullition, au moyen d'une solution sulfurique avec injection simultanée d'anhydride sulfureux, de telle manière que le pH du milieu en fin d'attaque soit inférieur à 2,5, puis on réalise la précipitation des  
10 sulfures de cuivre, nickel et cobalt au sein de la suspension résultant de l'attaque par introduction d'un sulfure alcalin, enfin, on sépare par flottation lesdits sulfures et les stériles.
- 2°/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce  
15 que le pH du milieu, en fin d'attaque, est, de préférence, inférieur à 1,5.
- 3°/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité totale de soufre, sous forme de  $H_2SO_4$  et  $SO_2$ , nécessaire  
20 pour réaliser l'attaque d'une tonne de minéral, est comprise entre 150 kg et 350 kg.
- 4°/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que les quantités de soufre, sous forme de  $SO_2$  et de  $H_2SO_4$ , sont dans un rapport massique compris entre 0,1 et 1,6.  
25
- 5°/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température d'attaque du minéral oxydé est comprise entre 95°C et 45°C, mais, de préférence, entre 95°C et 80°C.  
30
- 6°/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de sulfure alcalin introduite est d'au moins 1,5 fois la quantité stoéchiométrique nécessaire à la formation totale des sulfures de cuivre, nickel et cobalt solubilisés lors de l'attaque.  
35
- 7°/ - Procédé de traitement selon la revendication 6, caractérisé en ce que la quantité de sulfure alcalin introduite est, de préférence, comprise entre 1,5 et 4 fois la quantité stoéchiométrique nécessaire pour former la totalité des sulfures de cuivre, nickel et cobalt solubilisés

lors de l'attaque.

- 8°/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH du milieu de précipitation est compris entre 0,5 et 4, mais, de 5 préférence entre 1,5 et 3,5.
- 9°/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de précipitation des sulfures est comprise entre 10°C et 95°C, mais, de préférence entre 20° et 85°C. 10
- 10°/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la suspension provenant de l'attaque est soumise à une vive agitation pendant que s'opère la précipitation des sulfures.
- 11°/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que on introduit en flottation un agent de collecte appartenant au groupe constitué par les xanthates, les thio et dithio-carbamates, ainsi que les dérivés sulfhydriles. 15
- 12°/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que on introduit en flottation un agent moussant appartenant au groupe constitué par les alcools en C<sub>7</sub> à C<sub>13</sub> et les dérivés de propylène glycol. 20

I-1

