

Université
de Liège



Faculté des Sciences Appliquées

Département ArGENCo

« Architecture, Géologie, Environnement et Construction »

Génie Minéral, Matériaux et Environnement

Génie Minéral des Procédés et Recyclage



Université de Liège

Étude du recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi



Par *Michel* **SHENGO LUTANDULA**

*Ingénieur Civil Chimiste (1997) et Diplômé d'Études Supérieures en Sciences Appliquées (2007) de
l'Université de Lubumbashi (RDC)*

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences de l'Ingénieur

Décembre 2013

Composition du jury :

MM. Éric PIRARD, Université de Liège (*Président*)

Stoyan GAYDARDZHIEV, Université de Liège (*Promoteur*)

Philippe COMPÈRE, l'Université de Liège (*Membre*)

Philippe ANCIA, Faculté Polytechnique de Mons (*Membre*)

Mukendi KONGOLO, Université de Lorraine – Nancy (*Membre*)

Pierre KALENGA NGOY MWANA, Université de Lubumbashi - RDC (*Membre*)

Remerciements

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

Je suis redevable aux Professeurs *Stoyan GAYDARDZHIEV* et *Pierre KALENGA NGOY MWANA* pour m'avoir encadré et aidé dans la réalisation de ce travail ainsi que les professeurs *Éric PIRARD*, *Philippe COMPERE*, *Philippe ANCIA* et *MUKENDI KONGOLO* d'avoir accepté de faire partie du jury pour l'examen de ma thèse.

Je remercie les autorités du Nouveau Concentrateur de Kipushi (NCK) pour avoir accepté de collaborer pleinement à la réalisation de mes recherches doctorales.

Je remercie tous les professeurs qui m'ont transmis leur savoir pendant toutes les années que j'ai passé au Département d'ArGEnCo.

Grand merci à *David BASTIN* pour sa disponibilité et sa promptitude à m'aider à trouver des solutions aux problèmes rencontrés pendant mes recherches. A travers lui, je souligne l'aide précieuse reçue de la part de *Mireille DEWANT* et de *Sébastien BLASUTIG* pendant mes travaux au laboratoire.

Je remercie de tout cœur tous les amis sur qui je compte et ne cesserai de compter, mes compagnons du doctorat ainsi que tous les chercheurs du Service de Génie Minéral et Recyclage : *Fanny*, *Kassimir*, *Axel*, *Simon*, *Grégory*, *Harold* et *Tom*.

Je remercie le Professeur *Frédéric HATERT*, l'Assistant *Maxime BAIJOT*, *Bernard BELOT* ainsi que le Professeur *Philippe COMPÈRE* pour leur aide précieuse pendant l'analyse de mes échantillons.

Les mots justes me manquent pour remercier *Christiane ISTACES* et *Nadia ELGARA* pour tous les services rendus à chacun de mes passages au Secrétariat du Département d'ArGEnCo.

Je suis redevable au Pasteur *Ken MUHAYO* ainsi qu'à toute sa famille pour avoir imploré le très haut afin qu'il me bénisse et protège ma famille pendant mes navettes entre la RDC et la Belgique.

Je dédie ce travail à mes adorables enfants et à ma tendre épouse pour leurs soutiens, prières et encouragements pendant les moments difficiles.

Michel Shengo Lutandula

Résumé

Cette recherche vise l'amélioration des pratiques de gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais au Katanga et suggère le recyclage compte tenu de ses avantages du point de vue de la sécurité environnementale, de la gestion durable des ressources hydriques et de l'économie des réactifs de flottation. Il se focalise sur la détermination de la proportion optimale de l'eau recyclable dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi et l'élucidation des mécanismes des phénomènes de dépression de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'eau recyclée. Les minerais étudiés ont été sulfurés (NaSH) et flottés à l'aide du KAX en utilisant l'eau résiduaire industrielle et en simulant au laboratoire le flow sheet du Nouveau Concentrateur de Kipushi (NCK). L'approche méthodologique suivante a été adoptée :

- La flottation au laboratoire des pulpes industrielles provenant du circuit de broyage du NCK en variant la proportion de l'eau résiduaire industrielle recyclée dans l'alimentation afin de déterminer celle qui fournit à l'ébauchage un concentré titrant au moins 2% Co avec une récupération de 80% et un concentré final contenant au moins 7% Co avec une récupération de 60% ;
- L'étude des effets des espèces chimiques de l'eau résiduaire sur la flottation de la malachite et de l'hétérogénite en flottant les minerais étudiés en présence des ions $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} et Mg^{2+} introduits dans l'eau d'alimentation sous forme de leurs sels de pureté analytique et sur base de la récupération Cu-Co et de l'analyse minéralogique des concentrés ébauchés par la microscopie optique à la lumière polarisée, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage;
- L'étude du comportement de la malachite et de l'hétérogénite premièrement, sur base des études électrochimiques de la pulpe (pH, Eh, Es et O_2 dissout) et des tests de lixiviation de la malachite et de l'hétérogénite et leur sulfuration avec le NaSH en présence d'ions $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} et HCO_3^- . Deuxièmement, sur base des calculs thermodynamiques pour l'établissement des diagrammes de Pourbaix des systèmes Cu(Co-Cu) – Espèce chimique choisie – Eau à 25°C ainsi que l'analyse spectroscopique en mode réflexion diffuse (4000 à 400 cm^{-1}) de la malachite conditionnée avec le NaSH et le KAX en présence d'ions $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} et HCO_3^- .

Les résultats obtenus ont montré que le recyclage est sans inconvénient lorsque 20% de l'eau résiduaire sont introduits dans l'alimentation du fait que l'on obtient un concentré ébauché titrant 2% Co avec une récupération de 80%. Cependant, tenant compte des baisses significatives de la teneur et de la récupération du cobalt observées à l'étape de finissage, une proportion de l'eau résiduaire de 10% a été suggérée comme optimale pour un circuit de flottation complet du fait que 82% du cobalt récupérés à l'ébauchage conduisent à un concentré final titrant 9,5% Co avec une récupération de 63%.

Au delà de 10%, le recyclage de l'eau résiduaire est nuisible à l'efficacité de la flottation des minerais à cause de l'accumulation d'espèces chimiques dans l'eau d'alimentation laquelle, devient corrosive et incrustante conduisant à la dépression de la malachite et de l'hétérogénite. Cette dépression résulte de l'accroissement de l'hydrophilie de la malachite et de l'hétérogénite provoquée par leur grande solubilité en présence d'ions $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} et HCO_3^- conduisant à l'altération de leurs propriétés superficielles et à la libération exagérée d'ions cuivre et cobalt en solution à la base de la surconsommation du NaSH et du KAX.

Mots clés : Minerais oxydés, Flottation, Recyclage de l'eau, Impuretés accumulées, Dépression, Faibles récupérations.

Abstract

The present work aims at improving practices in the management of wastewater from flotation of ores in the Katanga province and suggests the recycling considering its advantages on the environment safeguarding, the sustainable management of hydric resources and the economy of flotation reagents standpoint. It focuses on the determination of the best process water-recycling rate in flotation of copper - cobalt oxidised ores from the Luiswishi deposit and on the explanation of phenomena implicated in the depression of malachite and heterogenite in the recycled water presence. The studied ores have been sulphidised (NaSH) prior to flotation with KAX using the process water recovered from the industrial effluents and a Lab scale replication of the New Concentrator in Kipushi (NCK) flow sheet to simulate the full-size plant operations. The following methodological approach has been adopted:

- The lab flotation tests of the pulps originating from the NCK grinding circuit while varying the proportion of the recycled process water added to the feed water in view to determine the proportion which gives a concentrate grading at least 2% Co at the recovery of 80% and at least 7% Co at the recovery of 60% respectively at the rougher and cleaner stages;
- The study of the effects from the recycled water chemical components on flotation of malachite and heterogenite through flotation of the studied ores in the presence of $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} introduced in the feed water (demineralised water) through dissolution of their analytical graded-salts and based on the follow-up of the Cu-Co recovery and the roughing flotation concentrates mineralogical analysis by the polarised light microscopy, the X- rays diffraction and the scanning electron microscopy;
- The study of the behaviour of malachite and heterogenite based firstly on electrochemical investigations of the pulp (pH, Eh, Es and DO), the leaching tests and sulphidisation of malachite and heterogenite with NaSH in presence of $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} and HCO_3^- . Secondly, based on thermodynamical calculations for the establishment of the Pourbaix diagrams of the systems Cu(Co-Cu) – Chemical species – Water at 25 °C and the Drift spectroscopic analysis (4000 à 400 cm^{-1}) of malachite after sulphidisation with NaSH and agitation with KAX in the presence of $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} and HCO_3^- .

The obtained results have shown that the process water recycling is successful when 20% of the recycled water is added to the feed water since one obtains a concentrate grading 2% Co at the recovery of 80% at the rougher stage. However, considering the significant drops in the grade and the recovery of cobalt in the concentrate observed at the cleaner stage, a proportion of 10% has been suggested as optimal for the overall flotation circuit because 82% cobalt were recovered at rougher stage bringing at the cleaner stage a concentrate grading 9.5% Co at the recovery of 63%.

Beyond 10%, the process water recycling has proved detrimental to flotation efficiency owing to the build-up of chemical species ($S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Cl^-) in the feed water, which becomes corrosive and scaling leading to depression of malachite and heterogenite. This depression results from an increase in the valuable minerals hydrophilicity boosted-up by their strong dissolution in water in the presence of $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} and HCO_3^- leading to alterations in their surface properties and the exaggerated liberation of copper and cobalt ions in solution responsible for the overconsumption of NaSH and KAX.

Keywords: Oxidised ores; Flotation; Water recycling; Impurities build-up; Minerals depression; Poor recoveries

Table des matières

Remerciements.....	I
Résumé.....	II
Abstract.....	II
Table des matières.....	VI
Liste des symboles et abréviations utilisés.....	IX
Liste des figures.....	VIII
Liste des tableaux.....	XII
Introduction générale	1
SYNTHÈSE DE LA REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	6
CHAPITRE 1 : Revue des techniques de flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du Katanga	7
1.1. <i>Résumé</i> :.....	7
1.2. Sulfuration et flottation des minéraux oxydés du cuivre à l'aide des xanthates.....	7
1.2.1. Sulfuration des minéraux oxydés vrais et des carbonates.....	7
1.2.2. Sulfuration des silicates, des sulfates et des chlorures basiques.....	18
1.3. Flottation des minéraux oxydés du cuivre avec les xanthates sans sulfuration.....	19
1.4. Flottation des minerais oxydés du cuivre à l'aide des acides gras.....	19
1.5. Flottation des minéraux oxydés du cuivre avec les chélates.....	20
1.6. <i>Conclusion</i>	23
CHAPITRE 2 : Recyclage comme méthode de gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais	24
2.1. <i>Résumé</i> :.....	24
2.2. Introduction.....	24
2.3. Recyclage de l'eau dans la flottation des minerais à travers le monde.....	25
2.3.1. Avantages du recyclage de l'eau.....	28
2.3.2. Désavantages du recyclage de l'eau.....	30
2.4. Pratiques de gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais au Katanga.....	32
2.5. Gestion de l'eau de la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères au NCK.....	36
2.6. Statistiques de consommation d'eau dans la flottation des minerais.....	37
2.6.1. Eau d'alimentation de la flottation des minerais du cuivre.....	38
2.6.2. Transport des minerais et des concentrés en pulpe.....	39
2.7. <i>Conclusion</i>	40
PARTIE EXPERIMENTALE	41
CHAPITRE 3 : Matériels et méthodes	42
3.1. Méthodes analytiques.....	42
3.1.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique.....	42
3.1.2. Potentiométrie.....	43
3.1.3. Électrophorèse capillaire d'ions.....	44
3.1.4. Diffraction des rayons X.....	45
3.1.5. Microscopie optique.....	47

3.1.6. Microscopie électronique à balayage	48
3.1.7. Spectroscopie infrarouge.....	50
3.2. Matériels	53
3.2.1. Eau	53
a) Échantillonnage de l'eau.....	53
b) Préparation des échantillons liquides	54
c) Caractérisation des échantillons liquides	55
1°. Suivi de la qualité de l'eau d'alimentation du NCK	55
2°. Caractérisation physicochimique de l'eau d'alimentation et de l'eau résiduaire du NCK.....	58
3°. Caractérisation physicochimique des mélanges d'eaux testées	62
3.2.2. Minerais et minéraux isolés.....	64
a) Échantillonnage des pulpes.....	66
b) Préparation des échantillons solides	67
c) Caractérisation des échantillons solides séparés des pulpes industrielles.....	69
1°. Analyse granulométrique.....	69
2°. Prétraitement et analyse granulochimique	71
3°. Broyabilité	72
4°. Analyse chimique et minéralogique des solides séparés des pulpes	74
d) Détermination de la pureté des minéraux isolés	75
3.2.3. Réactifs chimiques	78
3.3. Méthodes expérimentales.....	79
3.3.1. Conditions de travail pour le recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais de Luiswishi	80
3.3.2. Tests de flottation des minerais étudiés avec recyclage de l'eau résiduaire limité à l'ébauchage.....	82
3.3.3. Tests de flottation des minerais étudiés avec recyclage de l'eau poussé jusqu'au finissage.....	83
3.3.4. Effets des espèces chimiques de l'eau résiduaire sur la flottation des minerais	85
3.3.5. Dopage de l'eau d'alimentation avec les espèces chimiques présentes dans l'eau résiduaire du NCK..	86
3.3.6. Essais de flottation cycliques par rapport à l'eau résiduaire synthétique.....	88
3.3.7. Recherche des causes de la dépression de la malachite et de l'hétérogénite.....	90
a) Étude de l'action des réactifs de flottation des minerais.....	90
b) Étude du comportement des minéraux valorisables isolés.....	93
1°. Tests de lixiviation de la malachite et de l'hétérogénite	93
2°. Tests de conditionnement de la malachite	95
CHAPITRE 4 : Présentation et interprétation des résultats expérimentaux	97
4.1. Introduction.....	97
4.2. Résultats des essais de flottation des pulpes industrielles du NCK.....	97
4.3. Présentation des résultats du recyclage de l'eau résiduaire du NCK.....	100
4.4. Interprétation des résultats des essais de recyclage de l'eau résiduaire.....	102
4.4.1. Influence de la proportion d'eau résiduaire sur la flottation des minerais limitée à l'ébauchage.....	102
4.4.2. Variation de la proportion d'eau résiduaire sur flottation des minerais poussée jusqu'au finissage	104
4.5. Résultats de l'étude des effets des espèces chimiques de l'eau recyclée sur la flottation des minerais oxydés de Luiswishi	107
4.6. Interprétation des résultats sur les effets des espèces chimiques de l'eau résiduaire du NCK sur la flottation des minerais de Luiswishi	110
4.6.1. Effets de l'ion thiosulfate sur la flottation des minerais de Luiswishi.....	110
4.6.2. Effets de l'ion sulfate sur la flottation des minerais de Luiswishi.....	113
4.6.3. Effets de l'ion bicarbonate sur la flottation des minerais de Luiswishi.....	115
4.6.4. Effets du calcium et du magnésium sur la flottation des minerais de Luiswishi.....	119
4.7. Résultats de l'étude des effets combinés des espèces chimiques de l'eau résiduaire sur la flottation des minerais de Luiswishi	122

4.7.1. Analyse des effets combinés des espèces chimiques de l'eau résiduaire sur la flottation du cuivre et du cobalt.....	123
4.7.2. Interprétation des résultats de l'étude de l'effet d'accumulation des espèces chimiques dans la pulpe sur la flottation des minéraux valorisables.....	125
4.8. <i>Conclusion</i>	129
CHAPITRE 5 : Étude du comportement de la malachite et de l'hétérogénite à la flottation en présence de l'eau résiduaire	130
5.1. <i>Introduction</i>	130
5.2. Impact des espèces chimiques majeures de l'eau résiduaire du NCK sur l'action du NASH et du KAX....	130
5.2.1. Présentation des résultats	130
5.2.2. Interprétation des résultats	133
5.3. Comportement de la malachite et de l'hétérogénite lors des essais flottation avec recyclage de l'eau résiduaire.....	138
5.3.1. Comportement de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'ion sulfate.....	138
5.3.2. Comportement de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'ion thiosulfate	147
5.3.3. Comportement de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'ion bicarbonate.....	155
5.4. <i>Conclusion</i>	167
Conclusion générale	169
Références bibliographiques	172

Liste des symboles et abréviations utilisés

[v1] : Vibrations symétriques d'une liaison	Gécamines : Générale des carrières et des mines
[v2] : Déformations symétriques d'une liaison	Goe. : Goethite
[v3] : Vibrations antisymétriques d'une liaison	Hém. : Hématite
[v4] : Balancement d'une liaison (hors du plan)	Hét. : Hétérogénite
Bicarb. : Bicarbonate	IL : Indice de Langelier
BSE : Back scattered electron (<i>électron rétrodiffusé</i>)	IR : Infrarouge
Ccp. : Chalcopirite	IR^a : Indice de corrosivité de l'eau
CE : Concentré d'ébauchage	KAX ou PAX : Amylaxanthate de potassium
CF1 : Concentré de pré-finissage	KCC : Kamoto Copper Company
CF2 : Concentré de finissage	KDC : Concentrateur de Kakanda
CF3 : Concentré de ré-finissage ou final	KEX : Ethylxanthate de potassium
Chl. : Chlorite	KVC : Concentrateur de Kambove
Chr. : Chrysocolle	Mal. : Malachite
CT : <i>Cleaner tails</i>	Mca. : Mica
CT1 : <i>Cleaner tails</i> de pré-finissage	MEB : Microscope électronique à balayage
CT2 : <i>Cleaner tails</i> du finissage	Mus. : Muscovite
CTR- : Rejet du retraitement	NaSH : Sulfhydrate de sodium
CTR+ : Concentré du retraitement	NCK : Nouveau Concentrateur de Kipushi
DRX : Diffraction des rayons X	Qtz. : Quartz
DT : Dureté totale	R : Rejet d'ébauchage
EC : Conductivité électrique	R+Talc : Rejet final
ECS : Électrode au calomel saturé	rpm : Rotation par minute
Eh : Potentiel redox	Sp. : Sphalérite
EIS : Électrode ionique spécifique	Sulf. : Sulfate
ENH : Électrode normale à hydrogène	TAC : Titre alcalimétrique complet
Es : Potentiel de sulfuration $\approx [S^{2-}]$	TDS : Sels dissouts totaux
ETM : Élément métallique en traces	Thiosulf. : Thiosulfate
Ga. : Galène	Tlc. : Talc

Liste des figures

Figure 1. 1 – Flottation d’un minerai oxydé cuprocobaltifère à l’aide de xanthates en présence de différents agents de sulfuration	8
Figure 1. 2 – Influence de la dose du sulfurant sur la flottation de la malachite avec le KAX	9
Figure 1. 3 – Montage pour la sulfuration à potentiel contrôlé des minéraux oxydés	10
Figure 1. 4 – Flow sheet du NCK	13
Figure 1. 5 – Flow sheet du Concentrateur de Kambove (KVC)	16
Figure 1. 6 – Flow sheet du Concentrateur de Kakanda (KDC)	17
Figure 1. 7 – Flottation de l’azurite avec et sans sulfuration	19
Figure 1. 8 – Flottation de la chrysocolle avec les hydroxamates	21
Figure 1. 9 – Effet « booster » de l’AM ₂ sur la récupération du cuivre avec les thiocarbamates	22
Figure 2. 1- Options de recyclage de l’eau dans la flottation des minerais	27
Figure 2. 2- Recyclage de l’eau dans la flottation inverse de l’hématite à SAMARCO MINERACAO	29
Figure 2. 3 - Impact du recyclage sur la consommation d’eau fraîche à RÖSSING URANIUM MINE.....	30
Figure 2. 4- Broyage et flottation des minerais du gisement de Luiswishi au NCK	36
Figure 2. 5- Gestion de l’eau résiduaire de la flottation des minerais au NCK.....	37
Figure 2. 6-Consommation d’eau en fonction de la teneur du métal dans un minerai	38
Figure 2. 7-Consommation spécifique d’eau en fonction de la proportion en solides	39
Figure 3. 1– Principe de la spectrophotométrie d’absorption atomique et appareillage utilisé	43
Figure 3. 2 – Principe de la potentiométrie et appareillage utilisé	44
Figure 3. 3 – Principe de l’électrophorèse capillaire d’ions et appareillage utilisé	45
Figure 3. 4 – Principe de la diffraction des rayons X et appareillage utilisé	46
Figure 3. 5 – Diffractogramme d’un cristal analysé par DRX	46
Figure 3. 6 – Appareillage utilisé pour la microscopie optique	47
Figure 3. 7 – Principe du microscope électronique à balayage et appareillage utilisé	49
Figure 3. 8 – Différents modes de vibration des liaisons	51
Figure 3. 9 – Principe de la spectroscopie infrarouge et appareillage utilisé	52
Figure 3. 10 - Échantillonnage de l’eau d’alimentation et clarification de l’eau résiduaire du NCK	54
Figure 3. 11 – Procédures de préparation des échantillons liquides	55
Figure 3. 12- Évolution des paramètres physicochimiques de l’eau de la mine de Kipushi	56
Figure 3. 13- Évolution des paramètres physicochimiques de l’eau du lac Kamarenge	56
Figure 3. 14 - Évolution de la dureté de l’eau d’alimentation du NCK de Janvier à Avril 2010	57
Figure 3. 15 - Espèces anioniques présentes dans l’eau résiduaire synthétique	62
Figure 3. 16-Corrosivité et dureté totale d’un mélange d’eaux testé en fonction de la proportion d’eau résiduaire	63
Figure 3. 17-Changement du caractère d’un mélange d’eaux testé en fonction de la proportion d’eau résiduaire	64
Figure 3. 18 – Gisement de Luiswishi	65
Figure 3. 19 - Points d’échantillonnage des pulpes sur le circuit de broyage du NCK	67
Figure 3. 20 – Procédures de préparation des échantillons solides	68
Figure 3. 21 – Schéma de caractérisation des échantillons solides prélevés en P ₁	69
Figure 3. 22 – Schéma de caractérisation de l’échantillon prélevé en P ₂	70
Figure 3. 23 - Schéma de prétraitement et d’analyse granulochimique des solides prélevés au point P ₁	71
Figure 3. 24 – Procédure d’étude de la broyabilité des solides prélevés en P ₁ après prétraitement	73

Figure 3. 25 – Temps de broyage de l'échantillon prétraité	73
Figure 3. 26 – lame mince et diffractogramme d'un échantillon des solides prélevés au point P ₁ du circuit de broyage du NCK	75
Figure 3. 27 - Diffractogramme de la poudre de malachite	76
Figure 3. 28 - Diffractogramme de la poudre d'hétérogénite	76
Figure 3. 29 - Spectre infrarouge de la malachite analysée par réflexion diffuse	77
Figure 3. 30 - Spectre infrarouge de l'hétérogénite analysé par transmission	77
Figure 3. 31 - Machines de flottation utilisées pour les essais à l'échelle du laboratoire	80
Figure 3. 32 – Schéma des essais de flottation des pulpes prélevées au point P ₂ du circuit de broyage du NCK	81
Figure 3. 33 – Schéma des essais de flottation avec recyclage d'eau résiduaire du NCK limité à l'ébauchage	82
Figure 3. 34 – Schéma des essais de flottation avec recyclage de l'eau résiduaire du NCK poussé jusqu'au finissage	84
Figure 3. 35 - Schéma des essais de flottation avec l'eau déminéralisée dopée et non dopée avec les espèces chimiques de l'eau résiduaire du NCK	86
Figure 3. 36 - Simulation du recyclage de l'eau en circuit fermé dans la flottation des minerais	89
Figure 3. 37 - Sondes électrochimiques pour l'étude physicochimique de la pulpe	91
Figure 3. 38 – Dispositif expérimental pour l'étude physicochimique de la pulpe	92
Figure 3. 39 - Tests de lixiviation de la malachite et de l'hétérogénite	94
Figure 3. 40 – Schéma des tests de conditionnement de la malachite	96
Figure 4. 1 – Sélectivité du cuivre et du cobalt pendant les tests de simulation du procédé de flottation utilisé au NCK	99
Figure 4. 2 – Récupérations du cobalt et du cuivre à l'ébauchage en fonction de la quantité d'eau recyclée	100
Figure 4. 3 – Teneurs en cobalt et en cuivre dans le concentré ébauché en fonction de la quantité d'eau recyclée	101
Figure 4. 4 – Influence de la proportion d'eau recyclée sur la sélectivité de la flottation du cuivre dans les essais avec finissage	101
Figure 4. 5 – Influence de la proportion d'eau recyclée sur la sélectivité de la flottation du cobalt dans les essais avec finissage	102
Figure 4. 6 – Récupération du cuivre en fonction du caractère corrosif de l'eau d'alimentation	103
Figure 4. 7 – Récupération du cobalt en fonction du caractère corrosif de l'eau d'alimentation	103
Figure 4. 8 – Minéraux dans les concentrés de finissage de la flottation des minerais oxydés de Luiswishi	105
Figure 4. 9 – Influence du recyclage de l'eau sur la teneur et la récupération du cuivre	106
Figure 4. 10 – Influence du recyclage de l'eau sur la teneur et la récupération du cobalt	106
Figure 4. 11 – Effets de l'ion thiosulfate sur la récupération du cuivre et du cobalt	108
Figure 4. 12 – Effets de l'ion sulfate sur la récupération du cuivre et du cobalt	108
Figure 4. 13 – Effets de l'ion bicarbonate sur la récupération du cuivre et du cobalt	109
Figure 4. 14 – Effets des ions calcium et magnésium sur la récupération du cuivre et du cobalt	109
Figure 4. 15 – lame mince et diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 100 mg/L de S ₂ O ₃ ²⁻	111
Figure 4. 16 – lame mince et diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 1000 mg/L de S ₂ O ₃ ²⁻	112
Figure 4. 17 – lame mince et diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 100 mg/L de SO ₄ ²⁻	114
Figure 4. 18 – lame mince et diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 1000 mg/L de SO ₄ ²⁻	115
Figure 4. 19 – Diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 100 mg/L de HCO ₃ ⁻	116
Figure 4. 20 – Diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 1000 mg/L de HCO ₃ ⁻	116
Figure 4. 21 – Image SEM de la lame mince du concentré obtenu avec une pulpe à 100 mg/L HCO ₃ ⁻	118
Figure 4. 22 – lame mince et diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 20 mg/L de Ca ²⁺ et 15 mg/L de Mg ²⁺	120

Figure 4. 23 – Lame mince et diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 200 mg/L de Ca ²⁺ et 150 mg/L de Mg ²⁺	121
Figure 4. 24 – Récupération du cuivre et du cobalt en fonction du temps pendant le recyclage de l’eau en circuit fermé	122
Figure 4. 25 – Lame mince et diffractogramme du concentré obtenu en flottant les minerais avec l’eau résiduaire synthétique	124
Figure 4. 26 – Sélectivité du cuivre et du cobalt pendant le recyclage de l’eau en circuit fermé.....	126
Figure 4. 27 – Lames minces des concentrés obtenus pendant le recyclage en circuit fermé de l’eau résiduaire synthétique	127
Figure 4. 28 – Diffractogrammes des concentrés du recyclage en circuit fermé de l’eau résiduaire	128
Figure 5. 1 – Évolution du potentiel Es de la pulpe en fonction du temps de flottation dans l’eau d’alimentation du NCK et dans l’eau résiduaire.....	131
Figure 5. 2 – Évolution du pH de la pulpe en fonction du temps de flottation dans l’eau d’alimentation du NCK et dans l’eau résiduaire	132
Figure 5. 3 – Concentration en oxygène dissout en fonction du temps de flottation dans l’eau d’alimentation du NCK et dans l’eau résiduaire.....	132
Figure 5. 4 – Récupération du cuivre et du cobalt dans le concentré ébauché en fonction du temps de flottation	135
Figure 5. 5 – Influence de l’eau résiduaire sur la malachite dans la région spectrale des fonctions	136
Figure 5. 6 – Influence de l’eau résiduaire sur la malachite dans la région spectrale d’identification.....	137
Figure 5. 7 – Récupération du cuivre et du cobalt en l’absence et en présence de l’ion sulfate.....	139
Figure 5. 8 – Dissolution de la malachite dans l’eau distillée et dans l’eau sulfatée.....	139
Figure 5. 9 – Dissolution de l’hétérogénite dans l’eau distillée et dans l’eau sulfatée.....	140
Figure 5. 10 – Potentiel redox de la pulpe en fonction du temps de flottation en absence et en présence de l’ion sulfate	140
Figure 5. 11 – Potentiel Es en fonction du temps de flottation en l’absence et en présence de l’ion sulfate	141
Figure 5. 12 – Potentiel Es en fonction du temps de conditionnement de la malachite en l’absence et en présence de l’ion sulfate	141
Figure 5. 13 – Potentiel Es en fonction du temps conditionnement de l’hétérogénite en l’absence et en présence de l’ion sulfate.....	142
Figure 5. 14 – Diagramme Eh-pH du système Cu-S (sulfate)-H ₂ O	142
Figure 5. 15 – Diagramme Eh-pH du système Co-Cu-S (sulfate)-H ₂ O	143
Figure 5. 16 – Impact de l’ion sulfate sur les bandes IR de la zone spectrale des fonctions de la malachite.....	145
Figure 5. 17 – Impact de l’ion sulfate sur les bandes IR d’identification spectroscopique de la malachite	146
Figure 5. 18 – Récupération du cuivre et du cobalt en l’absence et en présence de l’ion thiosulfate	147
Figure 5. 19 – Potentiel redox de la pulpe en fonction du temps de flottation en l’absence et en présence des ions sulfate et thiosulfate	148
Figure 5. 20 – Dissolution de la malachite en l’absence et en présence de l’ion thiosulfate.....	148
Figure 5. 21 – Dissolution de l’hétérogénite en l’absence et en présence de l’ion thiosulfate	149
Figure 5. 22 – Diagramme Eh-pH du système Cu-S (thiosulfate) -H ₂ O	149
Figure 5. 23 – Diagramme Eh-pH du système Cu-Co-S (thiosulfate) - H ₂ O	150
Figure 5. 24 – Oxygène dissout dans la pulpe en fonction du temps de flottation en l’absence et en présence de l’ion thiosulfate	152
Figure 5. 25 – Potentiel Es en fonction du temps de sulfuration de la malachite en l’absence et présence de l’ion thiosulfate	152
Figure 5. 26 – Potentiel Es en fonction du temps de sulfuration de l’hétérogénite en l’absence et en présence de l’ion thiosulfate	153
Figure 5. 27 – Impact de l’ion thiosulfate sur bandes IR de la région des fonctions de la malachite.....	154

Figure 5. 28 – Impact de l’ion thiosulfate sur les bandes IR de la région d’identification spectroscopique de la malachite	154
Figure 5. 29 – Récupération du cuivre et du cobalt en fonction du temps de flottation en l’absence et en présence de l’ion bicarbonate	156
Figure 5. 30 – Dissolution de la malachite dans l’eau distillée en l’absence et en présence de l’ion bicarbonate	156
Figure 5. 31 – Dissolution de l’hétérogénite dans l’eau distillée en l’absence et en présence de l’ion bicarbonate	157
Figure 5. 32 – Potentiel Es en fonction du temps de sulfuration de la malachite et de l’hétérogénite en l’absence de l’ion bicarbonate	157
Figure 5. 33 – Potentiel Es en fonction du temps de sulfuration de la malachite et de l’hétérogénite en présence de l’ion bicarbonate	158
Figure 5. 34 – Diagrammes Eh-pH des systèmes Cu-C (bicarbonate) -H ₂ O et Cu-Co - C (bicarbonate) - H ₂ O .	158
Figure 5. 35 – Potentiel Es en fonction du temps de flottation en l’absence et en présence de l’ion bicarbonate	159
Figure 5. 36 – Récupération du cuivre en fonction du temps de flottation et de la concentration du collecteur en présence de l’ion bicarbonate	160
Figure 5. 37 – Récupération du cobalt en fonction du temps de flottation et de la concentration du collecteur en présence de l’ion bicarbonate	161
Figure 5. 38 – Impact de l’ion bicarbonate sur les bandes IR de la région des fonctions de la malachite.....	162
Figure 5. 39 – Impact de l’ion bicarbonate sur les bandes IR d’identification spectroscopique de la malachite	162
Figure 5. 40 – Potentiel redox de la pulpe en fonction du temps de flottation en l’absence et en présence de l’ion bicarbonate	164
Figure 5. 41 – Concentration en oxygène dissout dans la pulpe en fonction du temps de flottation en l’absence et en présence de l’ion bicarbonate	164
Figure 5. 42 – pH en fonction du temps de conditionnement de la malachite avec le NaSH et le KAX en l’absence et en présence de l’ion bicarbonate	165
Figure 5. 43 – pH en fonction du temps de conditionnement de l’hétérogénite avec le NaSH et le KAX en présence de l’ion bicarbonate	166
Figure 5. 44 – Évolution du pH de la pulpe en fonction du temps de flottation en l’absence et en présence de l’ion bicarbonate	167

Liste des tableaux

Tableau 1. 1 - Composition chimique des minerais oxydés Cu-Co du gisement de Luiswishi	12
Tableau 1. 2 - Régime des réactifs utilisé dans la flottation des minerais au NCK	13
Tableau 1. 3 - Composition chimique des minerais oxydés Cu-Co du gisement de Luisha	14
Tableau 1. 4 - Composition chimique des minerais oxydés Cu-Co du gisement de Kambove	14
Tableau 1. 5 - Composition chimique des minerais oxydés Cu-Co du gisement de Shanguruwe	14
Tableau 1. 6 – Composition chimique des minerais Cu-Co du gisement de Kamfundwa	15
Tableau 1. 7 - Régime des réactifs utilisé au concentrateur de Kambove	15
Tableau 1. 8 – Composition chimique des minerais du gisement de Mukondo	16
Tableau 2. 1 - Recyclage de l'eau dans la flottation des minerais du cuivre aux USA	26
tableau 2. 2 - Recyclage externe de l'eau résiduaire au concentrateur de Mufulira	27
tableau 2. 3 - Quelques avantages du recyclage de l'eau dans la flottation des minerais	28
tableau 2. 4 - Impact du recyclage de l'eau sur la flottation différentielle d'un minerai Pb-Zn	31
tableau 2. 5 - Effets des impuretés de l'eau recyclée sur la flottation des minerais	32
tableau 2. 6 – Qualité physicochimique de l'eau résiduaire de la flottation d'un minerai oxydé cuprocobaltifère du Katanga	33
tableau 2. 7-Pratiques de gestion de l'eau résiduaire dans quelques concentrateurs du Katanga	35
Tableau 3. 1 - Paramètres physicochimiques de l'eau d'alimentation et de l'eau résiduaire du NCK	58
Tableau 3. 2 - Composition chimique calculée de l'eau d'alimentation et de l'eau résiduaire du NCK	59
Tableau 3. 3 - Caractérisation physicochimique de l'eau résiduaire synthétique	60
Tableau 3. 4 - Composition chimique calculée de l'eau résiduaire synthétique	61
Tableau 3. 5- Paramètres physicochimiques des mélanges d'eaux testés en fonction de la proportion de l'eau résiduaire du NCK	63
Tableau 3. 6- Estimation des réserves du gisement de Luiswishi en 1997	66
Tableau 3. 7 - Distribution granulométrique des solides prélevés au point P ₁	70
Tableau 3. 8- Distribution granulométrique des solides issus de la pulpe prélevée au point P ₂	71
Tableau 3. 9 - Analyse granulochimique des solides prélevés au point P ₁ après prétraitement	72
Tableau 3. 10 - Validation du temps de broyage de 8 minutes et analyse granulochimique	74
Tableau 3. 11 – Régime des réactifs utilisé lors des essais de flottation des pulpes prélevées au point P ₂	81
Tableau 3. 12 - Dopage de l'eau déminéralisé d'alimentation de la flottation avec les espèces chimiques de l'eau résiduaire	87
Tableau 3. 13 - Régime des réactifs et fractionnement de l'injection de la dose dans la pulpe	88
Tableau 3. 14- Préparation de l'eau résiduaire synthétique	90
Tableau 3. 15 – Régime des réactifs pour l'étude physicochimique de la pulpe	93
Tableau 4. 1- Résultats de la flottation standard des minerais de Luiswishi au NCK	98
Tableau 4. 2-Test de validation de la flottation standard des minerais de Luiswishi	99
Tableau 5. 1 - Paramètres physicochimiques de l'eau résiduaire et de la pulpe des minerais	131

Introduction générale

La province du Katanga est connue grâce à ses imposantes ressources minières et son industrie extractive du cuivre vieille de plus d'un siècle (Verlinden et Cuypers, 1956). Vers les années 1970 et 1980, la production annuelle du cuivre de cette industrie culminait à plus de 450.000 tonnes. Verheve (1986) avait estimé la production annuelle du cuivre de la République Démocratique du Congo (RDC) à 500.000 tonnes et la capacité de traitement de ses usines de concentration des minerais autour de 15.000.000 tonnes. A cette époque, la production du cobalt de la RDC représentait près de la moitié de celle du monde. Cette imposante production de cuivre et de cobalt avait hissé la Gécamines, la plus prestigieuse compagnie minière d'État de la RDC, parmi les tops cinq au niveau mondial (Andrews et al. 2008 ; Crowson, 2007) consolidant ainsi son leadership minier sur l'échiquier africain. En 2010, la production du cuivre et du cobalt de la RDC a été estimée à environ 522.130 et 101.000 tonnes respectivement (Umpulu et Amisi, 2012). Cependant, on s'aperçoit actuellement que cette florissante industrie du cuivre avait également imprimé d'importants dégâts sur l'environnement au Katanga (Kalenga et al. 2006 ; Nordbrand et Bolme, 2007 ; SNC-Lavalin International, 2003). En effet, ses pratiques ont conduit au stockage d'importants volumes de rejets miniers au mépris des règles de l'art ainsi qu'au recours constant à des méthodes rudimentaires dans la gestion d'eaux usées des procédés industriels. Cette gestion déficitaire des rejets solides et liquides de l'industrie du cuivre est la principale source des problèmes environnementaux auxquels est et restera confrontée la province du Katanga (Kalenga et al. 2006 ; Nordbrand et Bolme, 2007 ; SNC-Lavalin International, 2003).

Malgré d'innombrables recherches réalisées sur l'impact environnemental des rejets solides de l'industrie extractive du cuivre au Katanga ou sur les possibilités de valorisation des métaux de base contenus (Kalenga et al. 2006 ; Kitobo, 2009 ; Lutandula et Kashala, 2013 ; Lutandula et Maloba, 2013 ; SNC-Lavalin International, 2003), la gestion des effluents liquides de la flottation des minerais n'a pas encore fait l'objet d'études approfondies. Les effluents liquides contenus dans les rejets générés par les concentrateurs des minerais ont un potentiel avéré de pollution vu qu'ils sont généralement constitués de mélanges des *tailings* riches en métaux de base non valorisés et d'eaux chargées d'éléments en traces métalliques, des réactifs résiduels et leurs produits de dégradation (Cheng et al. 2012 ; Molina et al. 2013 ; W. Liu et al. 2013 ; Xingyu et al. 2013).

De nos jours, la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères est réalisée au Katanga par la technique de sulfuration. Cette dernière permet l'activation des minéraux oxydés pour leur récupération aisée par hydrophobisation avec les xanthates. La flottation des minerais produit d'importantes quantités d'effluents liquides contenus aussi bien dans les rejets que dans les concentrés. Les rejets sont entreposés dans des bassins où les *tailings* se séparent de l'eau résiduaire ; le concentré est envoyé à la séparation solide-liquide par décantation-filtration et l'eau résiduaire est déversée dans des cours d'eau. L'eau résiduaire de la flottation des minerais du cuivre constitue donc l'un des vecteurs majeurs de la pollution qui menace au quotidien l'environnement au Katanga (Nordbrand et Bolme, 2007 ; SNC-Lavalin International, 2003). Son recyclage apparaît comme la solution adaptée à la problématique de la gestion d'eaux polluées générées par les concentrateurs des minerais opérant au Katanga. Le recyclage de l'eau s'inscrit dans une vision de la gestion des rejets industriels basée sur la réconciliation des intérêts économiques des opérateurs miniers avec la gestion durable des ressources hydriques et de l'environnement (Ikumapayi et al. 2012a, b). En effet, le recyclage de l'eau est une pratique établie à travers le monde aussi bien dans les concentrateurs des minerais opérant dans les régions les plus arides que dans certaines régions pourvues en ressources hydriques. Il contribue au renforcement de la sécurité environnementale et à la gestion durable des ressources hydriques surtout dans les régions arides vu qu'il permet de combler leur déficit en eau (Behrouzi et al. 2011 ; Gupta et al. 2012 ; W. Liu et al. 2013).

Le recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi est au centre des préoccupations de cette recherche dont l'intérêt est évident. Il est en effet susceptible de permettre de minimiser l'empreinte de l'industrie minière sur les ressources hydriques du Katanga par la baisse de la consommation d'eau fraîche et la réduction du volume d'eaux polluées déversées quotidiennement dans les cours d'eau utilisés dans beaucoup de cas comme réceptacles des rejets (SNC-Lavalin International, 2003). Il pourrait aussi influencer positivement l'économie des procédés minéralurgiques vu qu'il offre la possibilité de récupérer les réactifs non consommés retenus dans l'eau résiduaire générée par les opérations d'enrichissement des minerais (Slatter et al. 2009 ; W. Liu et al. 2013).

Cette recherche vise l'amélioration des pratiques de gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais au Katanga et suggère le recyclage tenant compte de ses avantages du point de vue de la sécurité environnementale, de la gestion durable des ressources hydriques et de l'économie des réactifs de flottation. Elle se focalise sur la détermination de la proportion optimale de l'eau résiduaire recyclable dans la flottation des minerais du gisement de Luiswishi flottés au Nouveau Concentrateur de Kipushi choisi comme cas d'étude et l'élucidation des mécanismes des phénomènes de dépression de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'eau résiduaire. Elle se base sur l'étude approfondie des effets des espèces chimiques majeurs dans l'eau résiduaire de ce concentrateur à savoir : $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} et Mg^{2+} sur la flottation des minerais de Luiswishi et sur la recherche des mécanismes de ces effets sur les minéraux valorisables (malachite et hétérogénite) et les minéraux de la gangue. En effet, la pulpe des minerais se charge d'espèces chimiques gênantes pour la récupération des métaux utiles suite au recyclage de l'eau résiduaire (Abramov, 2005 ; Cheng et al. 2012 ; Ikumapayi et al. 2012a-b ; Levay et al. 2001 ; Molina et al. 2013 ; Rao et Finch, 1989 ; Slatter et al. 2009 ; W. Liu et al. 2013 ; Xingyu et al. 2013). Ces espèces chimiques perturbent la flottation des minerais via divers mécanismes d'altération des propriétés physicochimiques de la pulpe (Levay et al. 2001 ; Rao et Finch, 1989 ; Slatter, 2009 ; W. Liu et al. 2013). Par conséquent, la cinétique de flottation des minéraux valorisables est perturbée notamment par leur dépression, l'activation des minéraux indésirables de la gangue et la hausse de la consommation des réactifs. Pour atteindre l'objectif assigné à cette recherche, la démarche méthodologique adoptée comprend les étapes suivantes :

- *La revue bibliographique des techniques en vigueur dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du Katanga avec une référence particulière à la sulfuration de la malachite et de l'hétérogénite et leur flottation avec les xanthates. L'analyse des méthodes de gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais et des pratiques en la matière à travers le monde et au Katanga. L'analyse des avantages et inconvénients du recyclage de l'eau dans la flottation des minerais en rapport avec la gestion durable des ressources hydriques et de l'environnement, les performances et l'économie des procédés minéralurgiques ;*
- *La caractérisation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi du point de vue de la granulométrie, de la broyabilité et de la composition chimique par la*

spectrophotométrie d'absorption atomique et minéralogique par la microscopie optique (transmission-réflexion) à la lumière polarisée et la diffraction des rayons X ;

- *La détermination de la composition physicochimique de l'eau d'alimentation et de l'eau résiduaire du Nouveau Concentrateur de Kipushi par la spectrophotométrie d'absorption atomique, la potentiométrie et l'électrophorèse capillaire d'ions ;*
- *La réalisation des tests de flottation des minerais dans les conditions industrielles en usage au NCK et en variant la proportion de l'eau résiduaire industrielle recyclée dans l'alimentation pendant l'ébauchage et le finissage en vue d'évaluer son impact sur les performances du procédé sur base des critères de qualité des concentrés fixés par l'industriel et déterminer la proportion optimale recyclable;*
- *L'étude des effets des espèces chimiques de l'eau recyclée sur la flottation de la malachite et de l'hétérogénite en flottant des pulpes synthétiques à base des minerais venant du circuit de broyage industriel et d'eau déminéralisée ou d'eau d'alimentation du NCK dopée avec des doses connues d'ions $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} et Mg^{2+} et sur base du calcul des rendements de récupération du cuivre et du cobalt ainsi que l'analyse minéralogique des concentrés ébauchés par la microscopie optique couplée à la diffraction des rayons X et par la microscopie électronique à balayage et la microanalyse chimique par la spectroscopie X à dispersion d'énergie;*
- *Des simulations d'une accumulation des espèces chimiques de l'eau résiduaire dans la pulpe et l'étude de leurs effets combinés sur la flottation de la malachite et de l'hétérogénite en flottant les minerais de Luiswishi avec l'eau résiduaire synthétique préparée au laboratoire avec des réactifs de pureté analytique et son recyclage partiel en circuit fermé pendant 5 cycles ;*
- *L'étude du comportement de la malachite et de l'hétérogénite premièrement sur base des mesures en continu des paramètres de la pulpe (E_s , E_h , pH et O_2 dissout) pendant la flottation des minerais avec l'eau résiduaire industrielle et l'eau d'alimentation du NCK dopée les ions $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} et HCO_3^- , des tests de lixiviation et de sulfuration avec le NaSH des échantillons de malachite et d'hétérogénite dans l'eau distillée et en présence d'ions $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} et HCO_3^- . Deuxièmement, sur base des calculs thermodynamiques pour la construction des diagrammes de Pourbaix des systèmes Cu(Co-Cu) – Espèce chimique – Eau à 25°C ainsi que sur base de*

l'analyse spectroscopique en mode réflexion diffuse (4000 – 400 cm⁻¹) de la malachite conditionnée avec le NaSH et KAX en présence d'ions thiosulfate, sulfate et bicarbonates.

Les travaux ont été effectués au laboratoire de la Cellule des Recherches Métallurgiques du NCK à Kipushi (RDC) et au laboratoire de Génie Minéral et Recyclage du Département d'ArGEnCo de la Faculté des Sciences Appliquées de l'Université de Liège en Belgique.

Outre l'introduction et la conclusion, le présent mémoire de thèse comprend :

- ❖ La synthèse de la revue bibliographique organisée en deux chapitres : la description comparative des techniques utilisées au Katanga dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères avec une référence spéciale à la flottation des minerais de Luiswishi au Nouveau Concentrateur de Kipushi. L'analyse des possibilités du recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais au Katanga comme méthode susceptible de contribuer à l'amélioration de sa gestion.

- ❖ La partie expérimentale organisée en trois chapitres : le premier décrit les méthodes analytiques, les matériels, les procédures de préparation et de caractérisation des échantillons (liquides et solides) ainsi que la description des procédures expérimentales et d'analyse utilisés pendant nos investigations. Les deux derniers chapitres traitent des résultats des tests de recyclage de l'eau résiduaire du NCK dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères de Luiswishi et de l'étude du comportement de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'eau résiduaire.

SYNTHÈSE DE LA REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : REVUE DES TECHNIQUES DE FLOTTATION DES MINERAIS OXYDES CUPROCOBALTIFERES DU KATANGA

1.1. Résumé :

Ce chapitre passe en revue les bases théoriques de la sulfuration superficielle des minéraux oxydés et leur flottation à l'aide des xanthates étant donné son utilisation intensive au Katanga et son implication dans la production de l'eau résiduaire dont le recyclage est au centre des préoccupations de cette recherche. Il décrit les techniques utilisées au Katanga dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères et les compare sur base de leurs régimes des réactifs. Il indique la composition chimique typique de quelques minerais cuprocobaltifères flottés au Katanga à l'aide des xanthates avec sulfuration en mettant un accent sur la pratique en vigueur au Nouveau Concentrateur de Kipushi (NCK) où sont flottés les minerais du gisement de Luiswishi choisis comme cas d'étude.

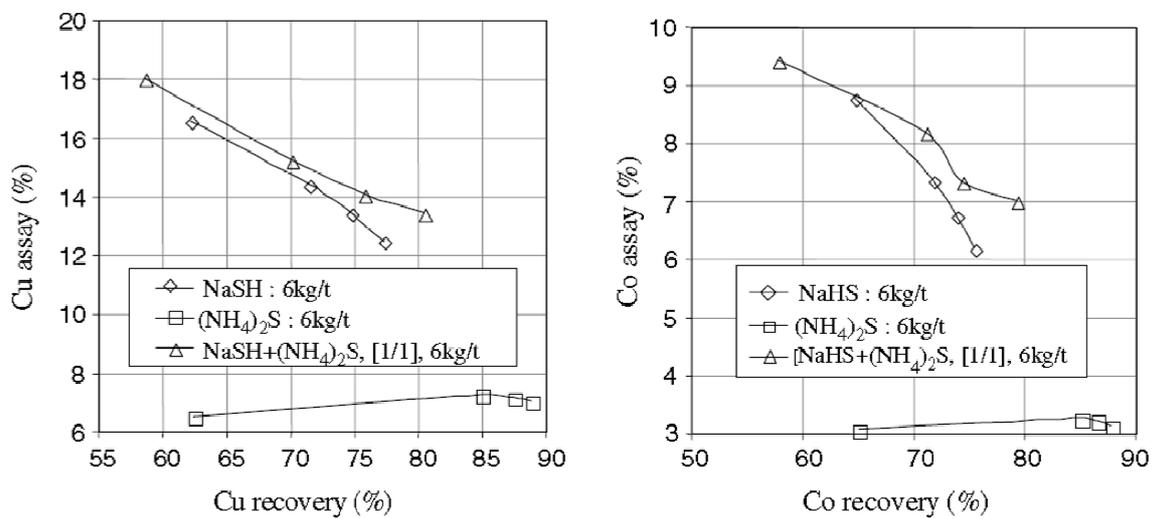
1.2. Sulfuration et flottation des minéraux oxydés du cuivre à l'aide des xanthates

Bien que l'hydrométallurgie, basée sur le procédé SX-EW, puisse être le procédé le plus utilisé actuellement dans l'industrie du cuivre au Katanga (Chadwick, 2008 ; Kordosky, 2007 ; Mulaba-Bafubiandi et Bell, 2005), la technique de concentration privilégiée, dans le traitement des minerais oxydés cuprocobaltifères, reste la sulfuration superficielle de la malachite et de l'hétérogénite et leur flottation à l'aide des xanthates (Bell, 2011 ; Clark et al. 2000 ; Kongolo et al. 2003 ; SNC-Lavalin International, 2003 ; Ziyadanogullari et Aydin, 2005).

1.2.1. Sulfuration des minéraux oxydés vrais et des carbonates

La sulfuration permet de rendre les minéraux oxydés aptes à la collection par les xanthates (Gush, 2005). En effet, il est admis que les minéraux oxydés des métaux de base comme la smithsonite, la cérusite, la cuprite, la ténorite et l'azurite ne se prêtent pas à la flottation avec les collecteurs traditionnels des sulfures à cause de leur grande hydrophilie (Drzymala, 2007 ; Lee et al. 1998).

L'hydratation des minéraux oxydés libère des ions métalliques polyvalents dans l'eau de la pulpe conduisant à une consommation exagérée des réactifs de flottation (Bessière et al. 1991 ; Davidson, 2009). La malachite et l'hétérogénite, contenus dans les minerais oxydés cuprocobaltifères du Katanga, sont également des minéraux hydrophiles. Leur sulfuration avec le sulfure de sodium (Na_2S), le sulfhydrate de sodium (NaSH) ou le sulfure d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$ permet de les rendre aptes à la collection avec les collecteurs de type sulfhydryle (Barbaro et al. 1997 ; Bessière et al. 1991 ; Drzymala, 2007 ; Echevarría, 2007 ; Kalenga, 2012). La figure 1.1, ci-dessous, montre les résultats de la flottation à l'aide des xanthates d'un minerai oxydé cuprocobaltifère du Katanga après l'activation des minéraux valorisables avec différents agents de sulfuration (Kongolo et al. 2003).



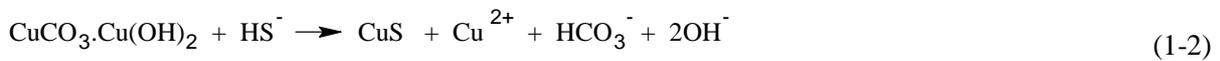
[Extrait de Kongolo et al. 2003]

Figure 1. 1-Flottation d'un minerai oxydé cuprocobaltifère à l'aide de xanthates en présence de différents agents de sulfuration

Avec un agent de sulfuration adéquat, la flottation des minerais oxydés conduit à des meilleurs rendements de récupération des métaux utiles. La sulfuration est un traitement superficiel d'un minéral oxydé, avec une solution aqueuse d'ions sulfures ou sulfhydrates, afin de former sur sa surface un sulfure métallique ou du soufre élémentaire (Davidson, 2009 ; Drzymala, 2007) selon la réaction chimique (1-1), ci-dessous :



La flottation des minerais oxydés du cuivre du Katanga est difficile à réaliser du fait que leurs gangues libèrent des particules ultrafines responsables de la consommation exagérée des réactifs, de la perte de la sélectivité et de la détérioration de la récupération du métal utile (Bulatovic, 2007 ; Poling, 1973). Dans ces minerais, le cuivre est présent principalement sous forme de malachite dont la sulfuration et la flottation avec les xanthates sont aisées contrairement à la cuprite et à la ténorite (Drzymala, 2007 ; Samsonova et al. 1974). La sulfuration de la malachite se réalise à un taux relativement constant dans une gamme des pH allant de 8 à 11 (Bulatovic, 2007). Elle atteint sa vitesse maximale à la température de 60°C et se réalise avec l'ion sulfhydrate selon la réaction chimique suivante (Davidson, 2009) :



Cependant, l'excès du sulfurant (figure 1.2) dans la pulpe du minerai détériore la récupération du métal utile (Bila, 2006 ; Bulatovic, 2007 ; Drzymala, 2007 ; Kalenga, 2012 ; Zhou et Chander, 1993).

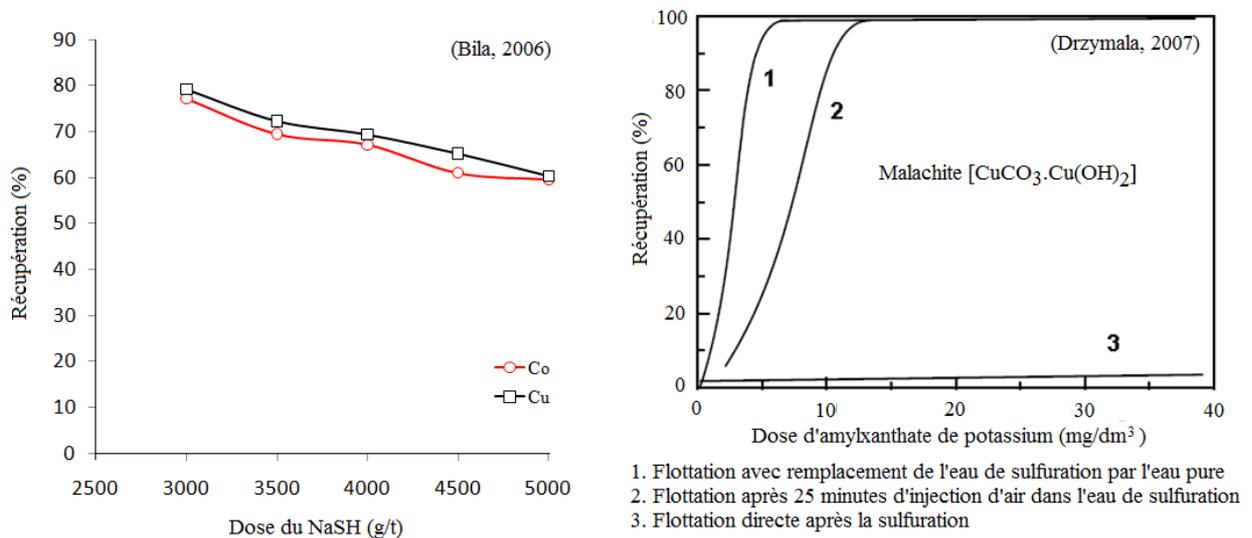


Figure 1. 2-Influence de la dose du sulfurant sur la flottation de la malachite avec le KAX

La sulfuration d'un minéral oxydé est un processus réactionnel en deux étapes (Davidson, 2009 ; Zhou et Chander, 1993). La première étape, caractérisée par une cinétique rapide, conduit à la formation d'une couche primaire de sulfuration (MS) via un contact direct

minéral-sulfurant. Quant à la seconde étape, elle génère la couche secondaire de sulfuration avec une cinétique lente imposée par la vitesse de diffusion d'ions métalliques du minéral à travers la couche primaire de sulfuration. Elle conduit à la formation d'un sulfure déficitaire en métal (M_xS), c'est-à-dire qu'elle renforce l'hydrophobie du minéral soumis à la sulfuration.

Concernant l'activation des minéraux oxydés, la pratique industrielle recommande la sulfuration à potentiel contrôlé (figure 1.3). En effet, des ajouts fractionnés du sulfurant permettent d'améliorer le rendement de récupération des minéraux utiles du fait qu'ils régulent la concentration d'ions sulfures et sulphydrates présents dans la pulpe (Davidson, 2009 ; Gush, 2005 ; Phetla et Muzenda, 2010). De plus, le processus de sulfuration des minéraux oxydés peut-être aisément suivi en utilisant une électrode ionique spécifique (figure 1.3). L'apport contrôlé du sulfurant permet donc d'optimiser la flottation des minéraux oxydés. En effet, dans une gamme des pH allant de 7 à 14, le potentiel mesuré dans la pulpe varie proportionnellement à la concentration de l'ion sulfure (Chander, 2003). Par ailleurs, il est admis que l'injection du sulfurant dans la pulpe à des fortes doses initiales améliore la récupération des minéraux utiles (Bulatovic, 2007 ; Gush, 2005 ; Phetla et Muzenda, 2010).

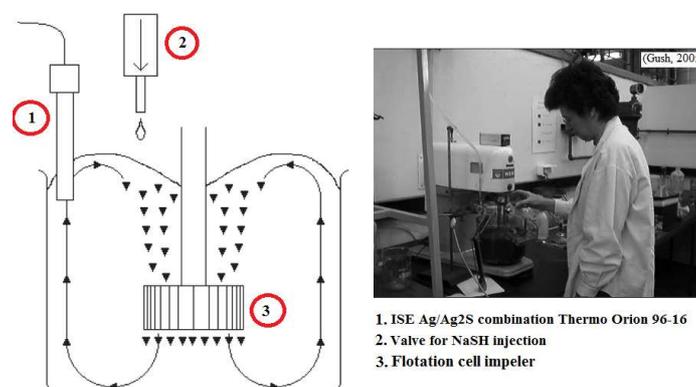
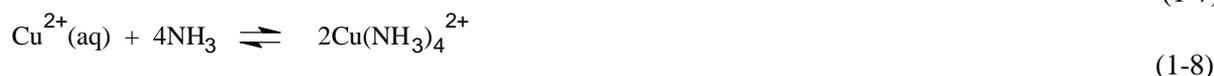
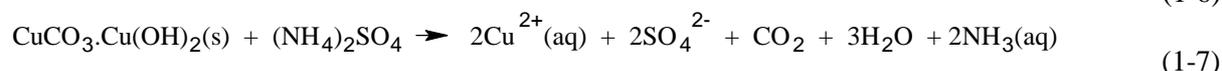
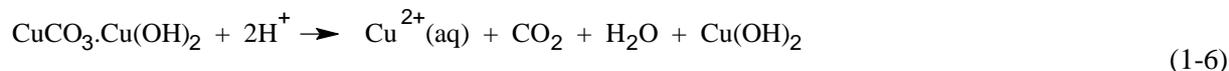
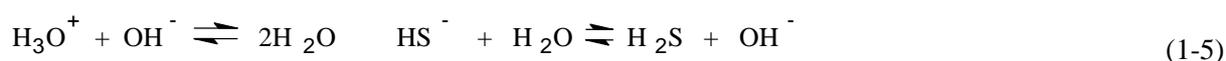
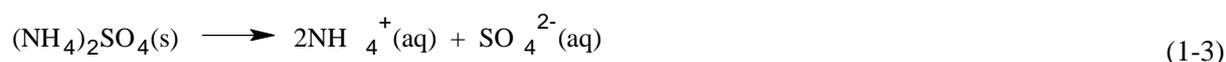


Figure 1. 3 – Montage pour la sulfuration à potentiel contrôlé des minéraux oxydés

Cependant, il est démontré qu'une partie du sulfurant est consommée par l'oxygène de l'air injecté dans la pulpe pendant la flottation des minéraux oxydés (Gush, 2005). Cela conduit à la formation d'ions oxysulfures, c'est-à-dire une surconsommation du sulfurant par des réactions parasites. Si l'on utilise une injection unique du sulfurant, il peut donc en résulter un déficit de sulfuration des minéraux oxydés et par conséquent, une détérioration du rendement de récupération des métaux utiles (Davidson, 2009 ; Gush, 2005).

L'excès d'ions sulfures et sulfhydrates perturbe l'adsorption du collecteur sur les sites actifs des minéraux utiles du fait qu'il baisse le potentiel redox de la pulpe (Bulatovic, 2007 ; Drzymala, 2007 ; Kalenga, 2012). Les ions sulfhydrates et sulfures s'adsorbent sur le minéral utile et entrent en compétition avec le collecteur dont ils entravent l'adsorption via une répulsion électrostatique des ions xanthates (Wills et Napier Munn, 2006). L'ajout du sulfate d'ammonium dans la pulpe permet d'éliminer l'excès du sulfurant et d'améliorer la flottation des minéraux utiles (Wills et Napier-Munn, 2006). Cette technique est utilisée au NCK dans la flottation avec sulfuration des minerais oxydés cuprocobaltifères de Luiswishi. L'action du sulfate d'ammonium sur l'excès du sulfurant résulte de son influence sur l'alcalinité de la pulpe par le biais de l'hydrolyse acide de l'ion ammonium libéré par sa dissociation dans l'eau comme le montrent les réactions chimiques (1-3) à (1-5) :



Quant à l'effet promoteur du sulfate d'ammonium sur la récupération des minéraux utiles, il est le résultat de son influence favorable sur la charge de surface des minéraux via les réactions (1-8) et (1-9) rendant facile la sulfuration et la collection par une réaction directe adsorbant-adsorbat.

Bien que permettant l'obtention des meilleures récupérations du métal utile comparativement à l'utilisation des acides gras, la sulfuration des minéraux oxydés du cuivre et leur flottation avec les xanthates demeurent une opération délicate et coûteuse (Bell, 2011). En effet, elle exige le maintien dans la pulpe d'une concentration optimale d'ions sulfures et

sulfhydrates pour une meilleure flottation des minéraux utiles (Barbaro et al.1997 ; Bulatovic, 2007 ; Davidson, 2009 ; Drzymala, 2007 ; Gush, 2005). De plus, l'acquisition du sulfurant et d'autres réactifs constitue du point de vue du coût opératoire d'un concentrateur le poste des dépenses le plus important après celui du broyage. Par ailleurs, tous les minéraux oxydés ne répondent pas de la même façon à la sulfuration (Davidson 2009 ; Echevarría, 2007).

La sulfuration des minerais oxydés du cuivre et leur flottation à l'aide xanthates est utilisée sous plusieurs variantes dans les concentrateurs opérant au Katanga notamment à Kipushi, à Kambove, à Kakanda et à Kamoto (Bell, 2011 ; Chadwick, 2007 ; Katwika, 2012 ; SNC-Lavalin International, 2003). Le NCK choisis comme cas d'étude utilise cette technique dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi (tableau 1.1).

Tableau 1. 1-Composition chimique des minerais oxydés Cu-Co du gisement de Luiswishi

Élément ou composé	Proportion (%)	Minéraux porteurs
Cu	3,33	Malachite - [(CuCO ₃ ,Cu(OH) ₂], pseudo-malachite et chrysocole - (CuSiO ₃ .2H ₂ O)
Co	1,34	Hétérogénite - (CoO.3Co ₂ O ₃ .CuO.7H ₂ O) sphérocobaltite - (CoCO ₃)
Ni	409 ppm	Gangue
Mn	895 ppm	
Fe	5,33	
CaO	2,1	Goethite - (Fe ₂ O ₃ .H ₂ O)
MgO	13,11	Chlorite - [(Mg, Fe) ₅ (Al, Si) ₅ O ₁₀ (OH) ₈]
SiO ₂	58,26	Muscovite - (K, Na)(Al, Mg, Fe) ₂ (Si, Al) ₄ OH
Al ₂ O ₃	11,90	

Ces minerais ont une gangue siliceuse contenant le talc et le graphite qui sont éliminés à l'étape de la pré-concentration. La flottation des minerais proprement dite fournit des concentrés du cuivre (25 – 30%) contenant le cobalt (7 – 8%). Le régime des réactifs du NCK (tableau 1.2) est basé sur un dosage renforcé du sulfhydrate de sodium (10.000 g/t) pendant l'ébauchage pour une meilleure sulfuration de la malachite et de l'hétérogénite présents dans les minerais. Le bilan massique du procédé (Figure 1.4) est basé essentiellement sur la récupération du cobalt qui est le coproduit le plus payant visé dans le concentré final.

Tableau 1. 2 -Régime des réactifs utilisé dans la flottation des minerais au NCK

Réactif et pureté	Dose	Consommation/jour
	(g/t)	(kg/1750 tonnes)
Dispersant des fines – Silicate de sodium à 20%	400	700
Moussant – Dowfroth (D250) à 100%	80 – 100	140 – 175
Modifiant – Sulfate d’ammonium à 30%	400	700
Modifiant – Acide Citrique à 20%	800	1400
Sulfurant – Sulphate de sodium à 36%	10.000	17500
Collecteur (prim.) – Amylaxanthate de potassium à 10%	1000	1750
Collecteur (Sec.) – Mixture gasoil (90%) et tall oil (10%)	120	210

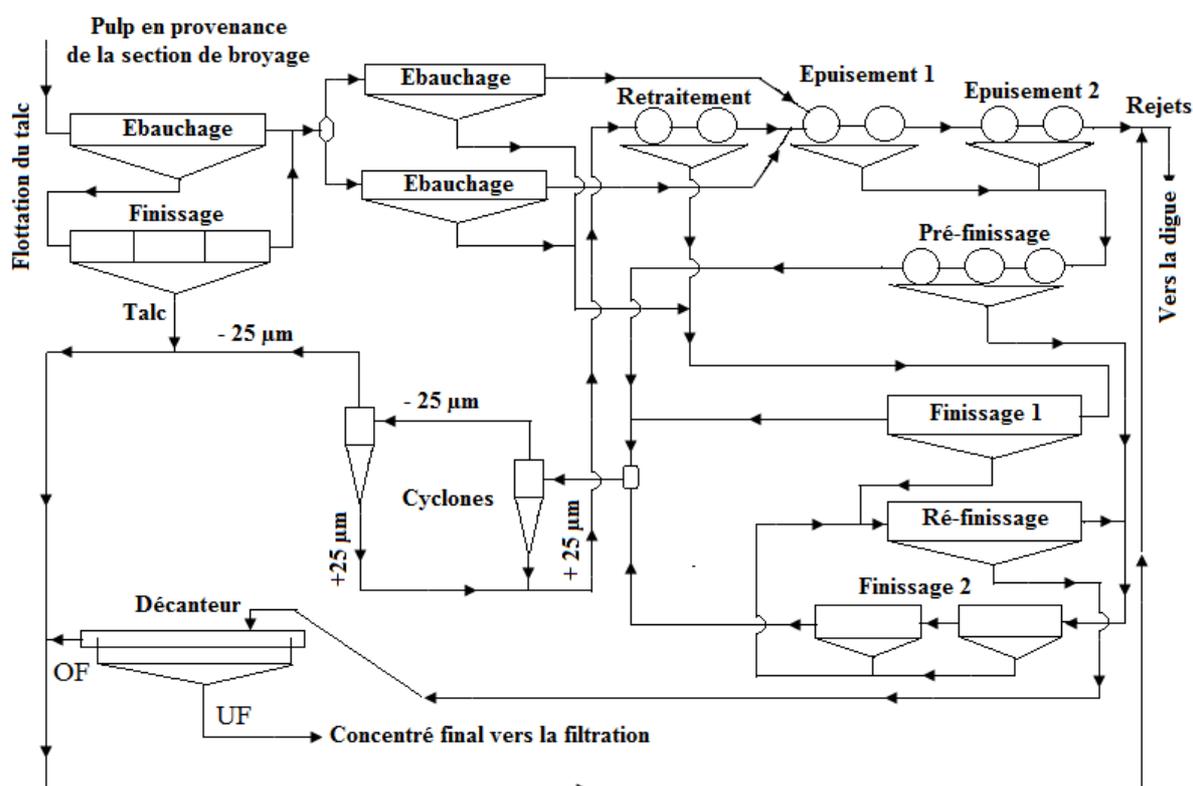


Figure 1. 4-Flow sheet du NCK

Le concentrateur de Kambove utilise également la technique de sulfuration au NaSH dans la flottation avec les xanthates des minerais oxydés cuprocobaltifères des gisements de Luisha, de Kamwale, de Shanguruwe et de Kamfundwa (Bila, 2006 ; Kanku, 2007 ; Lutandula et Maloba, 2013 ; Sam, 2013 ; SNC-Lavalin International, 2003). Les tableaux 1.3 à 1.6 donnent la composition chimique des minerais flottés à Kambove.

Tableau 1. 3-Composition chimique des minerais oxydés Cu-Co du gisement de Luisha

Élément ou composé	Proportion (%)	Élément ou composé	Proportion (%)
Cu (total)	4,77	MgO (soluble)	0,83
Cu (Oxydé)	4,37	SiO ₂	39,34
Co (total)	2,21	K ₂ O	0,02
Mn	0,11	P ₂ O ₅	0,25
Ni	0,05	Fe ₂ O ₃	5,05
MgO (Total)	19,60		

[Extrait de Kanku (2007)]

Tableau 1. 4 -Composition chimique des minerais oxydés Cu-Co du gisement de Kambove

Élément ou composé	Proportion (%)	Élément ou composé	Proportion (%)
Cu (total)	4,44	CaO (Total)	7,73
Cu (Oxydé)	4,06	CaO (soluble)	7,47
Co (total)	1,29	Al ₂ O ₃	3,60
Ni	0,75	SiO ₂	38,25
MgO (Total)	12,00	Fe ₂ O ₃	5,05
MgO (soluble)	6,69		

[Extrait de Kanku (2007)]

Tableau 1. 5 -Composition chimique des minerais oxydés Cu-Co du gisement de Shanguruwe

Élément ou composé	Proportion (%)	Élément ou composé	Proportion (%)
Cu (total)	4,17	MgO (total)	4,84
Cu (à l'état d'oxyde)	3,75	MgO (Soluble)	0,31
Cu (malachite)	2,97	CaO (total)	3,12
Co (total)	0,09	CaO (soluble)	0,22
Mn	0,46	Al ₂ O ₃	6,47
Ni	0,01	Fe ₂ O ₂	0,67
Fe	32,03	SiO ₂	8,46

[Extrait de Kanku (2007)]

Tableau 1. 6 – Composition chimique des minerais Cu-Co du gisement de Kamfundwa

Élément ou composé	Proportion (%)	Élément ou composé	Proportion (%)
Cu _{total}	2,10	MgO _{soluble}	0,004
Cu _{oxydé}	2,07	SiO ₂	65,17
Co _{total}	0,26	Al ₂ O ₃	2,58
CaO _{total}	2,81	Fe	1,04
CaO _{soluble}	0,14	Mn	0,20
MgO _{total}	0,004	Ni	0,001

[Extrait de Sam (2013)]

Le procédé de flottation utilisé au concentrateur de Kambove est dit « *hybride* ». Il se base sur un régime des réactifs (tableau 1.7) où l'agent de sulfuration (NaSH), c'est-à-dire le réactif le plus coûteux, est partiellement remplacé par un mélange d'acides gras synthétiques (*Rinkalore 10*) afin d'obtenir des concentrés du cuivre titrant en moyenne environ 11% du fait que le bilan massique du procédé de flottation est basé essentiellement sur la récupération du cuivre (Lutandula et Maloba, 2013). En effet, la conception du circuit de flottation du concentrateur de Kambove permet une récupération directe des concentrés titrant 10 – 14% Cu en tête de l'étape d'ébauchage (figure 1.5).

Tableau 1. 7- Régime des réactifs utilisé au Concentrateur de Kambove

Réactif et pureté	Dose (g/t)	Consommation/jour (kg/ 2500 tonnes)
Dispersant des fines - Silicate de sodium à 30%	250	625
Moussant - Sinfroth G41 à 100%	10	25
Modifiant - Carbonate de sodium à 30%	50	125
Sulfurant - Sulphydrate de sodium à 36%	3000-3500	7500-8750
Collecteur (prim.) - Amylaxanthate de potassium à 10%	300-350	750-875
Collecteur (sec.) - Mixture gasoil à 90% et <i>Rinkalore</i> à 10%	150	375

[Extrait de Nkulu (2006)]

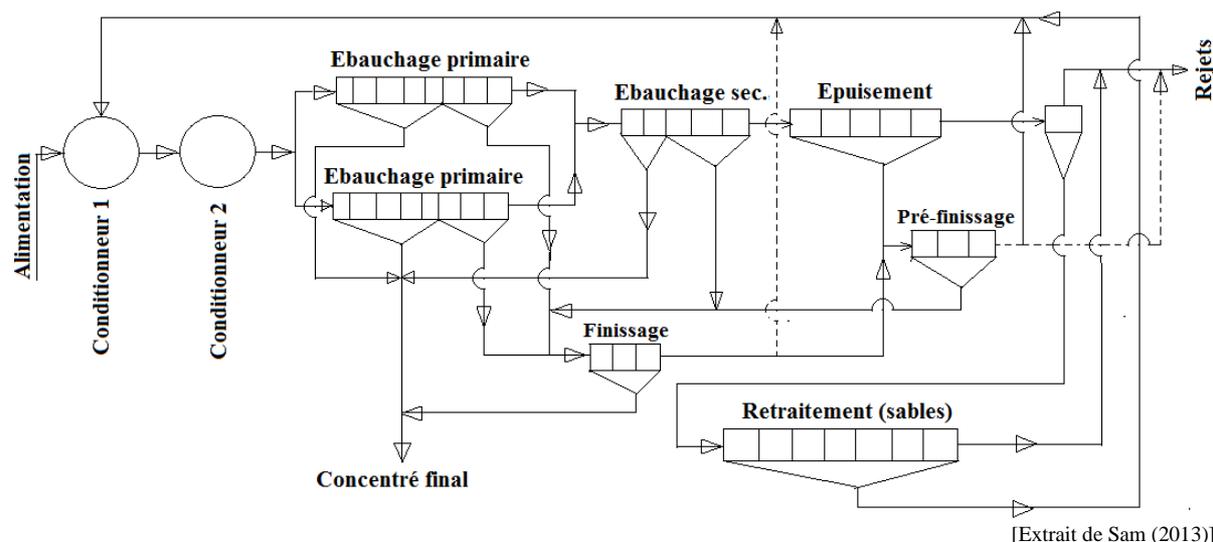


Figure 1. 5 – Flow sheet du Concentrateur de Kambove (KVC)

Le Concentrateur de Kakanda (KDC) utilise aussi la technique de sulfuration au NaSH dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Mukondo (Chadwick, 2008). La composition chimique de ces minerais est reprise dans le tableau 1.8.

Tableau 1. 8 – Composition chimique des minerais du gisement de Mukondo

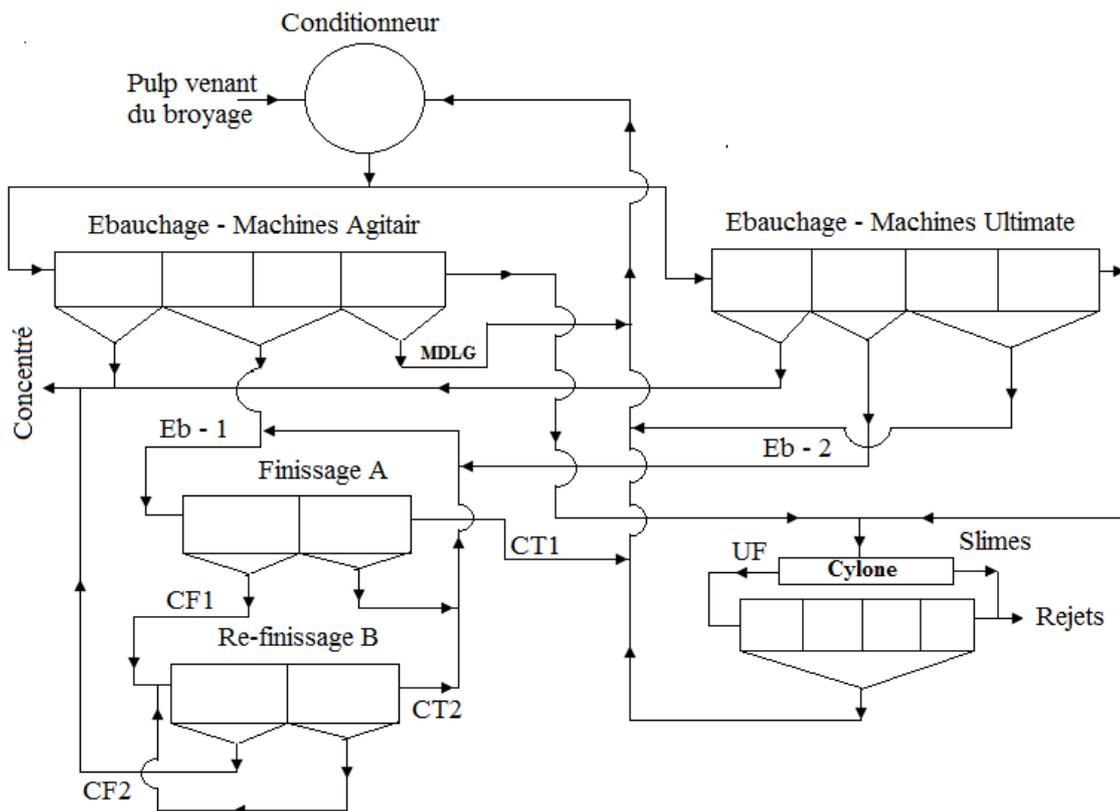
Élément ou composé	Proportion (%)
Cu_{total}	2,44
Co_{total}	1,46
Ca_{total}	2,18
MgO	6,92
Fe_2O_3	1,14
Al_2O_3	3,45
P_2O_5	0,15
SiO_2	27,65
$CaO_{soluble}$	0,14

[Extrait de Sam (2013)]

Le KDC produit des concentrés titrant environ 13% Cu et 10% Co. Son régime des réactifs a été conçu afin d'optimiser la récupération du cobalt. En dehors des réactifs de flottation traditionnels des minerais oxydés à savoir : le carbonate de sodium à 10% (modifiant), le silicate de sodium à 30% (déprimant des fines), le sulfhydrate de sodium à 24% (sulfurant) et le *Sinfroth* G41 à 100% (moussant), le régime des réactifs du KDC

comprend le butylxanthate de potassium à 10% ainsi qu'une mixture à base de 17% de *Rinkalore-10*, 41% de *Rinkalore-840* et 42% de NaSH à 24% jouant respectivement les rôles de collecteurs principal et secondaire.

Contrairement au procédé de flottation utilisé au NCK où l'on injecte à l'ébauchage primaire des fortes doses du sulfurant afin de favoriser la récupération du cobalt, la mixture « *booster* » utilisée à KDC est un cocktail d'agents chimiques permettant une récupération améliorée et simultanée de la malachite et de l'hétérogénite via la pré-sulfuration des minerais oxydés et l'action collectrice d'acides gras synthétiques du *Rinkalore*. Le bilan massique de ce procédé de flottation des minerais (figure 1.6) est donc basé sur une récupération plus améliorée du cuivre et du cobalt.



[Extrait de Kilumba (2010)]

MDLG : Middlings
Eb -1: Concentré ébauché des machines Agitair
Eb -2: Concentré ébauché des machines Ultimate
Finissage A: Utilisation des machines - Agitair
Re-finissage B: Utilisation des machines - Ultimate
CF1: Concentré du finissage
CT1: Cleaner tails du finissage
CF2: Concentré du re-finissage
CT2: Cleaner tails du re-finissage

Figure 1. 6 – Flow sheet du Concentrateur de Kakanda (KDC)

1.2.2. Sulfuration des silicates, des sulfates et des chlorures basiques

Concernant les minéraux oxydés silicatés du cuivre dont la sulfuration est réputée difficile comme la chrysocolle, on fait appel au traitement thermique (Bulatovic, 2007). Ce type de sulfuration est réalisé en autoclave (110 °C) sous une atmosphère gazeuse de H₂S (30,7 - 38,3 g/kg) et de vapeur d'eau (200 - 250 g/kg). Il est utilisé dans la flottation à l'aide des xanthates des minerais oxydés de cuivre (2,03%) et de cobalt (0,15%) exploités en Turquie. Ces minerais sont à gangue carbonatée contenant des minéraux argileux et renferment la pyrite, la chalcopirite et les oxydes de cuivre comme minéraux principaux. Leur flottation à l'aide des xanthates est réalisée à un pH optimal de 8,7 et fournit à l'échelle du laboratoire des concentrés titrant 10% Cu et 0,55% Co avec des taux de récupération avoisinant 100%.

En présence du fer, la sulfuration à chaud (60 – 70 °C) des minéraux oxydés du cuivre tels que la malachite, l'antlérite, la brochantite, l'atacamite et la chrysocolle se réalise à l'aide du soufre élémentaire dans un broyeur en acier comme suit :



Omarov et al. (1994) ont indiqué des taux de sulfuration de 40 à 60% lorsque la malachite, l'antlérite et la brochantite synthétiques (< 50 µm), l'atacamite naturel (100 – 125 µm) et le soufre élémentaire sont broyés à 60 – 70 °C pendant 40 minutes avec des boulets en acier. Concernant la chrysocolle naturelle (100 – 125 µm), un taux de sulfuration de l'ordre de 16% est obtenu dans ces conditions. Le chauffage à 225 °C d'un mélange des minéraux oxydés et du soufre débouche également sur une sulfuration (Davidson, 2009). Cette technique de sulfuration à chaud des minéraux oxydés du cuivre n'est pas encore utilisée au Katanga malgré l'intérêt qu'elle pourrait présenter pour la flottation des minerais riches en chrysocolle extrait du gisement de Kamfundwa étant donné leur mauvaise flottabilité observée au concentrateur de Kambove (Kanda, 2012).

1.3. Flottation des minéraux oxydés du cuivre avec les xanthates sans sulfuration

La flottation des minerais oxydés du cuivre peut-être réalisée sans sulfuration préalable si l'on utilise d'importantes quantités du collecteur (Drzymala, 2007). La flottation sans sulfuration de l'azurite (figure 1.7) avec les xanthates ou les dixanthogènes à longues chaînes hydrocarbonées en donne une illustration (Samsonova et al.1994).

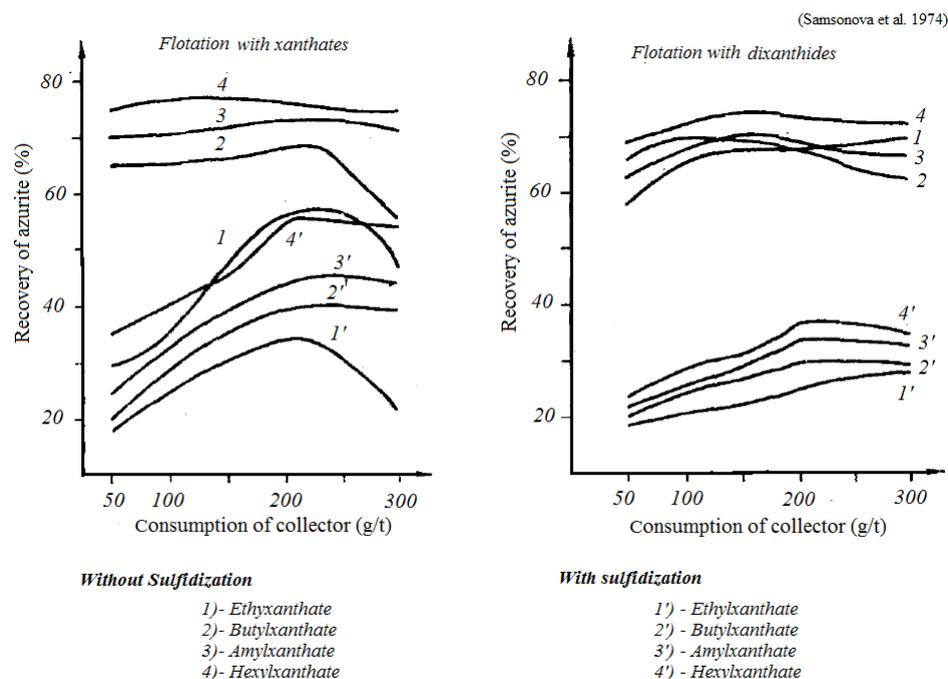


Figure 1. 7 - Flottation de l'azurite avec et sans sulfuration

La malachite non sulfurée flotte également en présence des xanthates à longues chaînes hydrocarbonées. Il n'en est pas de même pour la chrysocolle. Rao et Finch (2003) ont indiqué que la flottation sans sulfuration des oxydes des métaux de base (Ni, Cu, Zn et Fe) avec les xanthates à longues chaînes carbonées dépend du pH de la pulpe. Cette flottation se réalise selon un mécanisme électrostatique du fait que le rendement de récupération est lié au point isoélectrique de chaque oxyde.

1.4. Flottation des minerais oxydés du cuivre à l'aide des acides gras

Au Katanga, l'utilisation des acides gras dans la flottation des minerais oxydés du cuivre a été signalée avant 1930. En effet, les rejets du concentrateur gravimétrique de Panda étaient mal épuisés (5 – 6% Cu) et on y trouvait près de la moitié du cuivre présent dans

l'alimentation. Dès 1927, l'épuisement de ces rejets se faisait par flottation à l'huile de palme hydrolysée (Newton et Wilson, 1942 ; Verlinden et Cuypers, 1956 ; Kalenga, 2012).

La flottation à l'aide des acides gras permettait de porter de 6 à 27% la teneur en cuivre des minerais oxydés avec des rendements de récupération de l'ordre de 72%. Le couplage de la concentration gravimétrique (46%) et la flottation aux acides gras (72%) permettait d'atteindre des rendements globaux de récupération du cuivre de l'ordre de 85%. De 1929 à 1948, cette technique de concentration avait permis de traiter en moyenne environ 737.000 tonnes de minerais du cuivre (8%). En moyenne, 193.100 tonnes de concentrés (30% Cu) avaient été produits avec des rendements de récupération de l'ordre de 81%. A Panda, la section de flottation des minerais avec les acides gras était alimentée avec des pulpes chauffées (32 – 34 °C) à la vapeur d'eau vive. Leur conditionnement se faisait avec le carbonate de sodium (1 - 1,2 kg/t) et le silicate de sodium (0,8 - 1,2 kg/t). Les acides gras de l'huile de palme hydrolysée étaient utilisés comme collecteur et moussant.

La flottation des minerais oxydés du cuivre aux acides gras avait été abandonnée au Katanga suite à l'incidence négative (40%) du coût des réactifs et de production de la chaleur destinée au chauffage de la pulpe des minerais sur les coûts opératoires du procédé. Toutefois, il convient de signaler des cas récents de la flottation à l'aide des acides gras des minerais oxydés aux concentrateurs de Kamoto, de Kambove et de Kakanda où l'on utilise les *Rinkalores* 10 et 840 comme collecteurs secondaires ou *boosters*. Ces derniers sont des réactifs à base des mélanges d'acides gras synthétiques issus du raffinage du pétrole (SNC-Lavalin International, 2003 ; Wimberley et al. 2011).

1.5. Flottation des minéraux oxydés du cuivre avec les chélates

Actuellement, la recherche s'oriente de plus en plus vers la mise en place des techniques de flottation des minerais oxydés plus gérables et basées essentiellement sur l'utilisation des régimes de réactifs plus performants comme les collecteurs chélatants. Ces réactifs sont plus recherchés à cause de leur habilité à complexer sélectivement les ions métalliques de la surface des minéraux et même les y précipiter sous une forme chélatée dans certains cas (Echevarría, 2007 ; Lee et al. 1998). Il est admis que la chrysocolle, également rencontrée dans certains minerais oxydés du cuivre au Katanga, ne répond pas favorablement

à la flottation à l'aide des xanthates avec sulfuration (Barbaro et al.1997 ; Ndalamo, 2008 ; Kanda, 2012). Sa flottation directe peut-être réalisée avec succès en utilisant des collecteurs chélatants notamment les salicylaldoximes. Ces collecteurs permettent d'atteindre à pH 6 des rendements de récupération de la chrysocolle d'environ 95%. La chrysocolle peut-être également flottée à un pH basique, en présence du cuivre soluble introduit dans la pulpe sous forme de sulfate, avec le n-octyl hydroxamate de potassium comme collecteur (figure 1.8). Cette flottation de la chrysocolle repose sur la formation d'un complexe entre l'ion hydroxamate et les ions cuivre de sa surface (Davidson, 2009 ; Lee et al. 1998).

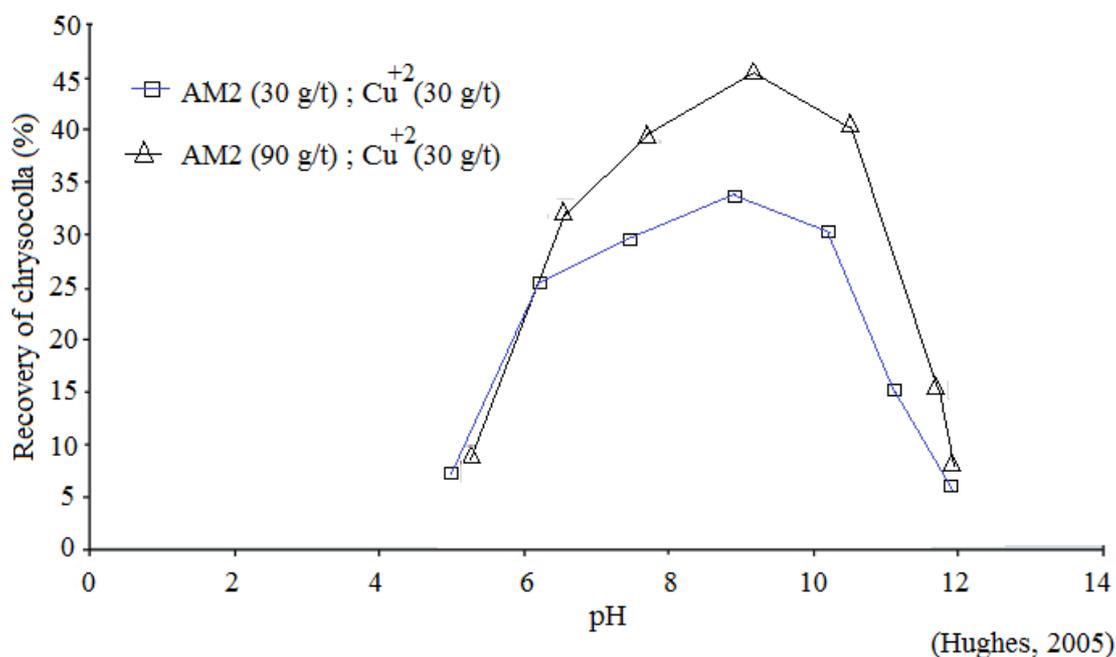


Figure 1. 8 - Flottation de la chrysocolle avec les hydroxamates

Les chélates agissent donc spécifiquement sur les sites ioniques des minéraux oxydés du cuivre afin de les rendre hydrophobes et séparables de leur gangue sans activation préalable (Fuerstenau et al, 2000). Les hydroxamates sont des collecteurs anioniques de type « chélate » récemment développés pour la flottation des minerais oxydés du cuivre et le retraitement des *tailings* (Hughes, 2005 ; Lee et al. 1998). La flottation des sulfures cuprifères peut-être réalisée avec des rendements de récupération supérieurs à 75% en utilisant les hydroxamates comme « boosters » des collecteurs conventionnels notamment les thiocarbamates (figure 1.9).

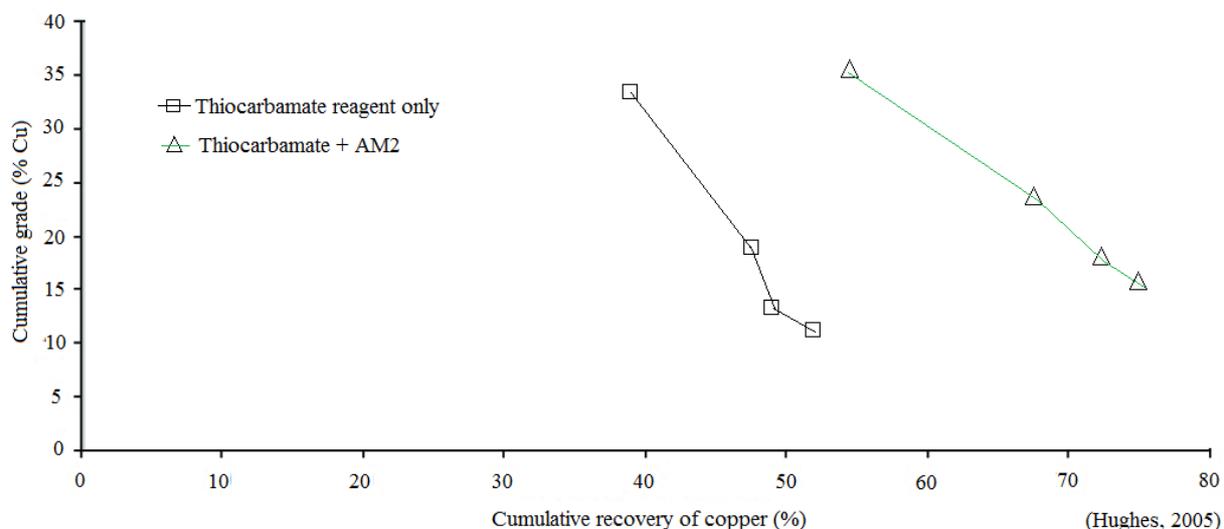


Figure 1. 9-Effet « booster » de l'AM₂ sur la récupération du cuivre avec les thiocarbamates

Les hydroxamates sont des molécules chélatantes constituées des mélanges d'isomères *cis-trans*. Seul l'isomère *trans* est actif comme collecteur dans la flottation des minerais oxydés (Hughes, 2005). Les hydroxamates se comportent comme des acides faibles. Ils permettent d'améliorer la récupération des métaux utiles dans la gamme des pH allant de 7 à 10. Leurs performances dépendent de la longueur de la chaîne carbonée ou de leurs radicaux alkyls ainsi que de la teneur en fines particules dans la pulpe (Bulatovic, 2007).

Le plus efficace des hydroxamates est le n-octyl hydroxamate de potassium (AM₂). Son action synergique avec les collecteurs usuels des minéraux sulfurés comme les xanthates a déjà été observée lors de nombreux tests de flottation des minerais (Hughes, 2005). Avec des hydroxamates ayant des radicaux alkyls contenant plus de 9 atomes de carbone, des baisses de performance ont été observées (Bulatovic, 2007). Il est admis que le mécanisme d'adsorption des alkyhydroxamates à la surface des minéraux reposerait sur la combinaison des réactions de surface et de chimisorption (Davidson, 2009). L'AM₂ est habituellement utilisé à une concentration de 20% dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium (pH=10) dans la flottation des sulfures oxydés des métaux de base, des métaux précieux, du cuivre métallique ainsi que des oxydes métalliques lithophiles (Hughes, 2005). Les hydroxamates s'adaptent au changement de la minéralisation d'un gisement du cuivre avec la profondeur. En effet, on peut les utiliser pour la flottation des minerais oxydés et des sulfures secondaires notamment la chalcosine. Théoriquement, Ils sont plus aptes dans la

récupération du cuivre des minerais mixtes formés des sulfures et d'oxydes et des sulfures partiellement oxydés (Echevarría, 2007 ; Hughes, 2005 ; Poling, 1973).

Les tentatives d'utilisation des hydroxamates dans la flottation des minerais du Copper Belt africain datent de longtemps. On signale leur utilisation en combinaison avec les xanthates en 1971 dans la flottation des minerais oxydés au Concentrateur de Kamoto (Katanga). En leur présence, des améliorations significatives de la sélectivité et de la récupération du cuivre et du cobalt avaient été observées (Everard et De Cuyper, 1975). La cellule de recherche métallurgique du NCK est entrain d'étudier la possibilité d'utiliser l'AM₂ dans la flottation des minerais mixtes (oxydes-sulfures) provenant d'horizons peu profonds du gisement de Luiswishi. Actuellement, l'utilisation des hydroxamates et des acides gras synthétiques est perçue au Katanga comme une alternative plus économique à la technique de sulfuration classique dont l'incidence négative du coût des réactifs sur les frais opératoires des procédés a toujours été décriée par les opérateurs métallurgiques. Dans une récente recherche, Kalenga (2012) a suggéré l'utilisation de l'AM₂ dans une perspective d'améliorer la flottation des minerais mixtes du cuivre. Toutefois, bon nombre d'études réalisées sur l'utilisation des hydroxamates dans la flottation des minerais oxydés sont demeurées purement académiques. Elles n'ont donc pas encore fait l'objet d'applications à l'échelle industrielle (Lee et al .1998).

1.6. Conclusion

Au Katanga, la sulfuration et la flottation à l'aide des xanthates reste la méthode la plus utilisée dans la concentration des minerais oxydés cuprocobaltifères. Elle est pratiquée au Nouveau Concentrateur de Kipushi sous une variante basée sur un régime des réactifs avec surdosage du sulfurant - NaSH. Des systèmes des réactifs innovants et complexes sont de plus en plus utilisés dans la flottation des minerais du cuivre au Katanga où s'observe une tendance vers la maximisation de la récupération du cobalt des minerais oxydés cuprocobaltifères étant donné son prix élevé sur le marché mondial des métaux par rapport au cuivre. La flottation des minerais oxydés du cuivre aux acides gras naturels ne se pratique plus au Katanga où l'utilisation des acides gras synthétiques comme collecteurs secondaires ou « boosters » a pris de l'ampleur. L'utilisation des hydroxamates réputés efficaces dans la flottation de la chrysocolle ou des minerais mixtes oxydes - sulfures du cuivre est à présent perçue comme une alternative économiquement attractive à la pratique de la sulfuration classique dont l'impact du coût des réactifs sur les frais opératoires est fustigé par les opérateurs métallurgiques.

CHAPITRE 2 : RECYCLAGE COMME METHODE DE GESTION DE L'EAU RESIDUAIRE DE LA FLOTTATION DES MINERAIS

2.1. Résumé :

Ce chapitre traite du recyclage de l'eau en tant qu'une pratique susceptible de contribuer à la gestion durable de l'environnement et des ressources hydriques. Une référence particulière est faite au recyclage de l'eau dans la flottation des minerais à travers le monde notamment aux USA, en Amérique du Sud et en Afrique Australe et dans le Copper Belt africain du côté zambien afin de mettre en lumière ses avantages et ses inconvénients ainsi qu'analyser les possibilités de sa mise en application au Katanga où il n'est pas répertorié parmi les pratiques courantes de gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères. Les statistiques sur la consommation de l'eau dans la flottation des minerais mettent fin à ce chapitre.

2.2. Introduction

Dans les régions arides du monde, le recyclage de l'eau fait partie des bonnes pratiques de gestion durable de l'environnement et des ressources hydriques (EEA, 2009 ; Mudd, 2008 ; Norgate et Lovel, 2004 ; Oudshoorn, 1997 ; Schoengold et Zilberman, 2008 ; Zeman et al. 2006 ; UNESCO, 2003). L'accès de plus en plus difficile à l'eau de qualité et en quantité suffisante et sa demande toujours croissante pour les usages domestiques et industriels constituent actuellement des nouveaux défis pour les régions arides du monde comme l'Australie, le Chili, Israël, etc. Des stratégies y ont ainsi été adoptées afin d'encourager le recyclage de l'eau étant donné qu'il est perçu comme une pratique capable de garantir des lendemains meilleurs (Bıçak et al. 2012 ; Bosse, 2007 ; Exall et al. 2006 ; Gupta et al. 2012 ; Hochstrat et al. 2008 ; Mudd, 2008 ; Nobel et Allen, 2000 ; Orona et al. 2007 ; Oudshoorn, 1997 ; Queensland Government, 1999 ; Van der Bruggen, 2010). Ces stratégies visent entre autre la protection des écosystèmes aquatiques, la réduction et la prévention de la pollution qui menace les eaux de surfaces ainsi que la gestion durable des ressources hydriques (Fatta et Kythreotou, 2005 ; McIntyre, 2006 ; Miller, 2006 ; Nedved et Jansz, 2006 ; Nobel et Allen, 2000 ; Slatter et al. 2009 ; Vigneswaran et al. 2007 ; World Bank Group, 1999).

A travers le monde, on assiste à la fois à un renforcement de la réglementation environnementale et qu'à la mise en place des quotas de distribution d'eau à cause de la compétition qui existe entre les secteurs les plus consommateurs comme l'agriculture, l'industrie et le tourisme (Exall et al. 2006 ; Molina et al. 2013 ; Van der Bruggen, 2010). C'est ainsi que dans certains secteurs industriels comme les mines, on encourage de plus en plus l'utilisation de l'eau usée ou recyclée à la place de l'eau fraîche (McIntyre, 2006 ; Molina et al. 2013 ; NSW Minerals Council, 2007 ; Van der Bruggen, 2010 ; W. Liu et al. 2013).

L'accès à l'eau en quantité suffisante étant l'un des facteurs de longévité de toute activité industrielle (Atmaca et Kuyumcu, 2003 ; Corcoran et al. 2010 ; Molina et al. 2013), dans les régions arides du monde comme l'Australie et le Chili, la gestion durable de la ressource « eau » est devenu un devoir (NSW Minerals Council, 2007, Schonerckee, 2008). A titre d'illustration, certaines mines de la Nouvelle Galles du Sud utilisent jusqu'à 50% l'eau extraite des effluents liquides municipaux. La grande majorité des mines recyclent l'eau jusqu'à 80% afin de minimiser le prélèvement d'eau fraîche (Atmaca et Kuyumcu, 2003 ; NSW Minerals Council, 2007 ; Rulkens, 2007). Cela n'est pas le cas au Katanga où l'on se croit à l'abri de la crise de l'eau que connaît actuellement le monde tant du point de vue de la qualité que de la quantité (Corcoran et al. 2010). Le recyclage de l'eau peut contribuer à la sécurité environnementale et à la gestion durable des ressources hydriques au Katanga (Van der Bruggen, 2010). De nos jours, le recycle est perçu comme la solution la plus adaptée à la problématique de la gestion durable des ressources hydriques actuellement menacées par la pollution d'origine industrielle due à l'eau d'exhaure des mines souterraines et à l'eau résiduaire des procédés minéralurgiques et métallurgiques (Kalenga et al. 2006).

2.3. Recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais à travers le monde

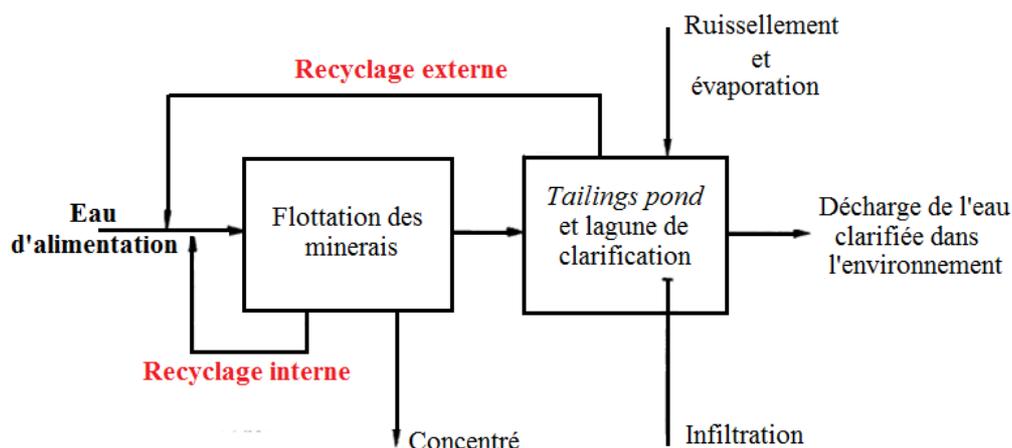
Actuellement, le recyclage de l'eau est utilisé dans toutes les régions du monde (Miller, 2006 ; Van der Bruggen, 2010). C'est une pratique ancienne signalée en 1940 à Baltimore (USA) dans l'industrie de l'acier (Exall, 2004 ; Johnson, 2003 ; Van der Bruggen, 2010). Le recyclage est une stratégie de gestion d'eaux usées bien établie dans l'industrie minière aux USA (EPA, 1982). Il est pratiqué depuis très longtemps en Arizona et au Nevada dans la gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais des métaux de base (tableau 2.1).

Tableau 2. 1 - Recyclage de l'eau dans la flottation des minerais du cuivre aux USA

Mill	Location (state)	Year of opening	Product	Annual production in metric tons of concentrate	Wastewater treatment technology
A	Nevada	1910	Cu, Mo conc.	235,000 (1973)	- Settle in tailing pond. - Decant partially recycled to mill; reminder settled in second pond.
B	Arizona	1910	Cu conc. Mo conc.	219,000 682	- Total recycle
C	New Mexico	1913	Cu conc. Mo conc.	NA NA	- Total recycle
D	Arizona	1913	Cu conc.	1,411,000	- Total recycle
E	Arizona	1924	Cu conc.	164,000 (1973)	- Total recycle
F	Arizona	1951	Cu conc. Mo conc.	59,000 Na	- Total recycle
G	Arizona	1961	Cu conc. Mo conc.	92,000 250	- Tailings pond w/recycle of pond decant to mill
H	Arizona	1962	Cu conc.	NA	- Total recycle
I	Nevada	1967	Cu conc.	Confidential	- Partial recycle
J	Idao	1973	Cu conc. Ag conc.	NA NA	- Recycle
K	Arizona	1974	Cu conc.	62,000	- Total recycle
L	Nevada	1975	Cu conc.	NA	- Total evaporation
M	Arizona	1978	Cu conc.	41,000 (projected)	- Total recycle

NA : Not available [EPA (1982)]

Recycler l'eau dans un procédé industriel ne signifie pas uniquement sa circulation en circuit fermé (Queensland Government, 1999 ; Rao et Finch, 1989 ; Slatter et al. 2009 ; W. Liu et al. 2013). L'alimentation d'un procédé avec l'eau usée municipale ou l'eau extraite des effluents liquides d'un autre procédé industriel est un recyclage dit externe. L'injection dans l'alimentation d'un concentrateur des minerais de l'eau du bassin d'entreposage des *tailings* constitue également un recyclage externe (figure 2.1). Ce type de recyclage est pratiqué au concentrateur des minerais de cuivre de la mine *Bucim* dans le Balkan (Krstev et al. 2011).



[D'après Rao et Finch (1989)]

Figure 2. 1- Options de recyclage de l'eau dans la flottation des minerais

Dans la flottation des minerais, le recyclage interne consiste à reprendre l'eau générée par la déshydratation du concentré final par décantation et filtration sous vide et la pomper dans le circuit de broyage des minerais par exemple (Behrouzi et al. 2011 ; Levay et al. 2001 ; Rao et Finch, 1989).

Le recyclage externe est aussi pratiqué (tableau 2.2) au concentrateur de Mufulira en Zambie où 39 – 58% de l'eau d'alimentation proviennent de l'over flow de la décantation des *tailings* de la flottation des minerais sulfurés du cuivre (N'gandu, 2001).

Tableau 2. 2 - Recyclage externe de l'eau résiduaire au concentrateur de Mufulira

	Tailings thickener under-flow	Mill return	Underground mine water
	% solids	% Ratio	% ratio
In 2001	45	39	61
	50	49	51
Before 1990	55	58	42

[D'après N'gandu (2001)]

Le concentrateur de Mufulira pratique également le recyclage interne en réinjectant dans l'alimentation 1% de l'eau de décantation du concentré final (46 – 48% Cu).

2.3.1. Avantages du recyclage de l'eau

Le recyclage est une pratique établie dans plusieurs concentrateurs étant donné que la flottation des minerais est recensée parmi les opérations minéralurgiques les plus consommatrices d'eau (Behrouzi et al. 2011 ; Bosse et al. 2007 ; Brantes et Olivares ; Economics Consulting Services, 2004 ; Ng'andu, 2001 ; Rao et Finch, 1987 ; Schneeweiss et Müller, 2009 ; Singh, 2010 ; Stapelfeldt et Fernandes Lima, 2001). Du point de vue de la gestion durable de l'eau et de l'environnement, le recyclage a plusieurs avantages (tableau 2.3) surtout dans les contrées où les concentrateurs des minerais opèrent (Atmaca et Kuyumcu, 2003 ; Krstev et al. 2011).

Tableau 2. 3 - Quelques avantages du recyclage de l'eau dans la flottation des minerais

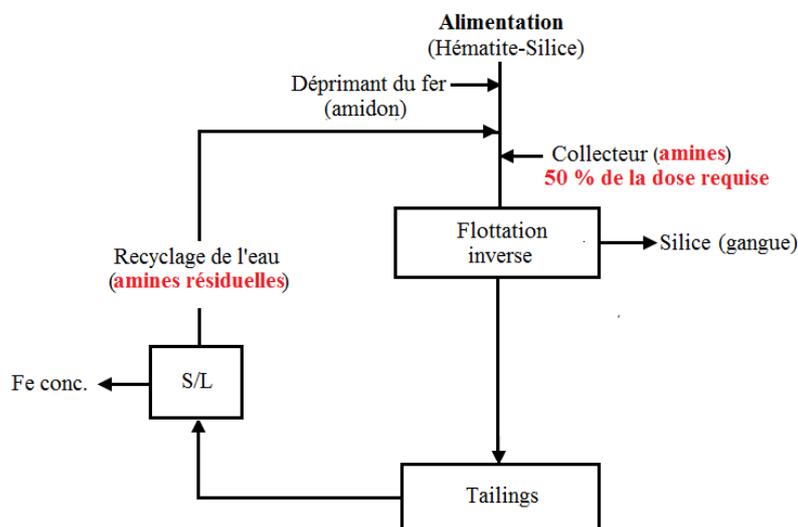
Concentrateur	Minerais traités	Concentré obtenu	Taux de recyclage et ses avantages
Boliden AB (Suède)	0,96% Cu (Ccp.), 0,52% Pb (Gn.) 4,35% Zn (Sp.)	22,3% Cu, 32,0% Pb et 54,6% Zn	- 53% (376 m ³ /h) de l'alimentation (715 m ³ /h).
Mufulira Concentrator (Zambie)	2% Cu (Bn. + Ccp.) 75 - 85% Silice	46 - 48% Cu	- 39 à 58% de l'eau de décantation des <i>tailings</i> et 1% de l'eau par déshydratation du concentré final envoyé au circuit de broyage.
Samarco Mineração (Brésil)	44% Fe (Hém.), 35% Silice 0,2% alumine	66% Fe	- 100% de l'eau de décantation du concentré et économie de 50% du collecteur (amine).
Rössing Uranium Mine (Namibie)	0,03 - 0,05% U	U ₃ O ₈	- Réduction à moins de 50% de la consommation d'eau fraîche (0,66 à 0,21 m ³ /t) entre 1980 et 2000.
Société Minière Raglan du Québec (Canada)	2,8% Ni et 0,77% Cu (sulfures)	NiS - Cu ₂ S	- Stockage de 20.000 m ³ d'eaux résiduaires dans une mine désaffectée où elles subissent le dessalement naturel afin de recycler 400 m ³ /h dans le procédé

[Ng'andu (2001) ; Rao et Finch (1987) ; Stapelfeldt et Fernandes Lima (2001) et Schneeweiss et Müller (2009)]

Le recyclage a un impact positif sur l'économie des procédés industriels en ce sens qu'il permet la récupération des réactifs non consommés retenus dans les eaux usées ainsi que la réduction du coût d'approvisionnement en eau fraîche et de traitement de l'eau résiduaire afin de se conformer à la réglementation environnementale (Batisteli et Peres, 2008 ; Fatta et Kythreotou, 2005; Nedved et Jansz, 2006, Slatter et al. 2009; World Bank Group, 1999).

Shengo L.M. (2013) : Étude du recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi

Son incidence bénéfique sur l'économie des procédés industriels est illustrée par la réduction de 50% de la consommation du collecteur utilisé au Brésil dans la concentration des minerais du fer par flottation inverse de l'hématite (Figure 2.2).

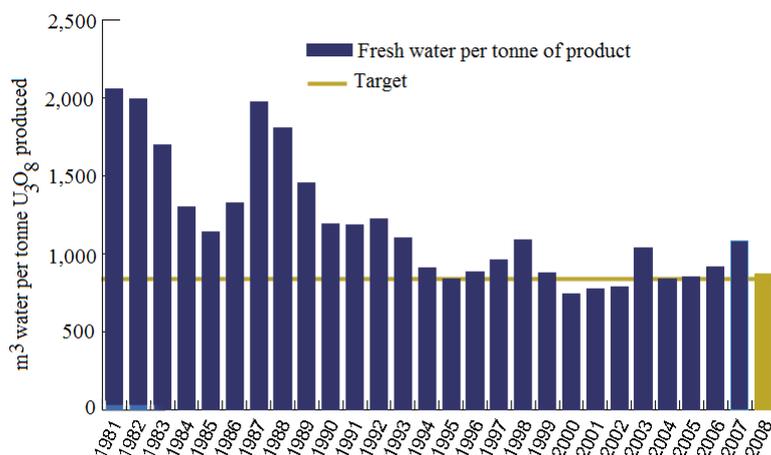


[D'après de Stapelfeldt et Fernandes Lima (2001) et modifié]

Figure 2. 2- Recyclage de l'eau dans la flottation inverse de l'hématite à Samarco Mineracao

Du point de vue environnemental, le recyclage de l'eau réalisé à *Samarco Mineracao* permet la réduction drastique des concentrations résiduelles des réactifs dans les effluents liquides du procédé. De ce fait, il contribue à la préservation de la faune et de la flore des écosystèmes récepteurs de l'eau résiduaire de la flottation des minerais (Batisteli et Peres, 2008 ; Stapelfeldt et Fernandes Lima, 2001). Quant à l'impact positif du recyclage sur la gestion des ressources hydriques (figure 2.3) particulièrement dans une région aride, elle est illustrée par la baisse de 50% du prélèvement d'eau fraîche alimentée à un concentrateur namibien (Rio Tinto, 2006, Schneeweiss et Müller, 2009).

Une autre illustration est la construction au concentrateur des minerais Pb-Zn de Mansour Abad en Iran d'un décanteur en remplacement d'un système de stockage conventionnel de l'eau résiduaire dans un bassin cimentée avec des puits de récupération pour son recyclage (Behrouzi et al. 2011). Dans ce cas, le recyclage a permis de baisser la consommation d'eau fraîche de 400 à 100 m³/j avec une baisse significative du coût d'approvisionnement en eau fraîche ainsi que l'amélioration substantielle des aspects environnementaux du procédé.



[D'après de Rio Tinto (2006)]

Figure 2. 3 - Impact du recyclage sur la consommation d'eau fraîche à Rössing Uranium Mine

2.3.2. Désavantages du recyclage de l'eau

Bien que des nombreuses études réalisées sur le recyclage de l'eau dans la flottation des minerais sulfurés aient mentionné les avantages du recyclage de l'eau (Batisteli et Peres, 2008 ; Ikumapayi et al. 2012(a-b); Jing Xu et al. 2012; Molina et al. 2013 ; Slatter et al. 2009 ; W. Liu et al. 2013), son incidence négative sur le rendement de récupération des minéraux utiles reste un handicap de taille. En effet, le recyclage de l'eau détériore la chimie de la pulpe. Cela perturbe la flottation des minerais en provoquant une baisse de l'efficacité des réactifs. Cette dernière est due à l'accumulation des impuretés dans la pulpe, des matières en suspension, la mise en place des réactions secondaires néfastes, l'oxydation bactérienne des minéraux sulfurés et la baisse du pH (Abramov, 2005; Farrokhpay et Zanin, 2011 ; Ikumapayi et al. 2012(a-b); Jing Xu et al. 2012; Molina et al. 2013 ; Levay et al. 2001 ; Muzenda, 2010 ; N'gandu, 2001; Rao and Finch, 1989; Silver, M., 1985 ; Slatter et al. 2009). Certaines impuretés présentes dans l'eau recyclée engendrent des variations incontrôlées du potentiel redox de la pulpe. Cela a des répercussions néfastes sur la chimie des réactifs et la récupération des métaux valorisables (Chadwick et al. 2007). Les perturbations dues aux impuretés de l'eau recyclée induisent des variations indésirables des propriétés de la pulpe conduisant à l'altération de la surface des minéraux utiles et de leur flottabilité. C'est le degré d'accumulation d'impuretés organiques et inorganiques, d'espèces microbiennes dans l'eau de la pulpe ainsi que leurs incidences sur les performances de la flottation des minerais qui déterminent le taux optimal de recyclage de l'eau dans un procédé donné (Chadwick et al. 2007). En effet, le recyclage de l'eau en circuit fermé avait été réalisé à l'échelle du

laboratoire sans altérer les performances de la flottation des fluorites de la région du Transbaikal de l'ex-URSS (Sychkov et Bochkarev, 1976). Des simulations du recyclage de l'over-flow de la décantation du concentré final et des *tailings* avaient conduit à des meilleurs rendements de récupération des fluorites malgré l'accumulation des matières en suspension jusqu'à une concentration de 300 à 400 mg/L et ce, après plusieurs cycles de recyclage de l'eau. Par contre, le recyclage de l'eau dans la flottation différentielle d'un minerai Pb – Zn suédois avait engendré d'importantes détériorations (tableau 2.4) de la récupération des métaux utiles affectant la qualité des concentrés obtenus (Rao et Finch, 1989).

Tableau 2. 4 - Impact du recyclage de l'eau sur la flottation différentielle d'un minerai Pb-Zn

Type of water	Grade (%)		Recovery (%)	
	Pb	Zn	Pb	Zn
Fresh	58.4	4.24	79.9	1.4
Untreated recycle	22.1	9.45	79.4	8.4
Treated recycle	57.0	4.68	78.3	1.6
Feed	1.47	5.98		

[Extrait de Rao et Finch (1989)]

C'est la raison pour laquelle diverses stratégies ont été conçues afin de minimiser les méfaits du recyclage de l'eau sur la flottation des sulfures. Il s'agit notamment du conditionnement de l'eau à recycler avec des réactifs chimiques (Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , NaSiO_3 , etc.), l'ozonation après un traitement biologique suggérée par Xingyu et al. (2013) dans la flottation des minerais sulfurés Pb-Zn, l'aération forcée ou l'usage des réactifs chimiques permettant la restauration ou la protection de la surface des minéraux utiles pour leur flottabilité optimale. Quant à l'air, il est utilisé pour oxyder les impuretés gênantes notamment la conversion des thiosels en sulfates afin de les empêcher d'interférer sur la flottation des minerais (Abramov, 2005, Chadwick et al.2007). Le traitement de l'eau à recycler avec certaines bactéries (*Bacillus polymyxa*, *Desulfovibrio* et *Desulfotomaculum*) permet d'oxyder ou de dégrader les impuretés comme les sulfures résiduels, les thiosels ainsi que les surfactants utilisés dans la flottation des minerais (Chockalingam et al.2003 ; Kuyucak, 2006 ; Kuyucak et Yaschyshyn, 2007 ; Namita et Natarajan, 1998 a et b ; Silver, 1985).

Dans une étude récente, Jing Xu et al. (2012) affirment que le recyclage est possible si l'on soumet l'eau résiduaire à une purification chimique et physique. Ils indiquent

Shengo L.M. (2013) : Étude du recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi

également que le niveau actuel des connaissances dans le traitement des eaux usées permet de recycler 75% des eaux résiduaires dans la flottation des minerais sulfurés complexes. Quelques effets des impuretés présentes dans l'eau recyclée sur la flottation des minerais sont décrits dans le tableau 2.5, ci-dessous.

Tableau 2. 5 - Effets des impuretés de l'eau recyclée sur la flottation des minerais

Espèces chimiques	Effets sur la flottation des minéraux
1. Réactifs de flottation résiduels et composés contenant le soufre (amines, carboxylates et collecteurs, agents de sulfuration, moussants, etc.) ou leurs produits de dégradation comme les dixanthogènes.	<ul style="list-style-type: none"> - Perturbation sur la flottation : perte de sélectivité et dépression des minéraux valorisables (Namita et Natarajan, 1998a ; Rao et Finch, 1989 ; Rubio <i>et al.</i> 2002). - Concentrés pauvres, flottation non sélectifs des sulfures et des oxydes, des particules ultrafines et des silicates. - Perturbation du pH et du potentiel redox de la pulpe : phénomènes incontrôlés sur la surface des minéraux (Rao et Finch, 1989) notamment l'inversion de la charge de surface des minéraux (Pas de flottabilité avec les collecteurs cationiques).
2. Autres matières organiques (floculants, émulsifiants, etc.) ainsi que les fuites d'huiles des équipements et engins miniers, etc. (Recyclage de l'eau de la mine).	<ul style="list-style-type: none"> - Hausse de la teneur en matières organiques (>200 mg/L) dans les circuits de broyage et de flottation des minerais (Levay <i>et al.</i> 2001).
3. Ions métalliques (Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ etc.) dus à l'oxydation des minéraux sulfurés et les ions alcalino-terreux provenant de la dissolution partielle de la gangue dolomitique des minerais (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , etc.).	<ul style="list-style-type: none"> - Activation incontrôlée des minéraux de la gangue et sa grande réactivité avec les collecteurs. - Adsorption des précipités sur les minéraux utiles dont l'hydrophilie augmente détériorant les performances du procédé (Levay <i>et al.</i> 2001 ; Muzenda, 2010 ; Rao et Finch, 1989, Slatter <i>et al.</i> 2009). - Consommation excessive des réactifs de flottation.
4. Microorganismes (Bactéries thioxydantes)	<ul style="list-style-type: none"> - Perte des performances du procédé : altération de la surface des minéraux par les bactéries ou baisse du pH de la pulpe (Levay <i>et al.</i> 2001).
5. Thioisels (S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₄ O ₆ ²⁻ , S ₃ O ₆ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻) et les bicarbonates.	<ul style="list-style-type: none"> - Perturbations sur le procédé : consommation excessive des réactifs, influence négative sur le pH et le potentiel redox de la pulpe. - Complexation d'ions polyvalents libres ou de la surface des minéraux, raréfaction de l'oxygène dissout dans la pulpe et blocage de l'action du collecteur (Barskii <i>et al.</i> 1986 ; Bulatovic, 2007). - Perte d'hydrophobie des minéraux sulfurés : oxydation ou ré-oxydation des minéraux activés par sulfuration et perturbation sur l'action du collecteur.

2.4. Pratiques de gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais au Katanga

Au Katanga, la concentration des minerais du cuivre est réalisée principalement par la flottation. Les statistiques de la Division des Mines du Katanga ont indiqué pour l'année 2011 une production de 37.328, 193.011 et 297.708 tonnes des concentrés

monométalliques du cuivre, du cobalt et des concentrés mixtes Cu-Co respectivement par 38 entreprises minières dont la majorité utilise la flottation (Umpula et Amisi, 2012).

Cependant, il est important de garder à l'esprit que la flottation des minerais génère d'importantes quantités d'eaux résiduelles où l'on trouve des polluants d'origine minérale et organique constitués d'ETM, des réactifs non consommés et leurs produits de dégradation (Bunyak, 1998 ; Chockalingam et al. 2003). Ces polluants sont dus à la dissolution superficielle des particules minérales lors du broyage ainsi qu'à l'utilisation des réactifs chimiques permettant de déprimer la gangue et d'activer les minéraux utiles. Pendant toute leur vie, les concentrateurs des minerais libèrent donc des effluents liquides constitués d'eaux polluées et des *tailings*. Le tableau 2.6, ci-dessous, donne une illustration de la qualité physicochimique de l'eau résiduaire de la flottation d'un minerai oxydé cuprocobaltifère du Katanga.

Tableau 2. 6 – Qualité physicochimique de l'eau résiduaire de la flottation d'un minerai oxydé cuprocobaltifère du Katanga

Paramètre	Eau résiduaire *
pH	10,11
Turbidité (NTU)	ND
Conductivité électrique ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	4290
Couleur (UCV)	550
Salinité	1,9
Matière en suspension (mg/L)	674
Cuivre (mg/L)	0,38
Cobalt (mg/L)	0,24
Manganèse (mg/L)	0,40
Zinc (mg/L)	ND
Plomb (mg/L)	0,09
Nickel (mg/L)	0,03
Arsenic (mg/L)	ND
Fer (mg/L)	0,34
Cadmium (mg/L)	0,01
Mercure (mg/L)	ND
Sulfate (mg/L)	364

* Eau résiduaire du concentrateur de Kipushi [D'après Nyrenda (2006)]

ND : paramètre non déterminé

Shengo L.M. (2013) : Étude du recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi

Au Katanga, les concentrateurs des minerais se répartissent en deux groupes distincts en fonction de leurs méthodes de gestion de l'eau résiduaire. L'un des groupes est constitué d'anciens concentrateurs des minerais appartenant jadis aux compagnies minières étatiques notamment la Gécamines. Ces concentrateurs stockent leurs rejets dans des bassins de rétention des *tailings* d'où s'écoulement l'eau résiduaire qui se déverse, sans traitement préalable, dans des cours d'eau (Kalenga et al. 2006 ; SNC-Lavalin International, 2003). Quant aux concentrateurs formant l'autre groupe, ils sont majoritairement de la nouvelle génération ou d'anciennes usines retapées, agrandies et gérées par la Gécamines en partenariat avec des opérateurs miniers privés. Ces concentrateurs s'efforcent de se conformer à la réglementation environnementale de la RDC et gèrent leurs eaux résiduaires avec les méthodes classiques héritées de la Gécamines auxquelles ils associent parfois des techniques émergentes comme la flottation à l'air dissout utilisée au KDC ou le stockage dans des bassins imperméabilisés et le recyclage partiel (Chadwick, 2008, Loshi, 2012, Mawson West Ltd, 2011 ; Rodrigues et Rubio, 2007). Dans leur grande majorité, les concentrateurs des minerais du Katanga gèrent encore leurs eaux résiduaires à l'aide des méthodes rudimentaires dont la plus répandue est le déversement dans les rivières (tableau 2.7).

Tableau 2. 7-Pratiques de gestion de l'eau résiduaire dans quelques concentrateurs du Katanga

Dénomination	Année de mise en service	État actuel	Méthode de gestion de l'eau résiduaire (vers les rivières ou recyclage)
Concentrateur de Kakanda (KDC)	-	En service	Traitement (DAF) et recyclage partiel au circuit de broyage et déversement dans la rivière Dikuluwe via la rivière Kakanda.
Ancien Concentrateur de Kipushi (ACK)	1935	Hors service	Déversement dans la rivière Kafubu
Concentrateur de Kolwezi (KZC)	1941	En service	Déversement dans la rivière Kamatete.
Concentrateur de Kambove (KVC)	1963	En service	Déversement dans la rivière Kabambankola.
Concentrateur de Kamoto (KTC)*	1968	En service	Déversement dans les rivières Luilu, Kalemba et Musonoi.
Concentrateur de Musoshi	1972	Hors service	Déversement dans la rivière Kafubu via les rivières Kanuapungu et Musoshi.
Nouveau Concentrateur de Kipushi (NCK)	1994	En service	Déversement dans la rivière Kafubu.
Concentrateur de Dikulushi	2004	En service	Entreposage dans un bassin des rejets et recyclage au procédé.
Concentrateur gravimétrique de MMG Kinsevere	2006	En service	Stockage dans un bassin avec fond imperméabilisé à l'aide d'une membrane géotextile et recyclage au procédé.

*Katanga Copper Company (KCC), DAF : flottation à l'air dissout, [Extrait de Kalenga et al.(2006), Loshi (2012), Mawson West Ltd, 2011 et SNC-Lavalin International (2003)]

Conscients des problèmes environnementaux de la gestion de leurs rejets et soucieux d'améliorer l'économie de leurs procédés industriels, certains opérateurs miniers s'interrogent sur les possibilités de recyclage de l'eau résiduaire dans les circuits de broyage des minerais (SNC-Lavalin International, 2003). Cela peut réduire, pensent-ils, l'impact environnemental de leurs procédés industriels et amoindrir l'incidence du coût des réactifs de flottation sur les coûts opératoires. Malgré tous les avantages évoqués, ci haut, le recyclage de l'eau est moins pratiqué dans la flottation des minerais oxydés lesquels, sont également peu étudiés comparativement aux sulfures (Bulatovic, 2007 ; Chen et al. 2009 ; Gupta, 2003). Au Katanga, le recyclage de l'eau n'est que timidement envisagé ou pratiqué dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères (Chadwick, 2008 ; Kanku, 2007 ; Kitenge, 2008).

Shengo L.M. (2013) : Étude du recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi

2.5. Gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais au NCK

Au NCK, les minerais oxydés cuprocobaltifères de Luiswishi sont soumis au broyage autogène (figure 2.4) et à la sulfuration avant leur flottation à l'amyloxanthate de potassium (Katwika, 2012).



Figure 2. 4- Broyage et flottation des minerais du gisement de Luiswishi au NCK

Bien qu'appartenant une nouvelle génération des concentrateurs du Katanga, la gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais au NCK se fait uniquement par la méthode classique héritée de la Gécamines. Le NCK produit d'importantes quantités des rejets de la flottation des minerais. Ils sont constitués des *tailings* et d'eaux usées émanant des cellules de flottation ainsi que du décanteur et du filtre-pressé utilisés pour l'épaississement et la déshydratation du concentré final. Les rejets des cellules de flottation sont directement pompés à la digue sous forme des pulpes alors que l'eau de décantation et filtration du concentré final s'écoule par gravité dans un drain ouvert où elle se mélange avec l'eau d'exhaure de la mine de Kipushi (figure 2.5).

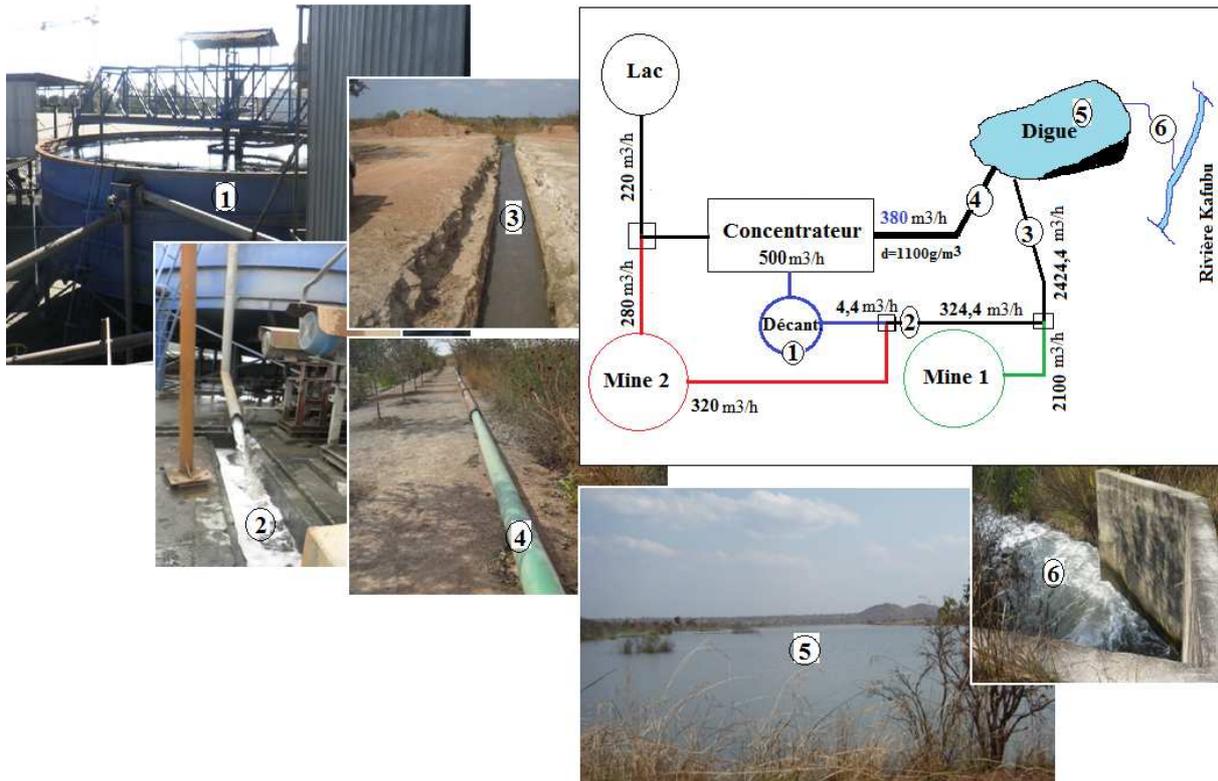


Figure 2. 5- Gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais au NCK

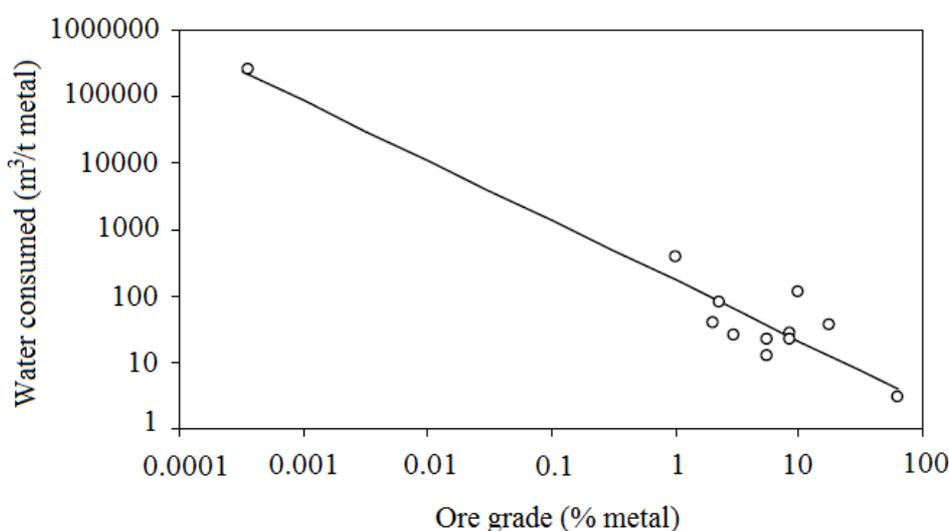
Au niveau de la digue, les *tailings* sont retenus par décantation et l'eau résiduaire clarifiée qui résulte de la séparation solide-liquide des rejets se déverse, sans traitement préalable, dans la rivière Kafubu (Kalenga et al.2006). Le NCK ne recycle donc pas l'eau dans le procédé malgré les avantages qu'il pourrait en tirer du point de vue de l'économie du procédé, de la gestion durable des ressources hydriques et de la sécurité environnementale. Des récentes investigations sur l'amélioration de la gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais au NCK ont révélé les possibilités d'une dépollution basée sur un traitement physicochimique et biologique des effluents liquides (Mukudi, 2011).

2.6. Statistiques de consommation d'eau dans la flottation des minerais

Sur un site minier donné, l'eau est utilisée dans différentes opérations industrielles parmi lesquelles figurent l'alimentation des procédés de concentration et le transport des minerais et des concentrés en pulpe. Ces opérations sont en tête de la liste des besoins en eau étant donné leurs niveaux élevés de consommation (Brantes et Olivares, 2008 ; Singh, 2010).

2.6.1. Eau d'alimentation de la flottation des minerais du cuivre

La production d'une tonne de cuivre métallique par exemple exige environ 13,6 m³ d'eau consommés principalement pendant l'extraction des minerais de la mine, leur concentration et l'extraction métallurgique du métal (Norgate et Lovel, 2004). Comme le montre la figure 2.6, ci-dessous, la consommation spécifique de l'eau est fonction de la teneur du métal utile contenu dans le minerai traité (Norgate et Lovel, 2004).



[Extrait de Norgate et Lovel (2004)]

Figure 2. 6-Consommation d'eau en fonction de la teneur du métal dans un minerai

L'eau est principalement utilisée pendant le broyage et la flottation des minerais du cuivre afin de séparer les minéraux utiles de la gangue. Étant donné que les minéraux cuprifères sont constitués des sulfures ou des oxydes mélangés à la gangue, leur enrichissement par flottation se fait dans des pulpes titrant 25 à 45% en solides (Brantes et Olivares, 2008 ; Rao et Finch, 1989). La quantité d'eau consommée à la flottation des minerais diminue à mesure que la proportion des solides augmente dans la pulpe (figure 2.7).

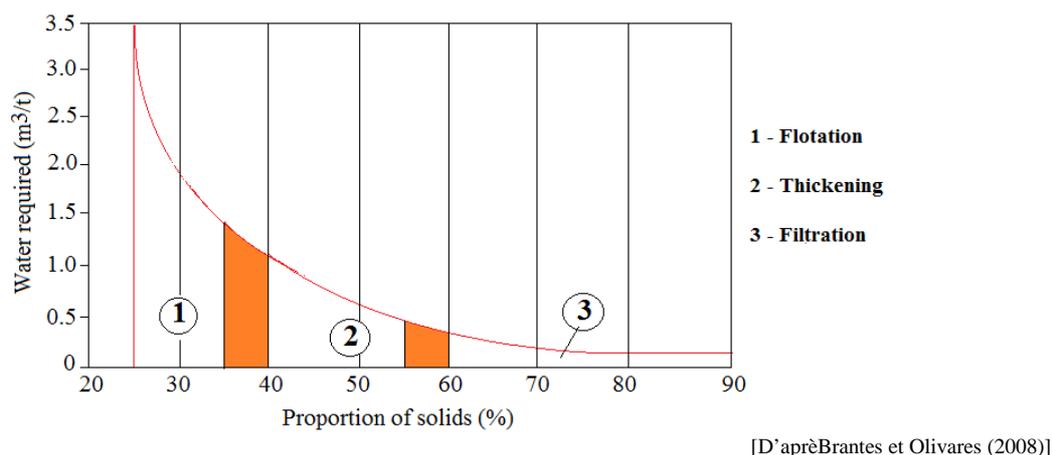


Figure 2. 7-Consommation spécifique d'eau en fonction de la proportion en solides

En se basant sur l'évolution de la proportion des solides dans la pulpe (figure 2.7), il est évident que c'est à l'étape de la flottation des minerais que la consommation d'eau est plus grande. Par contre, la majeure partie de l'eau d'alimentation est éliminée pendant la déshydratation du concentré final par décantation et filtration, et peut-être recyclée dans le procédé (Behrouzi et al. 2011 ; Brantes et Olivares, 2008).

Les concentrateurs des minerais du cuivre opérant au Katanga ont des capacités de traitement variables comprises entre 1500 et 15.000 tonnes par jour et consomment en moyenne entre 200 et 800 m³/h d'eau (Kalenga et al. 2006 ; SNC-Lavalin International, 2003). Au Chili et plus particulièrement dans la région désertique d'Atacama, la flottation d'une tonne des minerais du cuivre est réalisée en consommant en moyenne 1,5 à 3,0 m³ d'eau (Brantes et Olivares, 2008 ; Singh, 2010). Actuellement, on estime la consommation d'eau d'un concentrateur des minerais à 0,75 m³/tonne. Dans certains concentrateurs, cette consommation d'eau est pratiquement réduite de moitié (0,34 m³) via le recyclage ainsi que la lutte contre les fuites et les pertes par évaporation (Singh, 2010). Une analyse basée sur le cycle de vie a donné des consommations spécifiques d'eau allant de 3 à 250 m³/tonne dans la production des métaux ; l'or et l'acier étant associés aux valeurs extrêmes (Chadwick, 2007).

2.6.2. Transport des minerais et des concentrés en pulpe

Pendant leur traitement, les minerais sont transportés d'une machine à une autre sous forme des pulpes via des conduites (Atmaca et Kuyumcu, 2003). Il en est de même des

concentrés lorsqu'ils doivent passer d'une étape d'enrichissement à une autre et cela va de soi jusqu'à leur déshydratation par décantation et filtration afin d'obtenir des gâteaux titrant 10 à 15% d'humidité.

Certains concentrateurs sont conçus de telle sorte que la section de broyage humide des minerais est située loin de celle d'enrichissement par flottation. Cela implique le transport d'énormes tonnages des matières solides sous forme des pulpes. Parfois, les sections de décantation et filtration du concentré final sont localisées dans des ports maritimes afin de faciliter son exportation ou son acheminement vers une fonderie électrique comme c'est le cas à la mine d'*Escondida* et à celle de *Pelambres* au Chili (Brantes et Olivares, 2008). La proportion d'eau utilisée à cette fin représente 4 à 6% du volume total consommé par un concentrateur des minerais. La mine d'*Alumbra* en Argentine possède le plus long pipeline (316 km) du monde pour le transport des concentrés des minerais (Cu-Ag) par pompage à l'eau jusqu'à l'usine décantation et d'essorage (Álvarez, 2002).

2.7. Conclusion

Bien que d'autres pratiques de gestion d'eaux polluées d'origine minière, minéralurgique et métallurgique aient déjà fait preuve de leur efficacité sous d'autres cieux, du point de vue de la gestion durable des ressources hydriques et de la sécurité environnementale, le recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères se révèle être une alternative de choix pour le Katanga étant donné ses avantages. En effet, le grand nombre d'illustrations pertinentes du recyclage de l'eau répertoriées à travers le monde notamment aux USA et les similitudes observées entre les procédés de flottation des minerais en vigueur au Katanga et ceux utilisés ailleurs notamment la pratique de la sulfuration et la collection des minéraux utiles avec les xanthates constituent des arguments valables pour sa mise en application réussie dans nos concentrateurs. Son application au NCK pourrait constituer un bel exemple d'une gestion saine d'eaux usées minéralurgiques au Katanga. Concernant les statistiques de consommation d'eau dans la flottation des minerais du cuivre, il est important de retenir qu'au Katanga des débits variant entre 200 et 800 m³/h sont utilisées dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères alors que dans les pays arides comme l'Australie et le Chili, la consommation d'eau a été baissée via son recyclage et des efforts pour minimiser les fuites et les pertes par évaporation. Actuellement, certains concentrateurs ont des consommations d'eau de l'ordre de 0,35 m³/tonne de minerais traités lorsqu'au Katanga le gaspillage de l'eau fait que les consommations spécifiques varient entre 1,28 et 3,20 m³/tonne.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre décrit les méthodes analytiques, les matériels, les procédures de préparation et d'analyse des échantillons ainsi que les méthodes expérimentales utilisés pour étudier l'influence du recyclage de l'eau résiduaire du Nouveau Concentrateur de Kipushi (NCK) sur la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi.

3.1. Méthodes analytiques

Différentes méthodes d'analyse ont été utilisées pendant la caractérisation des échantillons solides et liquides étudiés dans cette recherche. Le principe de chacune des méthodes d'analyse et l'appareillage utilisé sont décrits, ci-dessous :

3.1.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique

Cette méthode d'analyse est quantitative et se base sur l'absorption de la lumière ou d'une radiation électromagnétique monochromatique émise par une lampe à cathode creuse en métal de l'analyte (Harvey, 2000). La radiation électromagnétique absorbée est de longueur d'onde nominale des atomes de l'analyte et son énergie correspond à une transition électronique possible. La solution contenant l'analyte est nébulisée en un aérosol qui est introduit dans un gaz vecteur combustible (C_3H_8 – air ou C_2H_2 – N_2O). Ce dernier entretient la flamme d'un brûleur à écoulement laminaire où se réalise atomisation de l'analyte et sa mise en interaction avec la lumière (figure 3.1). Le dosage de l'analyte repose sur le principe qu'une partie de la lumière émise par la lampe à cathode à creuse est absorbée pendant son passage à travers la flamme contenant les atomes de l'analyte dont l'énergie augmente conduisant à des transitions électroniques caractéristiques (Rouessac et Rouessac, 2007).

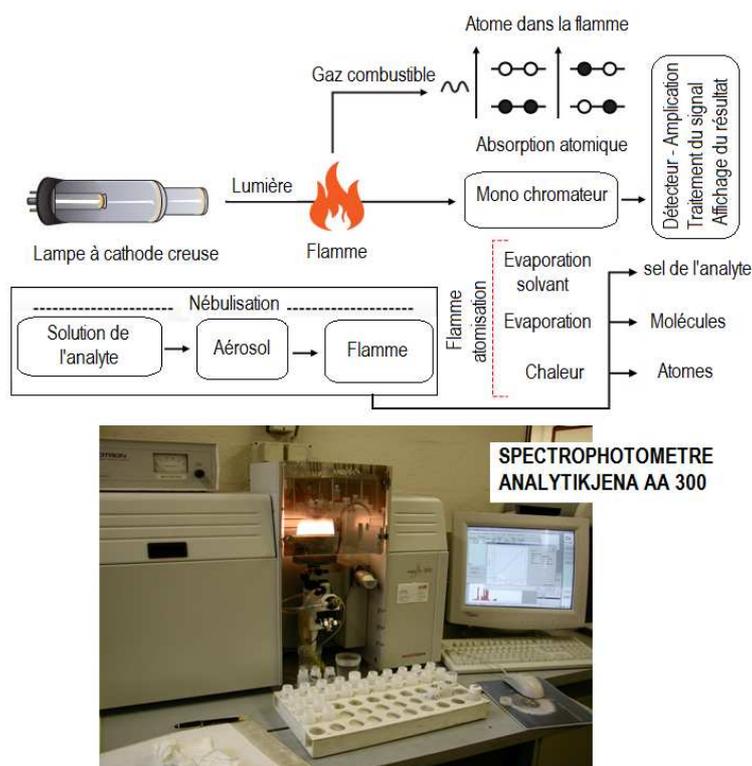


Figure 3. 1– Principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique et appareillage utilisé

L'intensité de la lumière absorbée est proportionnelle à la concentration de l'analyte conformément à la loi de **Lambert – Beer** (Harvey, 2000):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon l c \quad (3.1)$$

Avec A l'absorbance, I_0 et I l'intensité de la lumière avant et après la traversée de la flamme, ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) le coefficient d'extinction molaire caractéristique de l'analyte, l l'épaisseur de la flamme assimilée à une cellule contenant l'échantillon et c la concentration de l'analyte (mol/L). Cette méthode a servi à l'analyse des échantillons solides et liquides de notre intérêt.

3.1.2. Potentiométrie

La potentiométrie fait partie des méthodes d'analyse dites électrochimiques basées essentiellement sur les réactions d'oxydoréductions (Harvey, 2000 ; Rouessac et Rouessac, 2007). Le dosage potentiométrique d'un analyte se base soit sur la mesure directe du potentiel d'une électrode indicatrice (*Électrode ionique spécifique - EIS*) par rapport à une

électrode de référence (*Électrode normale à hydrogène - ENH et électrode au calomel saturé - ECS*), soit sur la mesure des variations du potentiel d'un système électrochimique en fonction de l'ajout d'un réactif titrant (figure 3.2).

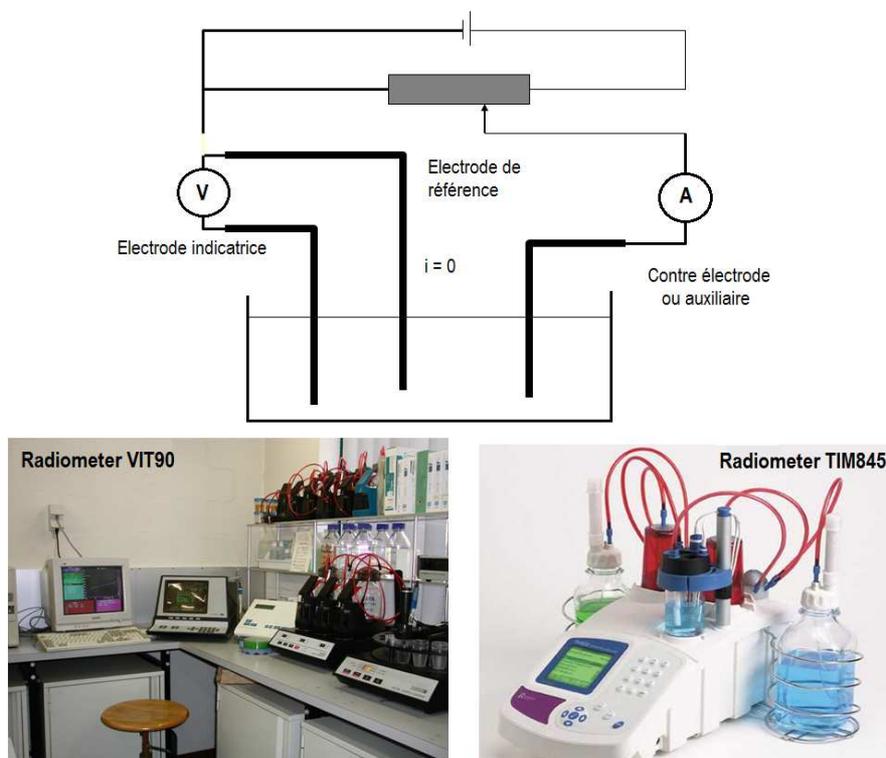


Figure 3. 2 – Principe de la potentiométrie et appareillage utilisé

Pour un système calibré, la mesure du potentiel d'une électrode indicatrice ou ses variations en fonction du volume du réactif titrant conduisent à la détermination directe de la concentration d'un analyte. Cette méthode et son appareillage (figure 3.2) ont été utilisés pour l'analyse des échantillons liquides préparés selon la procédure reprise à la figure 3.11.

3.1.3. Électrophorèse capillaire d'ions

L'électrophorèse capillaire est une technique d'analyse basée sur la séparation, l'identification et la quantification des analytes (Harvey, 2000 ; Rouessac et Rouessac, 2007). Elle utilise des capillaires étroits de petit diamètre interne de 25 – 75 μm recouverte d'une couche (20 -35 μm) de silice fondue enrobée dans du polyamide et des voltages très importants (plusieurs dizaines de kV) pour séparer les molécules, les cations ou les anions sur

base de leur différence de rapport charge/taille. Son instrumentation est relativement simple : un générateur de haut voltage, deux réservoirs pour les solutions tampons et un capillaire qui traverse un système optique de détection relié à un module d'acquisition des données. L'ensemble est contrôlé par un ordinateur qui affiche les résultats sous forme d'un électrophorégramme (figure 3.3).

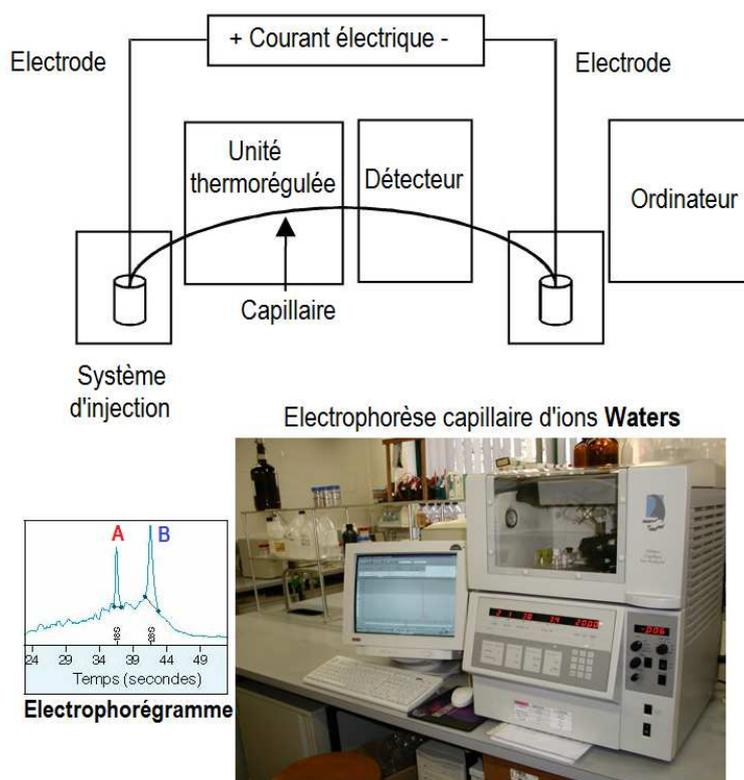


Figure 3. 3 – Principe de l'électrophorèse capillaire d'ions et appareillage utilisé

Chaque espèce chimique est identifiée par son pic sur l'électrophorégramme et sa concentration est proportionnelle à l'aire de la surface à mi-hauteur délimitée par le pic et la ligne de base. Cette méthode et l'appareillage y relatif ont été utilisés pour l'analyse des échantillons liquides préparés selon la procédure reprise à la figure 3.11.

3.1.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet l'identification des cristaux d'un échantillon solide. Un cristal est un empilement périodique d'atomes qui, lors d'une irradiation par un faisceau de rayons X, le diffuse dans toutes les directions (diffraction) sous forme d'ondes.

Les ondes issues des différents atomes entrent en interférence constructive ou destructive selon qu'elles sont en phase ou en opposition de phase et ce, conformément à la **loi de Bragg** :

$$d \sin \theta = n\lambda \quad (3-2)$$

Par conséquent, il se forme sur un film photographique ou un support numérique des pics de diffraction ou des tâches caractéristiques de la structure du cristal irradié (figure 3.4).

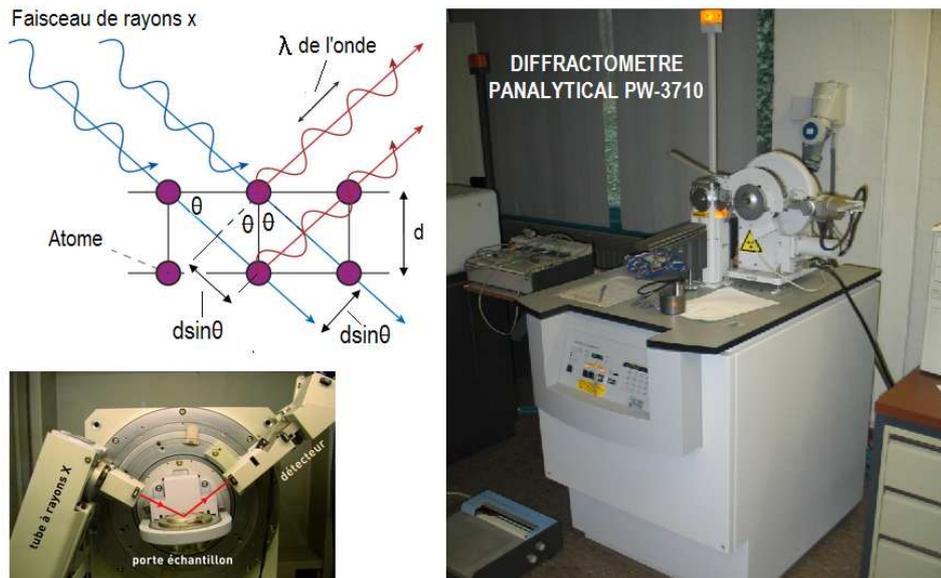


Figure 3. 4 – Principe de la diffraction des rayons X et appareillage utilisé

Selon l'angle du cristal (θ) par rapport au faisceau de rayons X, les rayons diffractés par les atomes prennent des positions différentes déterminant les distances entre les plans et leurs orientations (Rouessac et Rouessac, 2007). L'intensité observée est fonction du type d'atomes qui appartient à chacun de ces plans (figure 3.5).

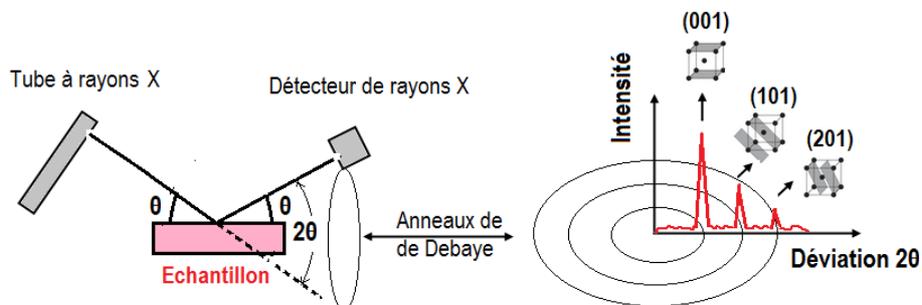


Figure 3. 5 – Diffractogramme d'un cristal analysé par DRX

La diffraction des rayons X et l'appareillage y relatif (figure 3.4) ont été utilisés pour l'analyse des poudres des échantillons solides préparés selon la procédure décrite à la figure 3.20. La radiation FeK_α ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$) et un balayage comprise entre 5 et $75^\circ 2\theta$ à une vitesse de $0,02^\circ 2\theta$ par seconde ont été utilisés. Les diffractogrammes obtenus ont été interprétés à l'aide des programmes *Panalytical X'pert* et la base de données [ICDD WebPDF4+](#).

3.1.5. Microscopie optique

Dans cette méthode d'analyse, la lumière polychromatique est dirigée à travers l'objectif du microscope verticalement sur l'échantillon où elle est réfléchi vers un oculaire afin de visualiser l'image ou une caméra [CCD](#) connectée à un ordinateur (figure 3.6).

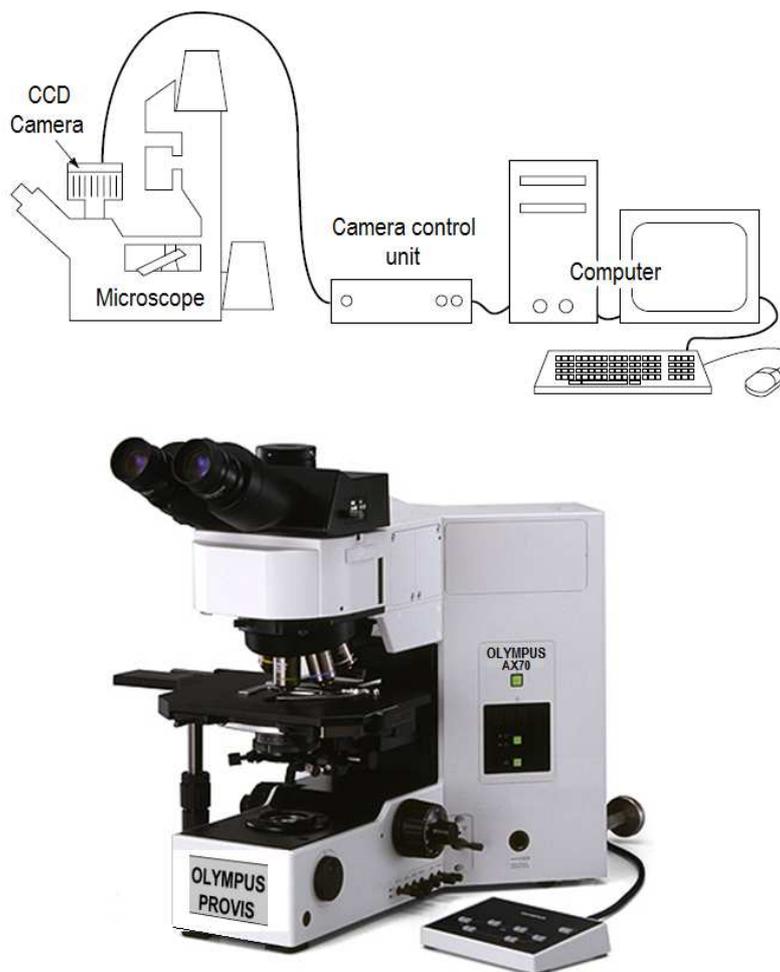


Figure 3. 6 – Appareillage utilisé pour la microscopie optique

La lumière transmise est utilisée pour analyser les matériaux transparents et translucides. En éclairant uniformément la surface de l'échantillon sous une incidence normale avec les rayons lumineux émis par la lampe du microscope, on obtient une image en couleurs vraies avec un important grossissement et une résolution minimale d'environ 0,2 μm . Le grossissement de l'image de l'échantillon s'obtient par réfraction de la lumière transmise par l'échantillon à travers une combinaison de lentilles et d'oculaires. Les plus petits détails de l'échantillon (0,05 μm) sont observés en jouant sur le contraste de l'image avec la lumière polarisée, l'interférence lumineuse ou l'illumination du champ sombre.

Pour les matériaux opaques, l'analyse se fait à la lumière réfléchie. Les surfaces réfléchissantes exposées perpendiculairement aux rayons lumineux incidents apparaissent claires sur l'image observée au microscope. Quant aux surfaces non réfléchissantes ou celles ne recevant pas la lumière sous une incidence normale, c'est-à-dire peu réfléchissantes, elles apparaissent sombres sur l'image. Avec de la lumière polarisée, les détails d'un échantillon solide comme les minéraux sont encore mieux observés via un rehaussement du contraste entre eux en mettant à profit l'anisotropie et la différence dans leurs propriétés réfractives.

Les échantillons solides préparés selon la procédure décrite à la figure 3.20, c'est-à-dire des lames minces repolies des minerais et des concentrés ont été analysées à lumière polarisée au microscope présentée à la figure 3.6. Les images des échantillons analysées ont été conservées sous forme des fichiers numériques.

3.1.6. Microscopie électronique à balayage

L'analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur formation d'images de haute résolution des échantillons solides. Des grossissements plus grands (100 à 100.000 fois) et des profondeurs de champ valant jusqu'à 100 fois celle de la microscopie optique sont obtenus. Le canon à électrons du MEB produit via l'émission thermique d'un filament de tungstène chauffée ($\approx 2800\text{K}$) ou d'une cathode située dans une colonne placée au-dessus de la chambre de l'échantillon un faisceau d'électrons incidents avec une énergie pouvant varier de 1 à 30 keV (figure 3.7).

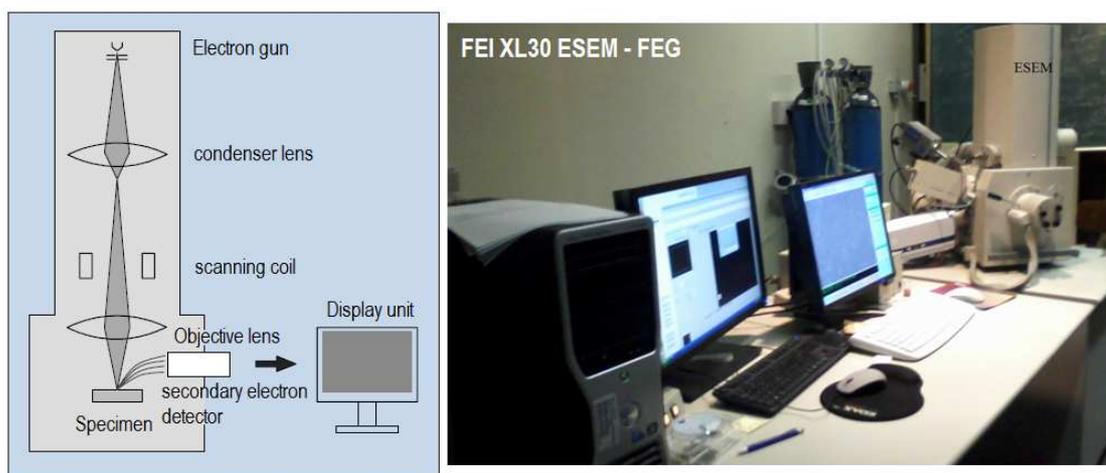


Figure 3. 7 – Principe du microscope électronique à balayage et appareillage utilisé

Ces électrons incidents sont focalisés sous forme d'un faisceau de petit diamètre à l'aide des lentilles magnétiques situées dans la colonne. Des bobines sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons, sous forme d'une microsonde, en un point de la surface de l'échantillon ou le déplacer le long d'une ligne droite afin de réaliser des microanalyses ponctuelles par EDX. Le balayage de la microsonde sur une zone d'intérêt de la surface de l'échantillon fournit la cartographie des éléments chimiques. Les électrons incidents qui pénètrent dans l'échantillon provoquent par diffusion inélastique l'éjection des électrons de valence des atomes de la surface et des couches peu profondes. Ils sont en partie rétrodiffusés dans les couches profondes de l'échantillon par diffusion élastique et ressortent avec des énergies ($\geq 50 \text{ eV}$) comparables à celles des électrons incidents. Quant aux électrons émanant de la surface de l'échantillon (**électrons secondaires**), leurs énergies ($\leq 50 \text{ eV}$) sont inférieures à celles des électrons incidents. Les détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés permettent la formation d'images pendant l'analyse des échantillons solides au MEB.

L'émission des électrons secondaires étant plus importante ou petite selon que le faisceau d'électrons incidents pénètre obliquement ou perpendiculaire dans l'échantillon, leur détection fournit des images de haute résolution de la morphologie de la surface de l'échantillon. Quant à la détection des **électrons rétrodiffusés**, elle fournit une image avec un contraste dépendant de la composition chimique de l'échantillon. Ce contraste de l'image dit de Z est intimement lié à la production d'électrons rétrodiffusés laquelle, dépend du nombre atomique moyen du matériau formant l'échantillon. Pour un matériau solide à plusieurs

phases minérales, les phases constituées d'atomes d'éléments lourds apparaissent brillantes sur l'image pendant que celles formées d'atomes d'éléments légers restent sombres.

Le microscope FEI XL30 ESEM-FEG illustré à la figure 3.7 a été utilisé, avec détection des électrons rétrodiffusés (BSE), pour analyser les zones d'intérêt de la lame mince du concentré obtenu avec une pulpe à 100 mg/L de HCO_3^- . La lame mince a été préparée selon la procédure décrite à la figure 3.20 afin d'établir des cartographies élémentaires (Cu, Co, O, Ca, Mg, Al, Si, Fe et Na) de chaque zone d'intérêt en utilisant un faisceau d'électrons primaires de 10,5 mm de taille, un voltage de 20 kV et un grossissement de 200. Des microanalyses ponctuelles par EDX ont été réalisées pour confirmer l'identité des minéraux observés sur l'image MEB de la lame mince du concentré concerné.

3.1.7. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode très intéressante d'analyse qualitative et d'exploration de la surface des matériaux (Rouessac et Rouessac, 2007). Elle se base sur l'étude des mouvements de vibration des liaisons chimiques et de déformation de leurs angles au sein des molécules. Les liaisons chimiques entre deux atomes se comportent comme des minuscules oscillateurs mécaniques constitués de deux masses (m_1 et m_2) reliées par un ressort de raideur k et de fréquence (Rouessac et Rouessac, 2007):

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec } \mu = \frac{m_1.m_2}{m_1+m_2} \text{ est la masse réduite des atomes} \quad (3-3)$$

Lorsqu'une radiation infrarouge de fréquence ou de longueur d'onde nominale est envoyée sur une liaison chimique que l'on assimile à un minuscule oscillateur mécanique, l'amplitude de ses vibrations augmente suite l'absorption de l'énergie de la radiation (Harvey, 2000 ; Rouessac et Rouessac, 2007). Cette absorption de la radiation incidente varie l'énergie vibrationnelle et rotationnelle de la molécule conduisant à la formation d'une bande d'absorption si les vibrations engendrées (figure 3.8) provoquent la variation du moment dipolaire de la liaison (Rouessac et Rouessac, 2007).

1. VIBRATIONS D'ELONGATION DES LIAISONS



2. VIBRATIONS DE DEFORMATION D'ANGLE DES LIAISONS

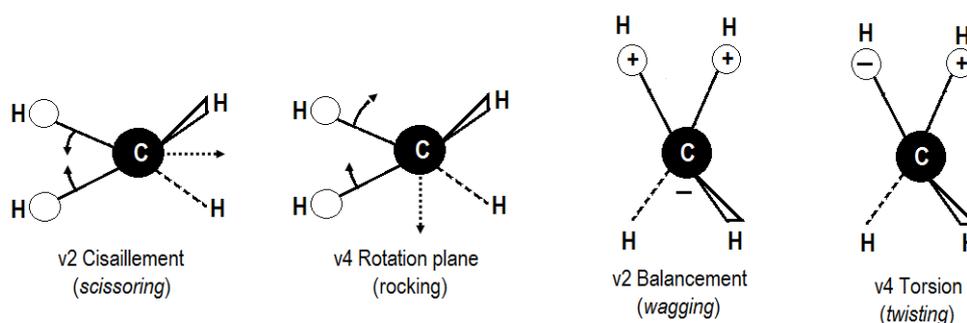


Figure 3. 8 – Différents modes de vibration des liaisons

Les différentes bandes d'absorption associées aux vibrations des liaisons des molécules d'une substance constituent son spectre infrarouge. La fréquence ν ou la position d'une bande infrarouge donnée sur le spectre est déterminée par la valeur de k lequel, dépend de la force de la liaison et des masses de ses atomes. Les bandes infrarouges associées aux liaisons fortes (doubles et triples), c'est-à-dire avec un grand k apparaissent sur le spectre à des fréquences élevées. Il en est de même des bandes associées aux liaisons entre deux atomes à faible masse réduite μ ou dont l'un des atomes possède une petite masse (C-H, O-H, N-H). La majorité des liaisons sont associées aux bandes infrarouges qui apparaissent sur le spectre à des fréquences élevées. Seules les bandes infrarouges associées aux liaisons moins fortes (Métal-oxygène) ou fragilisées par les « *ponts d'hydrogène* » se positionnent à des petites fréquences, c'est-à-dire pour un k petit ou des atomes avec une grande masse réduite μ .

Le spectre infrarouge est une représentation en fonction de la fréquence ou du nombre d'onde (λ^{-1} en cm^{-1}) de l'absorbance (transmittance) des radiations infrarouges mises en interaction avec un matériau. Il est subdivisé en deux régions principales : la région spectrale de fonctions (4000 à 1300 cm^{-1}) constituée des bandes infrarouges associées aux vibrations des liaisons dans les groupements fonctionnels des molécules (hydroxyle, amine,

alcool, etc.) et la région d'identification spectroscopique des substances (1300 à 400 cm^{-1}). Cette région est d'une importance capitale dans l'identification substances sur base d'une simple comparaison de leurs bandes infrarouges caractéristiques à celles d'un spectre référence (Rouessac et Rouessac, 2007). L'analyse spectroscopique infrarouge se résume donc en une recherche des groupes de bandes caractéristiques de la structure chimique de l'échantillon (figure 3.9).

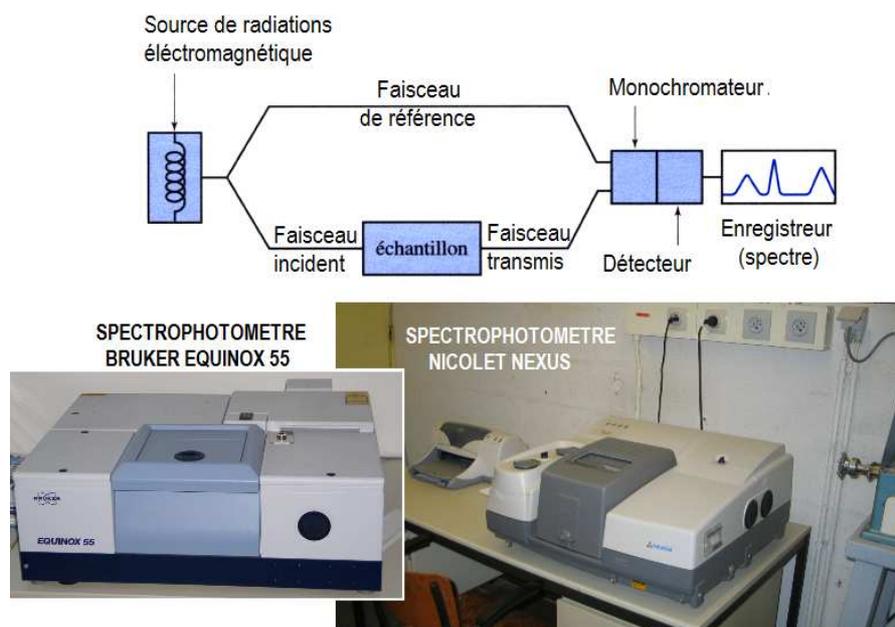


Figure 3. 9 – Principe de la spectroscopie infrarouge et appareillage utilisé

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse exploratoire de la surface des matériaux du fait que l'apparition d'une nouvelle bande infrarouge ou toute variation de l'intensité, de la forme et de la position d'une bande infrarouge caractéristique de la substance analysée indique soit une modification chimique ou structurale, soit une altération superficielle. L'intensité d'une bande infrarouge est proportionnelle à la concentration de l'entité chimique absorbante y associée. De plus, la forme et la position d'une bande infrarouge sur le spectre renseigne sur l'environnement de la liaison chimique associée, son type et la nature de ses atomes.

Dans cette recherche, les spectrophotomètres illustrés à la figure 3.9 ont été utilisés pour analyser dans le domaine spectral de 4000 à 400 cm^{-1} , en mode réflexion diffuse (BRUKER EQUINOX 55) et en mode transmission (NICOLET NEXUS), des échantillons de malachite et d'hétérogénite préparés selon la procédure décrite à la figure 3.20.

3.2. Matériels

3.2.1. Eau

Différents types d'eau ont été utilisés dans les tests de flottation des minerais :

- L'eau d'alimentation du NCK (Eau de la mine de Kipushi + eau du lac Kamarenge) ;
- L'eau résiduaire industrielle extraite des rejets de la flottation des minerais ;
- Des mélanges d'eau alimentation et d'eau résiduaire du NCK ;
- L'eau d'alimentation du NCK dopée avec des ions choisis pour l'étude ;
- L'eau déminéralisée seule ou dopée avec les ions de l'eau résiduaire industrielle ;
- L'eau résiduaire préparée au laboratoire avec des sels de pureté analytique.

Par ailleurs, des eaux contenant les ions cuivre et cobalt ont été recueillies par séparation solide – liquide pendant les tests de lixiviation de la malachite et de l'hétérogénite avec l'eau distillée seule ou dopée avec les ions sulfate, thiosulfate et bicarbonate.

a) Échantillonnage de l'eau

Les échantillons d'eaux proviennent de la mine de Kipushi, du lac Kamarenge et de la décantation des rejets de la flottation des minerais au NCK. L'eau d'alimentation, constituée d'un mélange d'eau du lac et de la mine, a été aussi échantillonnée plusieurs fois (1 L à chaque intervalle régulier d'une heure) dans l'enceinte du concentrateur à l'aide d'un sceau en plastique de 15 L. Elle a servi de référence pour apprécier la qualité de l'eau résiduaire industrielle. Un fût en plastique de 200 L (figure 3.10) a été utilisé pour l'échantillonnage (10L/h) des rejets lesquels, ont été décantés afin de séparer l'eau résiduaire industrielle des *tailings*. Cette eau a été clarifiée par filtration sous vide au Büchner.

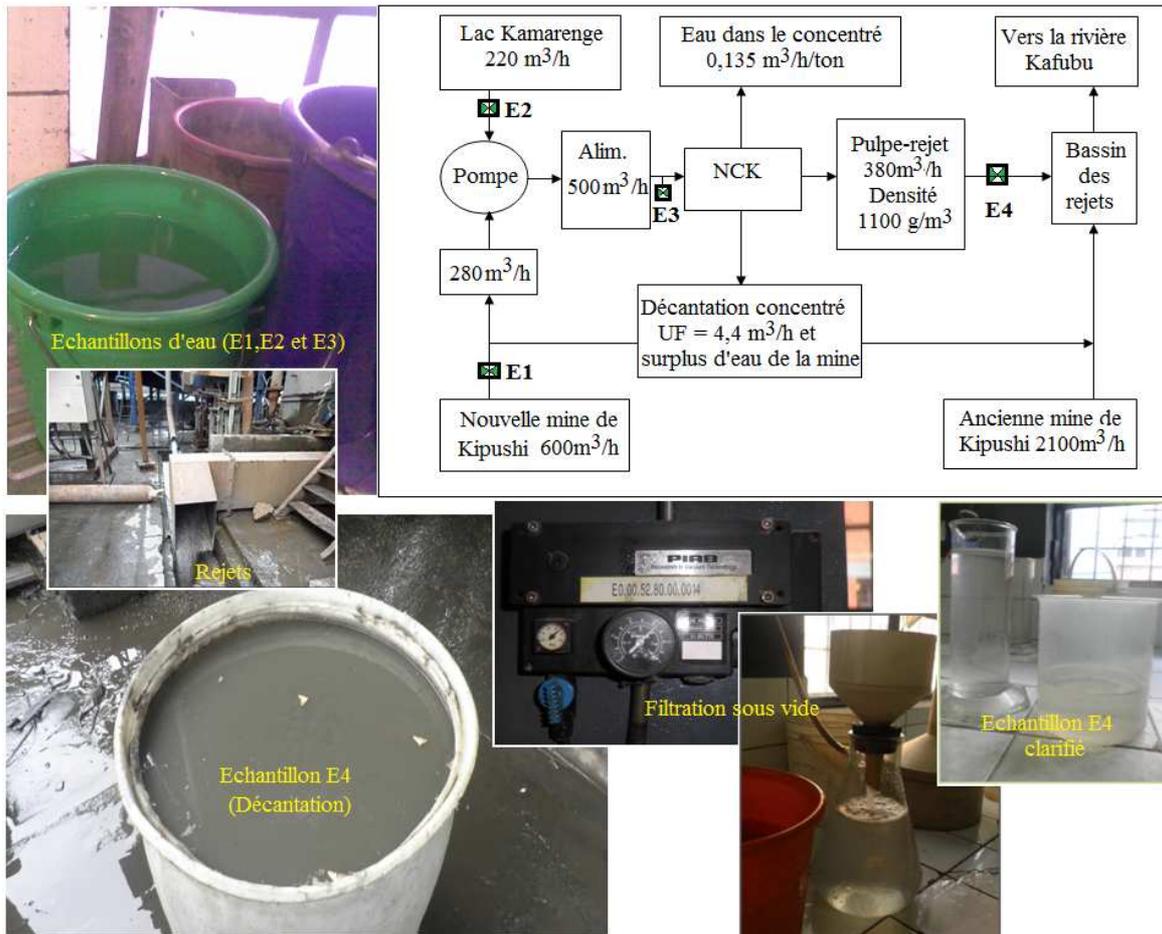


Figure 3. 10 - Échantillonnage de l'eau d'alimentation et clarification de l'eau résiduaire du NCK

b) Préparation des échantillons liquides

Les procédures de préparation des échantillons liquides constitués de l'eau d'alimentation du NCK, de l'eau extraite des rejets, de l'eau résiduaire synthétique et l'eau de lixiviation de la malachite et de l'hétérogénite ont été choisies en fonction de chaque type d'analyse à réaliser et sont décrites à la figure 3.11.

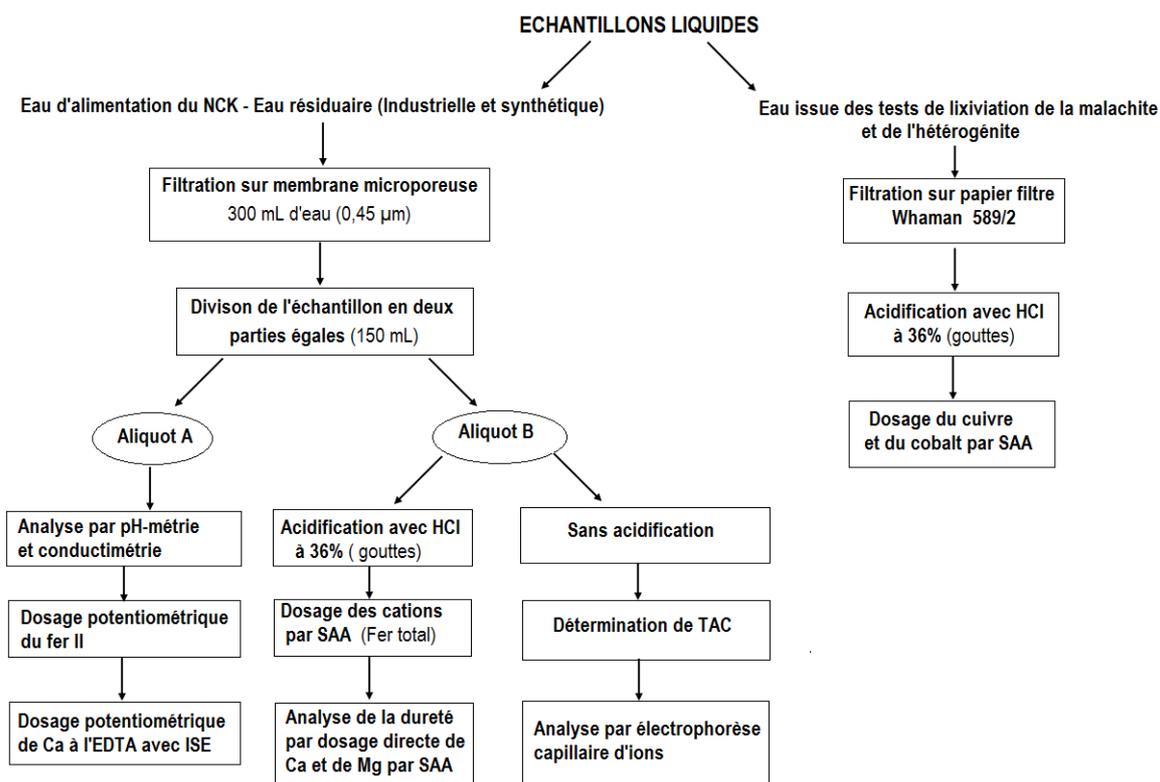


Figure 3. 11 – Procédures de préparation des échantillons liquides

c) Caractérisation des échantillons liquides

Trois séries d'analyse ont été effectués pour déterminer la qualité des échantillons de l'eau d'alimentation, de l'eau extraite rejets industriels ainsi que les différents mélanges d'eau testés pendant les tests de flottation des minerais de Luiswishi.

1°. Suivi de la qualité de l'eau d'alimentation du NCK

Dans un premier temps, le suivi de la qualité de l'eau a consisté en l'analyse (figure 3.12 et 3.14) d'octobre 2009 à janvier 2010 des paramètres, ci-après :

- le pH de l'eau mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque HASCH ;
- les concentrations d'ions métalliques (Co, Cu, Zn, Cd, Fe, Mn, Ni et Pb) déterminées par dosage au spectrophotomètre ANALTIKJENA AA 300 ;
- la concentration de l'ion sulfate déterminée à l'aide des réactifs pré-dosés de marque HASCH au spectrophotomètre UV-VISIBLE DR 2000.

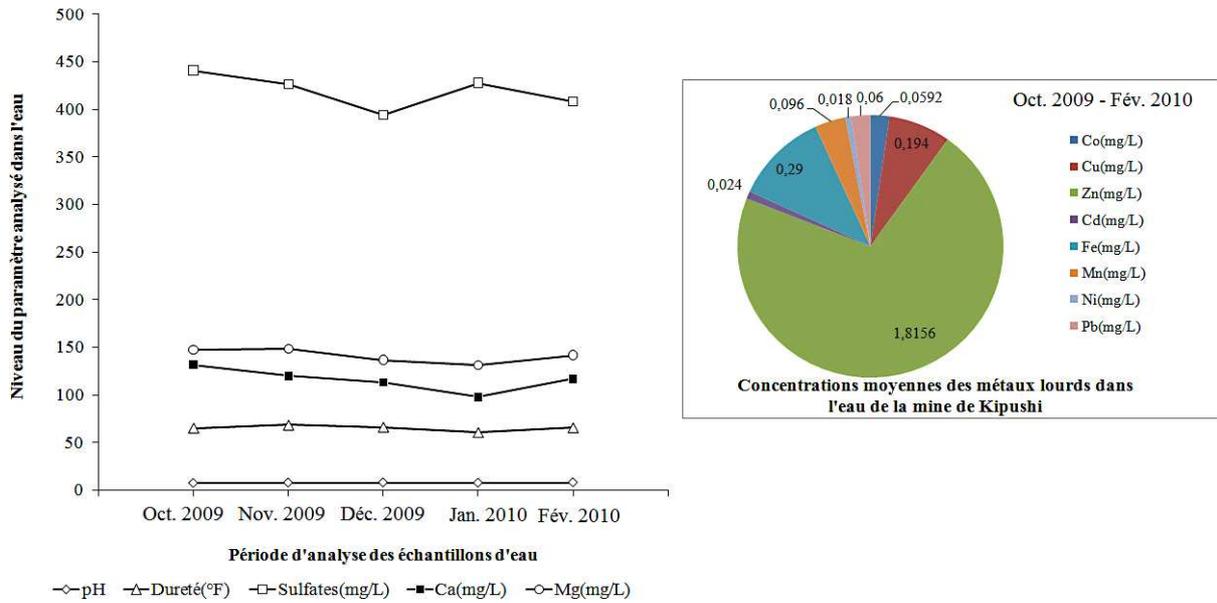


Figure 3. 12- Évolution des paramètres physicochimiques de l'eau de la mine de Kipushi

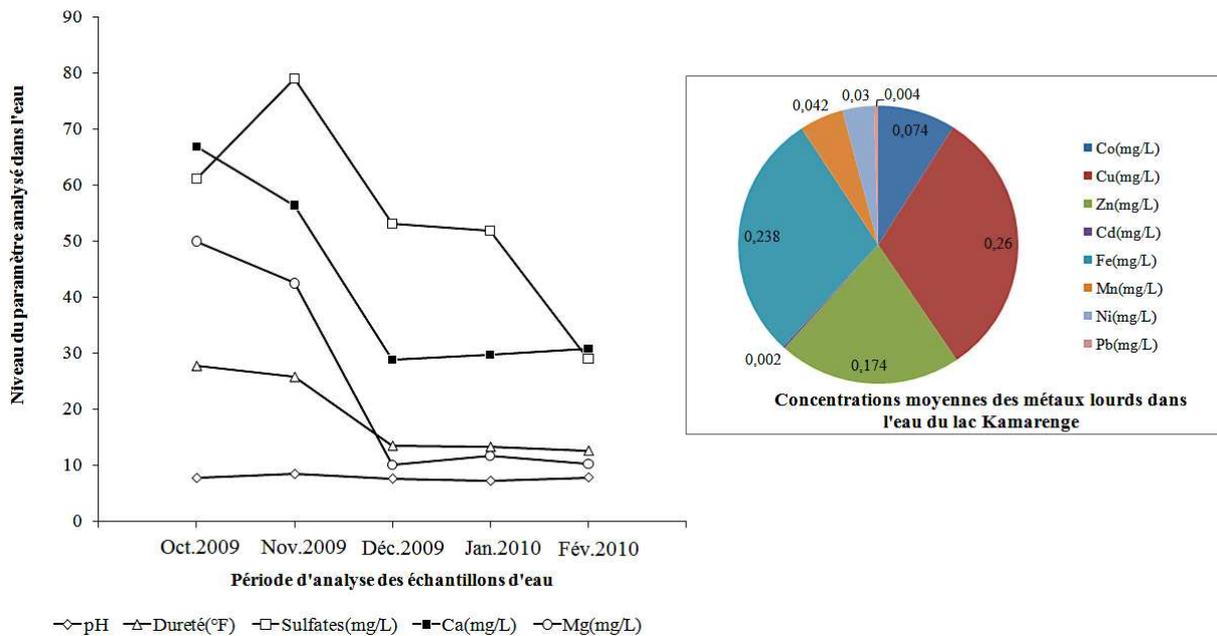


Figure 3. 13- Évolution des paramètres physicochimiques de l'eau du lac Kamareng

Dans un deuxième temps, le suivi de la qualité de l'eau a consisté en l'analyse de la dureté totale (figure 3.14) par dosage volumétrique de complexation du calcium et du magnésium à pH=10 avec une solution aqueuse décimolaire d'éthylène diamine tétraacétique (EDTA) en présence d'une solution ammoniacale (NH₄OH/NH₄Cl) et du noir d'ériochrome T tampon comme indicateur coloré.

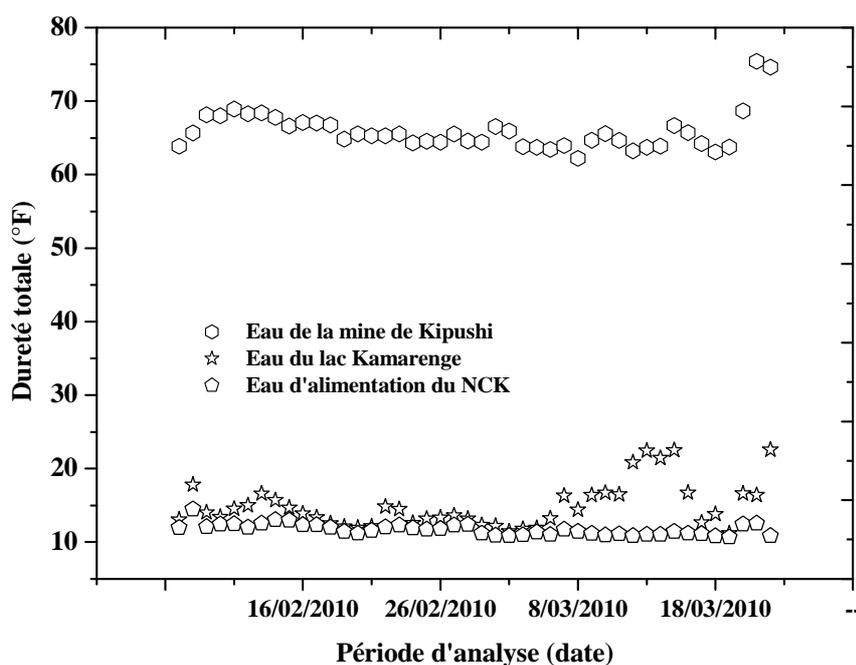


Figure 3. 14 - Évolution de la dureté de l'eau d'alimentation du NCK de Janvier à Avril 2010

Une différence de qualité significative existe entre l'eau de la mine et l'eau du lac Kamarengé (figures 3.12 et 3.13). La première est plus chargée en ions SO_4^{2-} comparativement à la seconde. La teneur en ions SO_4^{2-} de l'eau de la mine varie entre 390 et 450 mg/L alors que celle de l'eau du lac reste en dessous de 90 mg/L et affiche une tendance à la baisse au fil du temps (période à forte pluviométrie au Katanga). Les concentrations moyennes des ETM sont plus élevées dans l'eau de la mine que dans celle du lac. Du point de vue de l'abondance, les ETM présents dans l'eau de la mine se classent dans l'ordre suivant : $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Mn}$ (figure 3.12). Dans l'eau du lac Kamarengé, les ETM se classent comme suit (figure 3.13) : $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Co}$. Leurs concentrations sont plus faibles que celles observées dans l'eau de la mine de Kipushi. Le rapport des concentrations des ETM de l'eau de la mine de Kipushi et de celles du lac Kamarengé (Fe, Mn, Zn et Cd) varie de 1 à 12.

Concernant l'analyse de la dureté (figure 3.14), elle indique que le NCK est alimenté avec l'eau douce obtenue en mélangeant l'eau de la mine de Kipushi avec celle du lac Kamarengé de sorte à maintenir la dureté totale entre 10 et 15 °F.

2°. Caractérisation physicochimique de l'eau d'alimentation et de l'eau résiduaire du NCK

La caractérisation (tableaux 3.1 et 3.2) a consisté en la détermination de la conductivité électrique, du pH, de la composition anionique de l'eau (Citrates, Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- et H_2PO_4^-) par l'électrophorèse capillaire d'ions et de la dureté par deux dosages séparés du calcium et du magnésium au spectrophotomètre ANALYTIKJENA AA 300 (Flamme d'acétylène-air avec LaCl_3 comme tampon spectral) et par dosage potentiométrique du calcium à l'EDTA à pH 8,5 avec une électrode ionique spécifique. Les ions à valences multiples présents dans l'eau ont été dosés par la potentiométrie à l'aide des titrimètres RADIOMETER VIT90 et RADIOMETER TIM845.

Le titre alcalimétrique complet (TAC) de l'eau a été déterminé par dosage potentiométrique avec une solution décimale d'acide chlorhydrique. Le fer total présent dans l'eau a été analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique et sa spéciation par dosage du fer ferreux au RADIOMETER TIM845 selon la méthode d'*Ungethum*. La vérification des concentrations du sodium et du calcium présents dans l'eau a été faite par la spectrophotométrie d'absorption atomique avec une flamme à l'acétylène/air en présence d'un tampon d'ionisation au chlorure de césium.

Tableau 3. 1 - Paramètres physicochimiques de l'eau d'alimentation et de l'eau résiduaire du NCK

Paramètre analysé	Unité	Eau de la mine de Kipushi	Eau du lac Kamarengé	Eau de procédé	Eau résiduaire
pH		7,49	7,35	6,93	7,89
pHs		7,10	8,08	7,79	7,73
Indice de Langelier		0,39	-0,73	-0,86	0,16
Caractère		Incrustant	Agressif	Agressif	Incrustant
Conductivité électrique à 25°C	($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1911	248	513	2650
Dureté totale	(°F)	78,8	11,3	21,9	12,1
Dureté permanente	(°F)	55,8	1,5	10,1	0,0
Dureté temporaire	(°F)	23,0	9,8	11,8	12,1
TA	(°F)	0,0	0,0	0,0	0,2
TAC	(°F)	23,0	9,8	11,8	38,2
Ca^{2+}	(mg/L)	144,87	29,13	50,06	22,0
Mg^{2+}	(mg/L)	103,68	9,75	22,89	16,0
CO_2 libre	(mg/L)	6,30	3,70	11,80	4,20

Tableau 3. 2 - Composition chimique calculée de l'eau d'alimentation et de l'eau résiduaire du NCK

Espèce chimique	Eau de la mine de Kipushi	Eau du lac Kamarengé	Eau de procédé	Eau résiduaire du NCK
Bicarbonate de calcium (mg/L)	-	66,47	21,89	-
Bicarbonate de magnésium (mg/L)	315,41	58,54	137,58	-
Bicarbonate de sodium (mg/L)	22,69	27,73	17,64	636,03
Chlorure de potassium (mg/L)	8,2	6,71	6,71	60,39
Chlorure de sodium (mg/L)	363,62	-	56,12	201,1
Nitrate de calcium (mg/L)	-	1,64	-	-
Sulfate de calcium (mg/L)	492,15	41,52	151,8	74,88
Sulfate de magnésium (mg/L)	254	-	-	78,85
Sulfate de sodium	-	-	-	1041,3

L'eau alimentée au NCK ainsi que celles de la mine et du lac Kamarengé qui la constituent sont basiques (tableau 3.1). Contrairement à l'eau incrustante, fortement conductrice (1911 $\mu\text{S}/\text{cm}$) et dure provenant de la mine de Kipushi (≈ 79 °F), l'eau du lac Kamarengé est agressive avec un rapport calcium/magnésium de l'ordre de 3. L'eau de la mine renferme le calcium et le magnésium à des concentrations variant entre 100 et 150 mg/L. L'eau d'alimentation du NCK est douce, conductrice (513 $\mu\text{S}/\text{cm}$) et agressive avec un rapport calcium/magnésium de l'ordre de 2. Quant à l'eau résiduaire extraite des rejets du NCK, elle est fortement conductrice (2650 $\mu\text{S}/\text{cm}$), incrustante et très douce. Son rapport calcium/magnésium est de l'ordre de 1 et correspond à des concentrations moyennes de l'ordre de 20 mg/L. Sa dureté est essentiellement due au calcium et au magnésium.

Du point de vue de la composition chimique, le calcium est présent dans l'eau de la mine de Kipushi uniquement sous forme de sulfate (tableau 3.2). Le magnésium s'y retrouve également à l'état de bicarbonate. Le sulfate de calcium observé dans l'eau d'alimentation du NCK est apporté par l'eau de la mine de Kipushi où l'on trouve également le sodium sous forme de sulfate et de bicarbonate. Le bicarbonate de calcium présent dans l'eau d'alimentation du NCK provient du lac Kamarengé. Malgré l'absence du sulfate de magnésium, l'eau alimentée au NCK renferme des faibles concentrations de sodium sous forme de bicarbonate et de sulfate.

Contrairement à l'eau de la mine de Kipushi caractérisée par sa grande dureté due à ses concentrations élevées en calcium et en magnésium, la charge minérale de l'eau extraite

des rejets du NCK est due essentiellement aux sels de sodium et de potassium qui y sont présents sous forme de sulfate, de chlorure et de bicarbonate (tableau 3.2). De ce fait, elle est sulfatée, chlorurée et bicarbonatée. Sa charge minérale vient en partie de l'eau de la mine de Kipushi, des espèces ioniques libres engendrées par la dissolution partielle des minerais flottés, les réactifs de flottation non consommés et leurs produits de dégradation.

La composition chimique de chacun des échantillons analysés a été calculée sur base des concentrations et du bilan ionique de différentes espèces chimiques présentes. Un échantillon de l'eau résiduaire a été constitué au laboratoire et conservé au frigo étant donné que certaines espèces chimiques comme les ions thiosulfate, sulfhydrate, xanthate, etc. sont instables, c'est-à-dire susceptibles de réagir et modifier la composition chimique de l'eau résiduaire pendant la période de temps précédant l'analyse. L'eau résiduaire synthétique concernée provient de la décantation d'un concentré et d'un rejet obtenu en flottant, dans des conditions quasi-similaire à celles de l'usine, un échantillon solide extrait de la pulpe industrielle prélevée au point P₂ du circuit de broyage et de classification des minerais au NCK. L'eau résiduaire synthétique a été caractérisée avec les mêmes procédures analytiques que l'eau résiduaire industrielle (tableaux 3.3 et 3.4).

Tableau 3. 3 - Caractérisation physicochimique de l'eau résiduaire synthétique

Paramètre analysé	Unité	Eau résiduaire* Extraite du concentré final	Eau résiduaire** du rejet
pH		9,29	7,42
pHs		8,43	8,23
Indice de Langelier		0,86	-0,81
Caractère		Incrustant	Agressif
Conductivité électrique à 25°C	(µS/cm)	1025	901,8
Dureté totale	(°F)	1,4	2,7
Dureté permanente	(°F)	0,0	0,0
Dureté temporaire	(°F)	1,4	2,7
TA	(°F)	2,4	0,0
TAC	(°F)	25,8	23,3
Ca ²⁺	(mg/L)	5,48	9,5
Mg ²⁺	(mg/L)	≤0,01	0,79
CO ₂ libre	(mg/L)	0,1	7,5

*Échantillon conservé au frigo pendant 7 jours. **Échantillon conservé à l'air ambiant pendant 7 jours.

Tableau 3. 4 - Composition chimique calculée de l'eau résiduaire synthétique

Associations entre cation et anion	Eau résiduaire extraite du concentré final	Eau résiduaire extraite du rejet
Bicarbonate de sodium (mg/L)	353,72	389,85
Chlorure de sodium (mg/L)	29,23	38,58
Nitrate de calcium (mg/L)	2,46	4,10
Phosphate de calcium (mg/L)	3,10	1,55
Sulfate de calcium (mg/L)	12,25	26,55
Sulfate de magnésium (mg/L)	-	3,61
Sulfate de sodium	112,23	71,03

L'eau résiduaire synthétique issue de la décantation du concentré final obtenu lors de la simulation au laboratoire du procédé de flottation utilisé au NCK est basique (tableau 3.3). Celle extraite du rejet l'est très légèrement. L'eau résiduaire synthétique est très conductrice comme l'est aussi celle extraite des rejets industriels. Son adoucissement proviendrait de la précipitation du calcium et du magnésium sous forme de sulfate. Sa dureté permanente nulle résulterait d'une précipitation d'ions métalliques polyvalents dus à la dissolution des phases minérales des minerais flottés par l'action conjuguée du réactif de sulfuration (NaSH) et de l'alcalinité de la pulpe. Cependant, l'eau résiduaire extraite du concentré est incrustante alors que celle du rejet est agressive.

Du point de vue chimique, l'eau résiduaire de synthèse renferme le sodium principalement sous forme de bicarbonate et de sulfate (tableau 3.4). Le sodium y est également présent à des faibles concentrations sous forme de chlorure. Des petites concentrations du calcium et du magnésium y sont observées à l'état de sulfate, nitrate et phosphate. Cette eau est dotée d'une appréciable capacité tampon étant donné ses concentrations élevées en ions HCO_3^- . Ses différentes espèces anioniques ont été isolées et identifiées par électrophorèse capillaire d'ions (figure 3.15).

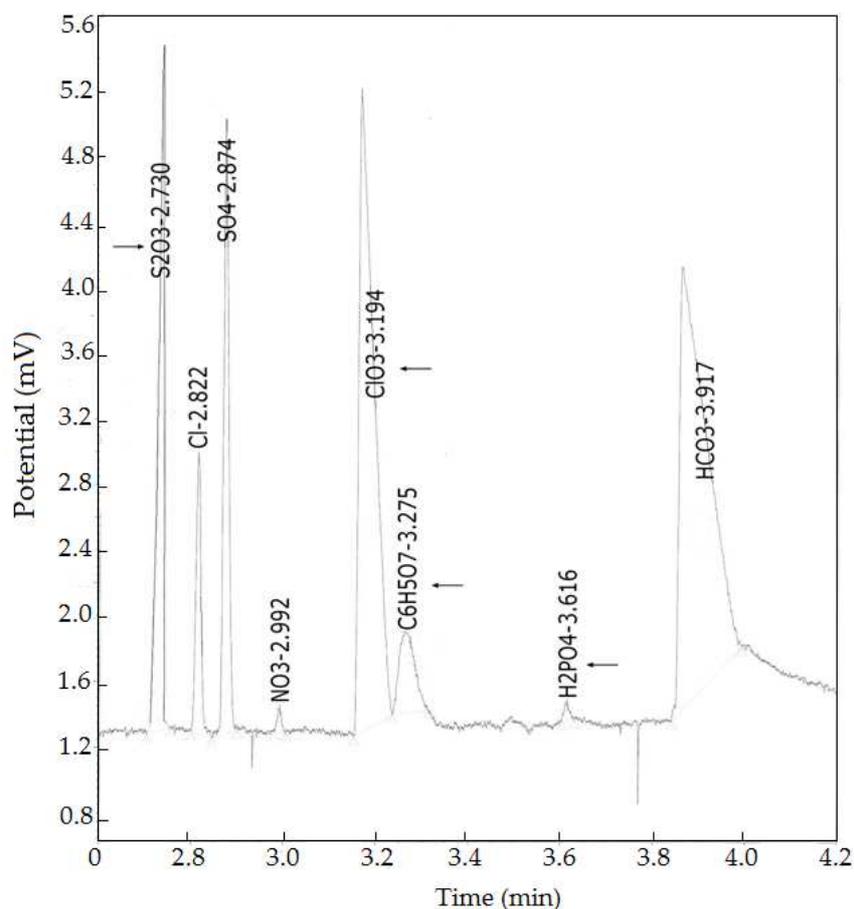


Figure 3. 15 - Espèces anioniques présentes dans l'eau résiduaire synthétique

Les pics observés sur l'électrophorégramme à 2,73 et 3,28 minutes sont caractéristiques des ions thiosulfate et citrate. L'ion thiosulfate résulterait de l'oxydation du sulfhydrate de sodium et/ou de l'amyloxanthate de potassium par l'oxygène de l'air injecté la pulpe pendant la flottation des minerais. Quant à l'ion citrate, il atteste de la présence des réactifs résiduels ou non consommés dans l'eau résiduaire de la flottation des minerais au NCK.

3°. Caractérisation physicochimique des mélanges d'eaux testées

Dans une troisième série d'analyses de caractérisation de l'eau de notre intérêt, différents mélanges à base de l'eau résiduaire industrielle et l'eau d'alimentation et du NCK ont été préparés en vue de les testés dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi. L'analyse de ces mélanges d'eaux avec les mêmes procédures que pour l'eau extraite des rejets industriels du NCK a permis de déterminer leurs caractéristiques physicochimiques (tableau 3.5 et figures 3.16 et 3.17).

Tableau 3. 5- Paramètres physicochimiques des mélanges d'eaux testés en fonction de la proportion de l'eau résiduaire du NCK

Proportion de l'eau résiduaire (%)	pH	TAC (°F)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)
0	6,9	11,8	39,1	107,0	144,0	27,0	3,5
10	7,0	14,4	50,4	177,7	175,1	82,4	7,0
20	6,9	16,9	61,6	248,4	206,9	137,8	10,4
30	7,0	19,5	72,9	319,2	238,0	193,3	13,9
40	7,1	22,1	84,2	389,9	269,7	248,7	17,3
50	7,2	24,7	95,5	460,6	300,8	304,1	20,8
60	7,2	27,2	106,7	531,4	331,9	359,6	24,2
70	7,3	29,8	118,0	602,1	363,7	415,0	27,7
80	7,4	32,4	129,3	672,3	394,8	470,4	31,1
90	7,7	34,9	140,5	743,5	426,5	525,8	34,6
100	8,0	37,5	151,8	814,3	457,6	581,3	38,1

DT : dureté totale, TAC : titre alcalimétrique complet

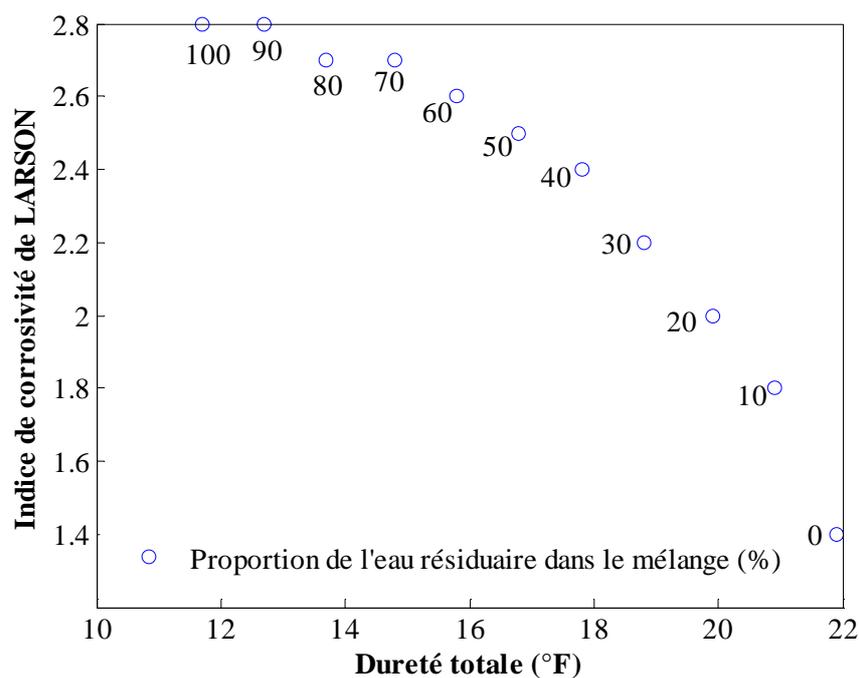


Figure 3. 16-Corrosivité et dureté totale d'un mélange d'eaux testé en fonction de la proportion d'eau résiduaire

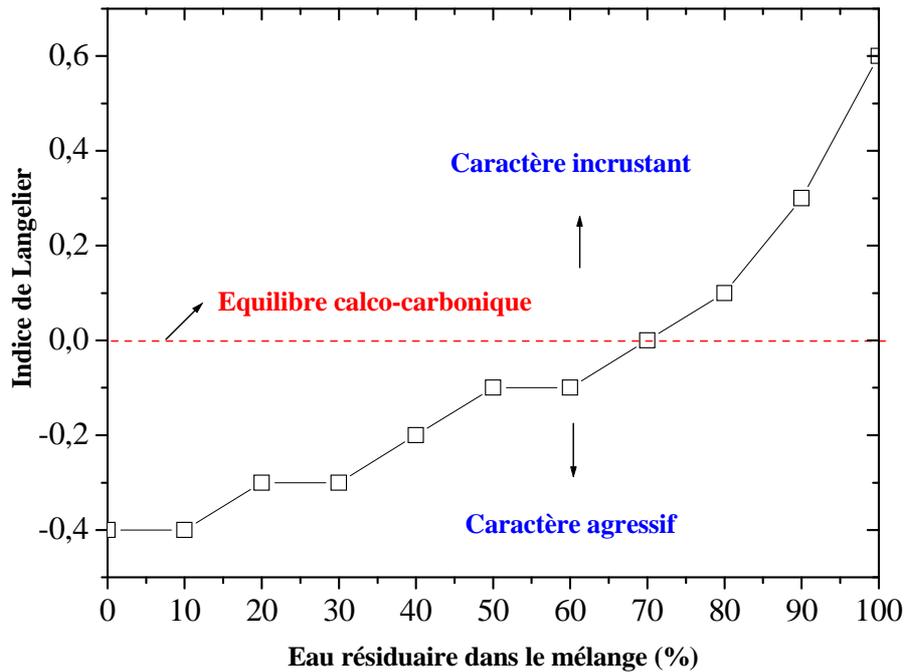
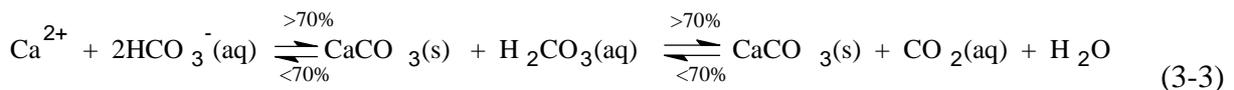


Figure 3. 17- Changement du caractère d'un mélange d'eaux testé en fonction de la proportion de l'eau résiduaire

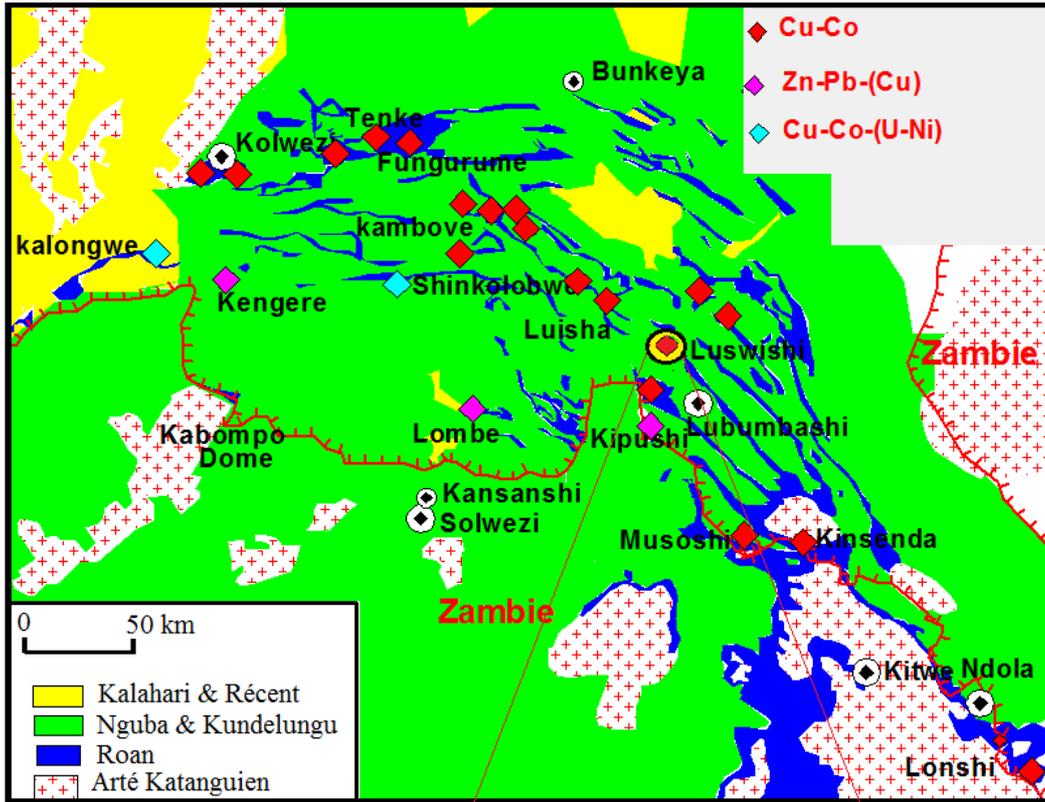
Les paramètres physicochimiques d'un mélange d'eaux donné varient donc avec la proportion de l'eau résiduaire industrielle (tableau 3.5). En effet, il devient basique et se charge en ions chlore, sulfate et bicarbonate, sodium et potassium à mesure que la proportion de l'eau résiduaire augmente. L'équilibre calco-carbonique d'un mélange d'eaux testé est atteint avec une proportion de 70% de l'eau résiduaire industrielle :



Au-delà de 70%, le mélange d'eaux devient incrustant, plus corrosif et connaît un important adoucissement (figures 3.16 et 3.17).

3.2.2. Minerais et minéraux isolés

Les minerais utilisés dans cette recherche sont constitués des solides séparés par décantation des pulpes industrielles. Ces minerais comme les minéraux isolés proviennent du gisement Cu-Co sédimentaire stratiforme de Luiswishi au Katanga (figure 3.18).



(D'après Batumike et al (2007))

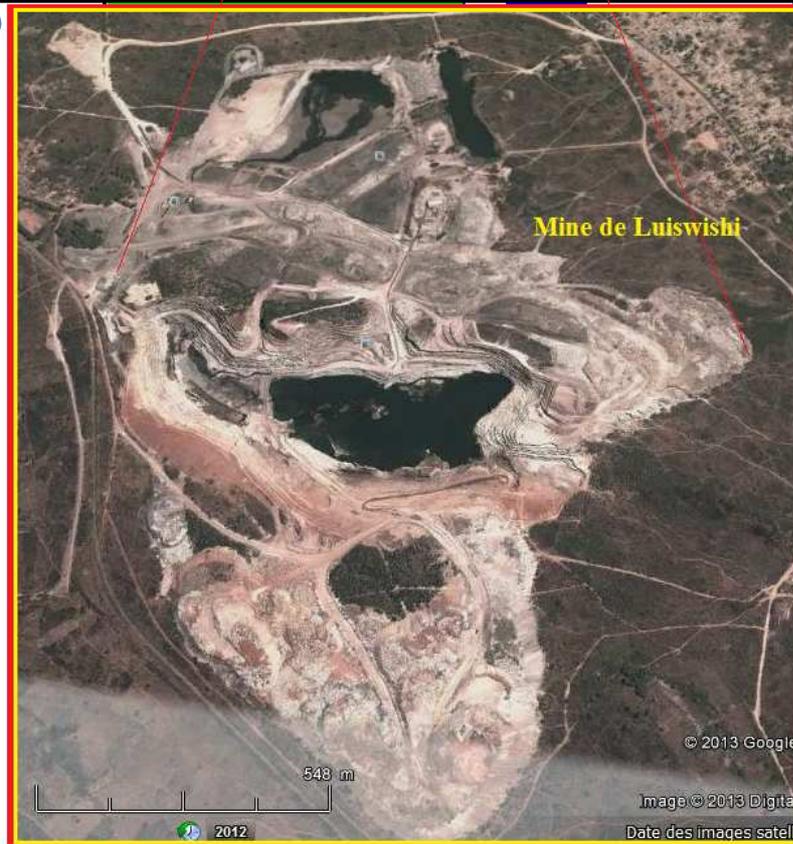


Figure 3. 18 – Gisement de Luiswishi

Le gisement de Luiswishi est situé à 20 km au Nord-Ouest de la ville de Lubumbashi sur l'anticlinal de la Ruashi-Etoile. Il renferme d'importantes quantités des minéraux du cuivre et du cobalt principalement sous forme d'oxydes riches en talc, logés dans des sédiments argilo-dolomitiques incluant la bornite, la carolite et l'hétérogénite (Coakley, 2001). La minéralisation primaire de Luiswishi est constituée essentiellement de chalcopryrite et de carolite disséminées (Katwika, 2012). Les réserves (Tableau 3.6) du gisement de Luiswishi sont estimées à environ 7,5 à 8 millions de tonnes et en font un des plus importants gisements cuprocobaltifères du Katanga (Coakley, 2001).

Tableau 3. 6- Estimation des réserves du gisement de Luiswishi en 1997

	Tonnes sèches	% Cu	Tonnes Cu	% Co	Tonnes Co
Luiswishi 1	3.886.063	2,70	104.470	0,90	34.223
Luiswishi 2	2.053.941	4,00	82.872	1,40	28.878
Luiswishi 3	1.468.449	2,00	216.595	1,10	81.302
Remblais stockés	731.985	1,60	12.170	1,12	8.181

[NCK (2008)]

Quant aux minéraux isolés utilisés dans cette recherche, ils sont constitués des phases minéralisées riches en malachite et en hétérogénite coupées à l'aide d'un marteau de géologue des grosses roches présentes dans les minerais tout venant de la mine.

a) Échantillonnage des pulpes

Pour se rapprocher des conditions de travail industrielles, les échantillons des pulpes ont été prélevés dans le circuit de broyage et de classification des minerais (figure 3.19) d'une part et d'autre part, des rejets ont été recueillis à la décharge des cellules de flottation du NCK. Les échantillons des pulpes constituées des rejets ont été prélevés et décantés afin de séparer les solides de l'eau laquelle, a été utilisée dans les tests de recyclage de l'eau résiduaire. Le choix de P₁ et P₂ comme points de prélèvement des échantillons se justifie par le besoin d'utiliser pendant les essais de broyage et de flottation avec recyclage de

l'eau résiduaire (figures 3.33 ; 3.34 et 3.38) les minerais ayant la même composition chimique et la même distribution granulométrique que ceux flottés industriellement.

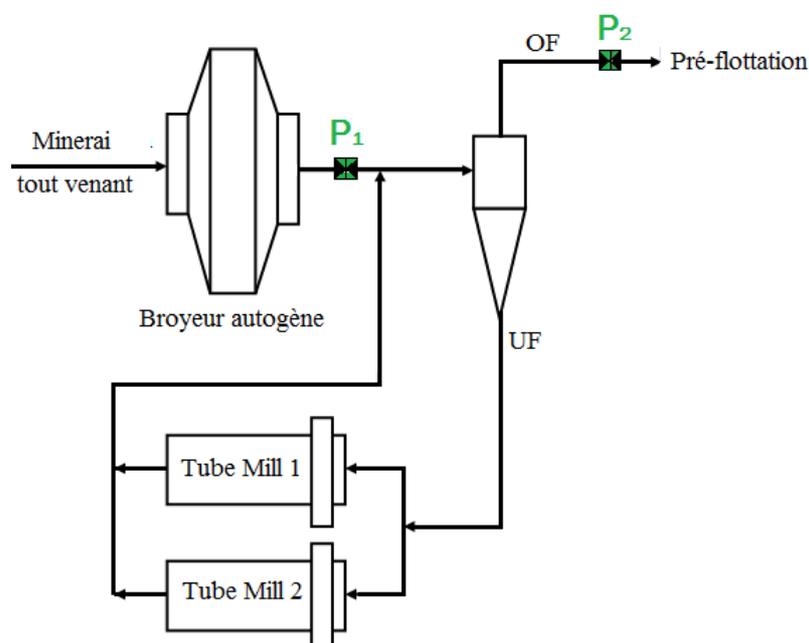


Figure 3. 19 - Points d'échantillonnage des pulpes sur le circuit de broyage du NCK

L'échantillonnage des pulpes des minerais au point P₁ de la figure 3.19 a consisté en des prélèvements toutes les 30 minutes dans le chenal d'évacuation du broyeur autogène à l'aide d'un seau en plastique de 5 litres jusqu'au remplissage d'un fût de 200 litres. Quant au point P₂, l'échantillonnage a consisté en des prélèvements des pulpes réalisés jusqu'au remplissage de deux fûts de 200 litres chacun en débranchant temporairement la conduite amenant l'over flow du cyclonage des minerais broyés à la section de pré-flottation. Les quantités des pulpes prélevées et la périodicité dans leur prélèvement ont été choisies dans le but d'obtenir des échantillons représentatifs des minerais flottés au NCK et recycler l'eau résiduaire dans des conditions proches de celles de la flottation industrielle des minerais.

b) Préparation des échantillons solides

Les échantillons solides des minerais broyés extraits des pulpes, des concentrés et des rejets des tests de flottation des minerais de Luiswishi ainsi que des aliquots de malachite

et d'hétérogénite prélever avant et après les tests de lixiviation et de conditionnement avec le NaSH et le KAX ont été préparés selon les procédures décrites à la figure 3.20.

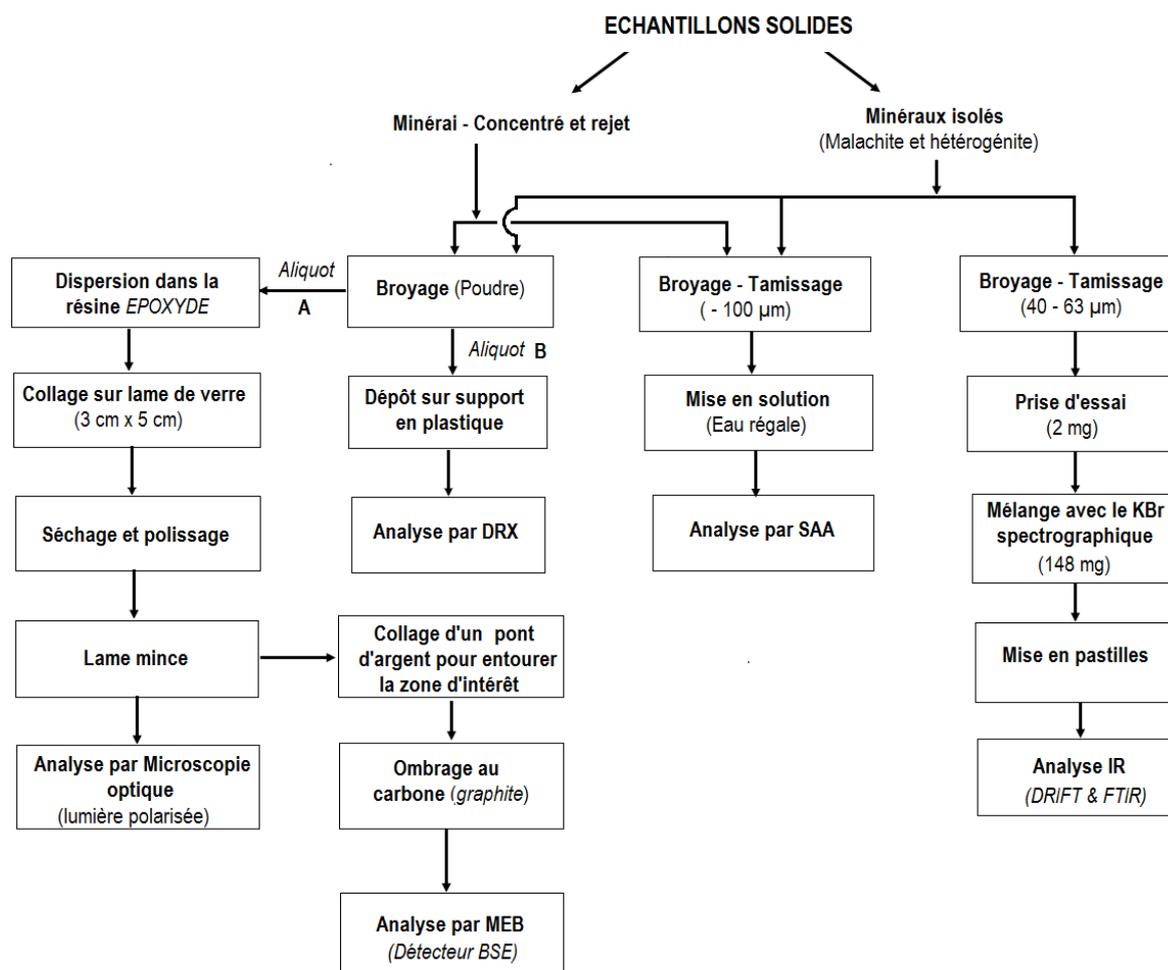


Figure 3. 20 – Procédures de préparation des échantillons solides

Les échantillons broyés ($< 100 \mu\text{m}$) ont été dissouts à l'eau régale pour préparer des solutions destinées au dosage spectrophotométrique des éléments ou étalés sur un support en plastique pour l'analyse par DRX. Quant aux lames minces destinées à l'analyse par la microscopie optique, elles ont été fabriquées par broyage des échantillons solides ($< 100 \mu\text{m}$), la dispersion de leurs aliquots (2 g) dans une résine époxyde de type *ARALDITE* et le séchage à l'air libre. Par la suite, chaque lame fabriquée a été polie grossièrement à l'aide d'un papier verre commercial au carbure de silicium avec des grains de différentes tailles (P 400, P 600) – 3M. Le polissage a été poursuivi à l'aide des disques abrasifs *ESCIL* (France) *GR. 2400* (800/2400) et *GR. 4000* (1200/4000) avant un repolissage final à l'aide d'une suspension diamantée (*IPS – IMC, ESCIL*) non aqueuse (méthanol absolu) à $1 \mu\text{m}$.

Pour l'analyse par le MEB, chaque zone d'intérêt de la lame mince repolie analysée par la microscopie optique a été entourée par collage des ponts d'argent avant d'être carbonée avec le graphite dans un évaporateur *Bolzars* MED. 010. Pour les échantillons de malachite, d'hétérogénite et le KAX destinés à l'analyse par la spectroscopie infrarouge, leurs aliquotes (2 mg) ont été mélangés à 148 mg KBr spectrographique pour fabriquer des pastilles.

c) Caractérisation des échantillons solides séparés des pulpes industrielles

Le but de cette caractérisation est de déterminer la distribution granulométrique et granulochimique, la composition chimique et minéralogique des solides contenus dans les pulpes prélevées aux points P_1 et P_2 du circuit de broyage du NCK ainsi qu'étudier leur broyabilité.

1°. Analyse granulométrique

Les échantillons solides issus de la décantation des pulpes prélevés au point P_1 de la figure 3.19 ont été séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures et soumis à l'analyse granulométrique (figure 3.21).

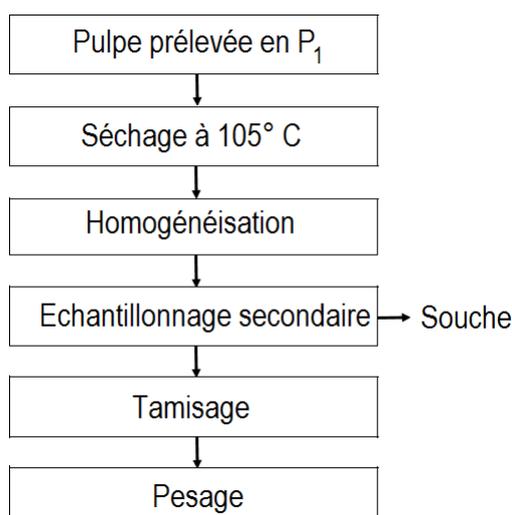


Figure 3. 21 – Schéma de caractérisation des solides prélevés au point P_1

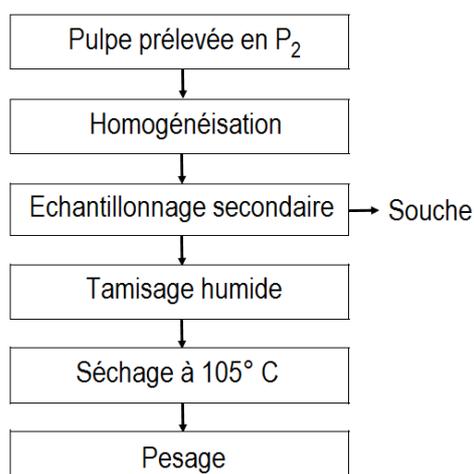
La distribution granulométrique des échantillons solides prélevés au point P_1 du circuit de broyage et classification du NCK est présentée dans le tableau 3.7.

Tableau 3. 7 - Distribution granulométrique des solides prélevés au point P₁

Tranche granulométrique. (μm)	Échantillon 1		Échantillon 2	
	% refus	% Passants	% refus	% Passants
+ 4000	2,11	97,89	2,38	97,62
- 4000 + 2000	2,39	95,50	2,53	95,09
- 2000 + 1000	3,66	91,84	3,88	91,21
- 1000 + 500	4,51	87,33	3,80	87,41
- 500 + 300	4,23	83,10	3,68	83,73
- 300 + 150	8,45	74,65	7,02	76,71
- 150 + 75	14,37	60,28	14,04	62,67
- 75 + 45	43,95	56,05	40,78	59,22
- 45	56,05		59,22	
Total	100,00		100,00	

Environ 40% des particules minérales ont une taille supérieure à 75 μm . La proportion des particules grossières (> 4 mm) est en dessous de 2,5% et celle des fines particules (< 45 μm) avoisine 56 et 60% respectivement pour deux prélèvements de la pulpe des minerais broyés effectués avec un écart de 1 jour.

Concernant la pulpe prélevée en P₂, un échantillon a été soumis à un tamisage à l'aide des tamis de 300, 150, 75 et 45 μm . Les différentes tranches granulométriques obtenues ont été séchées par étuvage à 105 °C et pesées (figure 3.22).

Figure 3. 22 – Schéma de caractérisation de l'échantillon prélevé en P₂

La distribution granulométrique de cet échantillon est reprise dans le tableau 3.8.

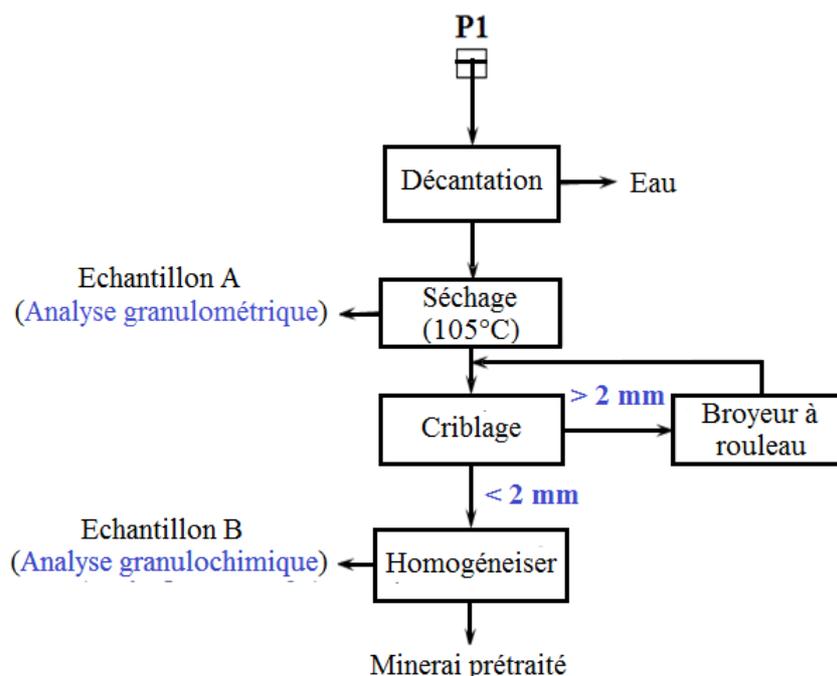
Tableau 3. 8- Distribution granulométrique des solides issus de la pulpe prélevée au point P₂

Tranche granulométrique (μm)	Proportion pondérale (%)
+ 300	0,00
-300 + 150	4,32
-150 + 75	25,90
-75 + 45	2,16
- 45	67,62

Toutes les particules minérales ont une taille inférieure à 300 μm. Environ 68% des particules ont une taille inférieure à 45 μm. 32% de particules ont une taille comprise entre 45 et 300 μm.

2°. Prétraitement et analyse granulochimique

Le prétraitement décrit à la figure 3.23 a été appliqué aux solides issus des pulpes prélevées au point P₁ du circuit de broyage et de classification du NCK. Son but était de réduire la proportion en particules grossières avant de procéder au broyage proprement dit et aux tests de flottation avec recyclage de l'eau résiduaire.

Figure 3. 23 - Schéma de prétraitement et d'analyse granulochimique des solides prélevés au point P₁

Les minerais prétraités ont les caractéristiques granulochimiques reprises dans le tableau 3.9.

Tableau 3. 9 - Analyse granulochimique des solides prélevés au point P₁ après prétraitement

Tranche (μm)	Poids (g)	Refus (%)	Passant (%)	Cu (%)	Co (%)	Poids Cu (g)	Poids Co (g)	Distribution (%)	
								Cu	Co
+ 2000	17,1	2,77	97,23	3,61	0,73	0,62	0,12	3,15	2,02
-2000 + 1000	44,9	7,28	89,95	4,06	0,93	1,82	0,42	9,30	6,77
-1000 + 500	38,5	6,24	83,71	3,58	0,98	1,38	0,38	7,03	6,11
-500 + 300	32,4	5,25	78,46	4,13	1,23	1,34	0,40	6,82	6,46
-300 + 150	56,5	9,16	69,3	3,8	1,34	2,15	0,76	10,95	12,27
-150 + 75	79,9	12,95	56,35	3,09	1,17	2,47	0,93	12,59	15,15
-75 + 45	23,9	3,87	52,48	3,13	1,07	0,75	0,26	3,81	4,14
-45 + 25	92,6	15,01	37,47	2,55	0,94	2,36	0,87	12,04	14,11
-25	231,2	37,47		2,91	0,88	6,73	2,03	34,31	32,97
Total	617,0	100,00				19,61	6,17	100,00	100,00

Près de 44% de l'échantillon prétraité sont constitués des particules de taille supérieure à 75 μm . Elles renferment pratiquement la moitié (50%) du cuivre et du cobalt de l'échantillon concerné. L'autre moitié des métaux valorisables est distribuée dans les fractions dont la taille des particules est inférieure à 75 μm . L'échantillon prétraité renferme une proportion de l'ordre de 22% des particules minérales grossières (> 300 μm) parmi lesquelles 2,77% ont une taille supérieure à 2 mm. Elles renferment environ 26% Cu et 21% Co. La fraction fine (< 25 μm) des minerais prétraités représente près de 37% du poids de l'échantillon à l'étude et on y trouve environ 34% du cuivre et 33% du cobalt. Les résultats de l'analyse granulochimique de l'échantillon prétraité justifient la nécessité des tests de broyabilité.

3°. Broyabilité

Le but de cette étude est de déterminer le temps de broyage de l'échantillon prétraité fournissant 25% des refus au tamis de 75 μm pour une meilleure libération des minéraux valorisables. La broyabilité de l'échantillon prétraité a été étudiée avec confirmation des résultats en utilisant le montage expérimental de la figure 3.24.

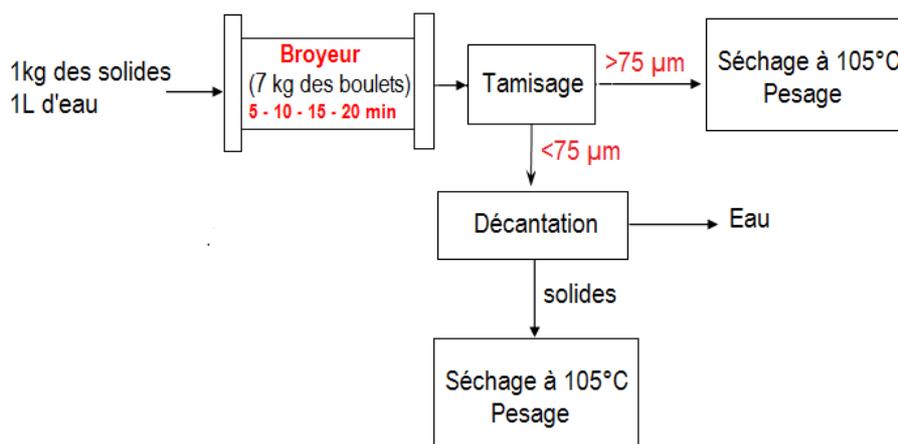


Figure 3. 24 – Procédure d'étude de la broyabilité des solides prélevés en P₁ après prétraitement

La courbe de broyabilité de l'échantillon prélevé au point P₁ et prétraité est présentée à la figure 3.25.

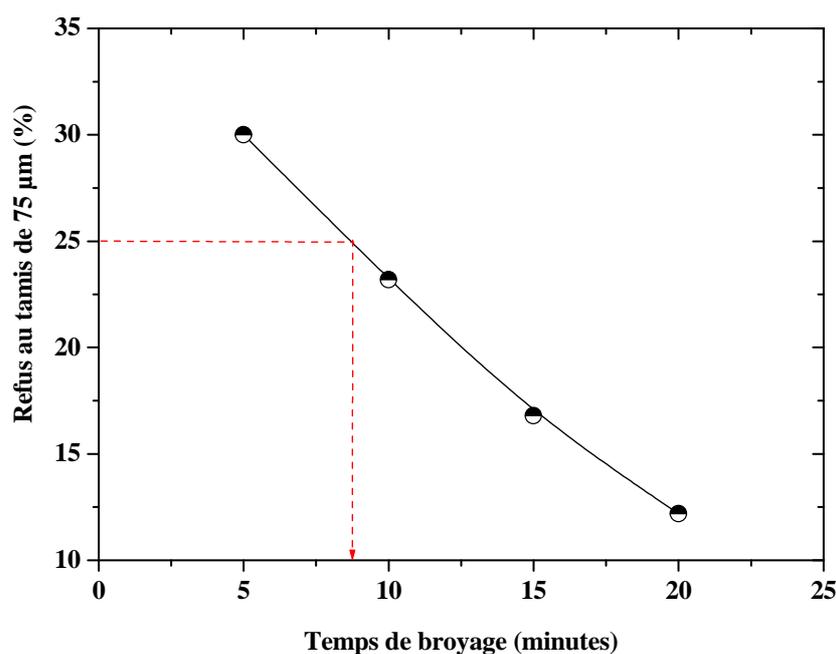


Figure 3. 25 – Temps de broyage de l'échantillon prétraité

Le temps de broyage de l'échantillon fournissant une proportion de 25% des particules de taille supérieure à 75 µm est de 8 minutes. Un test de confirmation, réalisé en broyant un autre échantillon prétraité du même type pendant 8 minutes dans les mêmes conditions opératoires, a conduit aux données granulochimiques du tableau 3.10.

Tableau 3. 10 - Validation du temps de broyage de 8 minutes et analyse granulochimique

Tranche (μm)	Poids (g)	Refus (%)	Passant (%)	Cu (%)	Co (%)	Poids Cu (g)	Poids Co (g)	Dist. Cu (%)	Dist. Co (%)
+ 300	4,2	0,42	99,58	1,80	0,69	0,08	0,03	0,26	0,29
-300 +150	50,1	5,01	94,99	2,10	0,85	1,05	0,43	3,47	4,28
-150 +75	208,8	20,88	79,12	2,85	1,07	5,95	2,23	19,64	22,48
-75 + 45	43,8	4,38	95,62	4,37	1,22	1,91	0,53	6,31	5,38
-45 + 25	219,2	21,92	78,08	3,10	1,01	6,80	2,21	22,45	22,27
-25	473,9	47,39	52,61	3,06	0,95	14,50	4,50	47,87	45,30
Total	1000	100,00				30,29	9,94	100,00	100,00

L'échantillon prétraité broyé pendant 8 minutes renferment environ 26% des particules minérales de taille supérieure à 75 μm . Ces particules renferment environ 23% du cuivre et 27% du cobalt contenus dans les échantillons broyés. Une infime proportion (0,42%) des particules minérales a une taille supérieure à 300 μm . Pratiquement près de 53% du poids de l'échantillon broyé sont constitués des particules de taille supérieure à 25 μm . Ces dernières renferment environ 52% du cuivre et 55% du cobalt contenus dans l'échantillon. Le reste des métaux valorisables présents dans l'échantillon est distribué dans la fraction fine des particules minérales (< 25 μm).

4°. Analyse chimique et minéralogique des solides séparés des pulpes

L'analyse par la spectrophotométrie d'absorption atomique (ANALYTIKJENA AA300), la microscopie optique à la lumière polarisée (OLYMPUS PROVIS AX77) et la diffraction des rayons X (PANALYTICAL PW 3710) des échantillons représentatifs préparés selon les procédures décrites à la figure 3.20 a permis de doser le cuivre (3,15%) et le cobalt (0,90%) et d'identifier les minéraux présents (figure 3.26). Le cuivre et le cobalt se présentent dans les solides principalement sous forme d'hétérogénite et de malachite. La gangue est constituée de la goethite, de l'hématite, du talc, des chlorites, de la muscovite et du quartz.

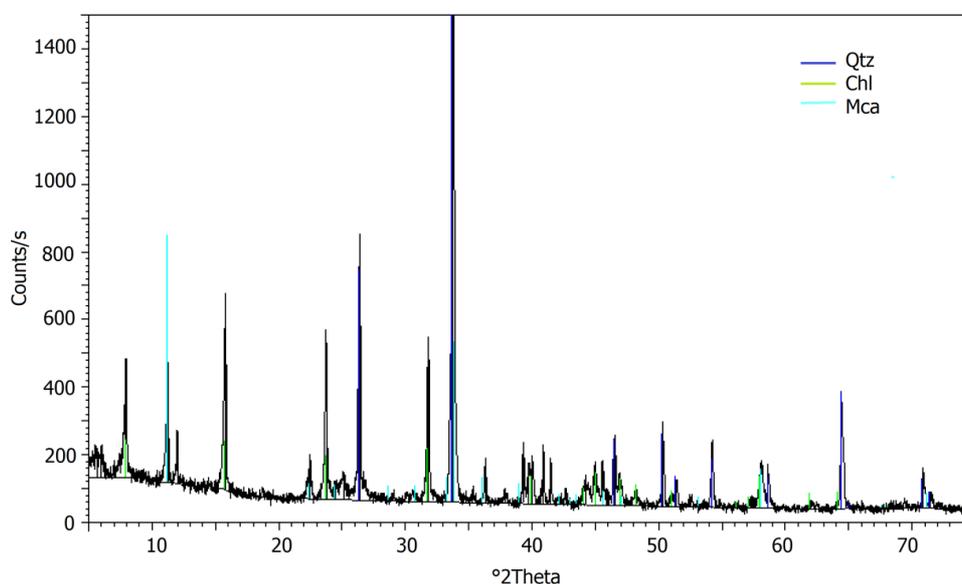
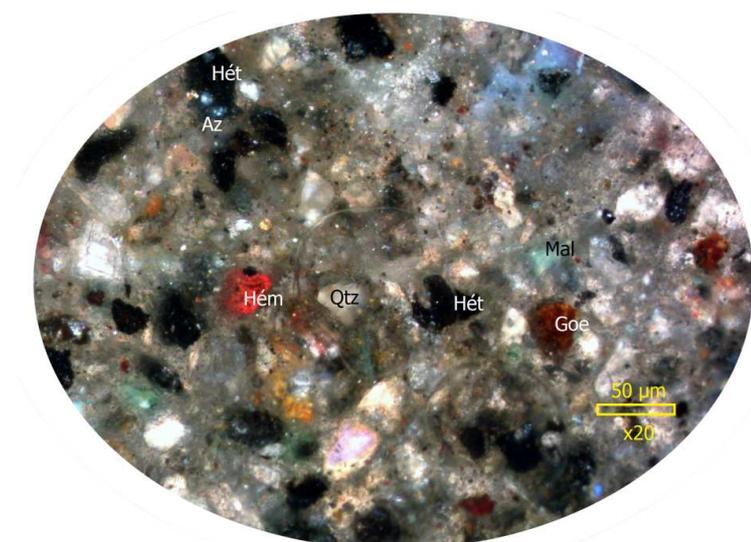


Figure 3. 26 – Lame mince et diffractogramme d'un échantillon des solides prélevés au point P₁ du circuit de broyage du NCK

d) Détermination de la pureté des minéraux isolés

La pureté des échantillons des minéraux isolés (figure 3.20) a été déterminée en dosant le cuivre et le cobalt au spectrophotomètre ANALTIKJENA AA 300 et par l'analyse minéralogique au diffractomètre des rayons X PANALTYCAL PW-3710 (figures 3.27 et 3.28) et par la spectroscopie infrarouge ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) à l'aide des spectrophotomètres à transformées de Fourier BRUCKER EUINOX en mode réflexion diffuse pour la malachite 55 et NICOLET NEXUS (figure 3.29) en mode transmission pour l'hétérogénite (figure 3.30).

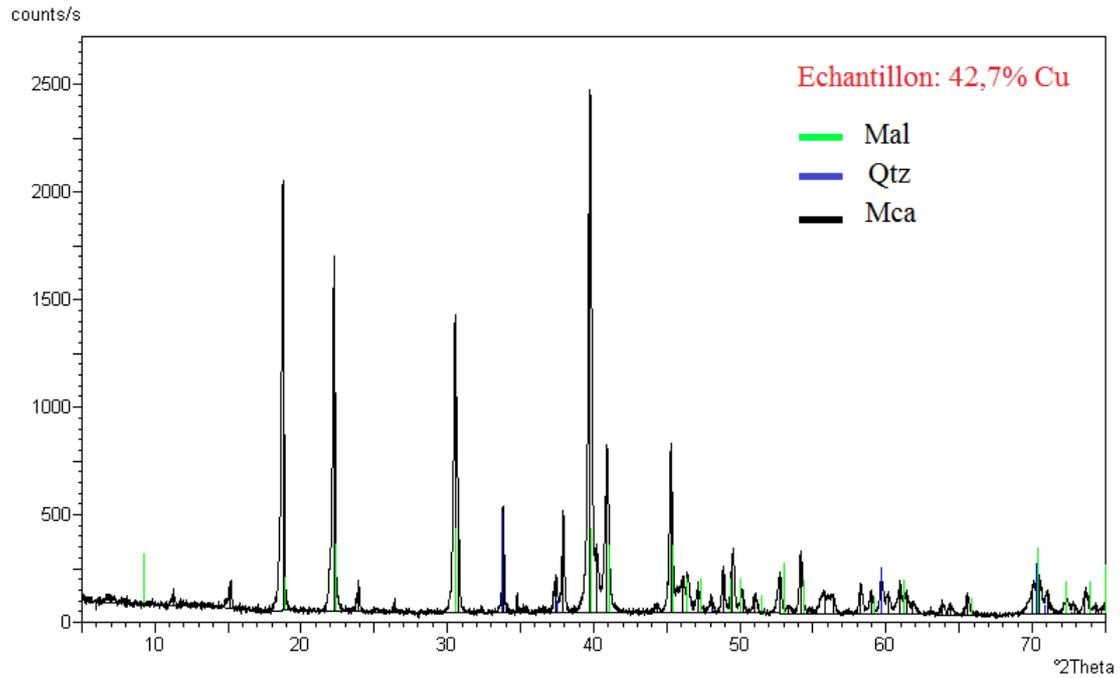


Figure 3. 27 - Diffractogramme de la poudre de malachite

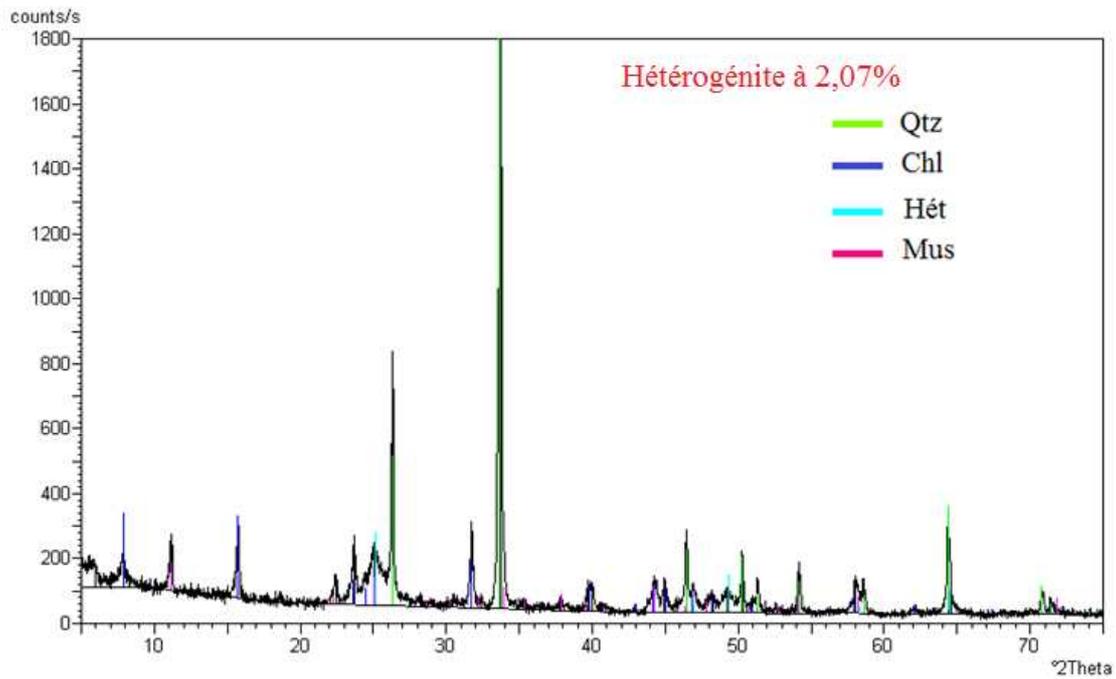


Figure 3. 28 - Diffractogramme de la poudre d'hétérogénite

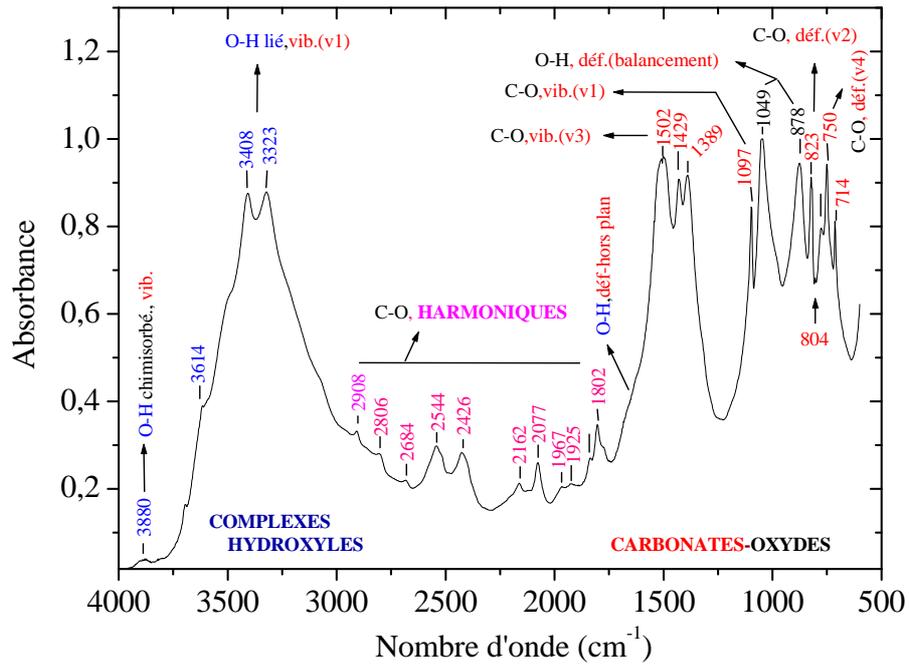


Figure 3. 29 - Spectre infrarouge de la malachite analysée par réflexion diffuse

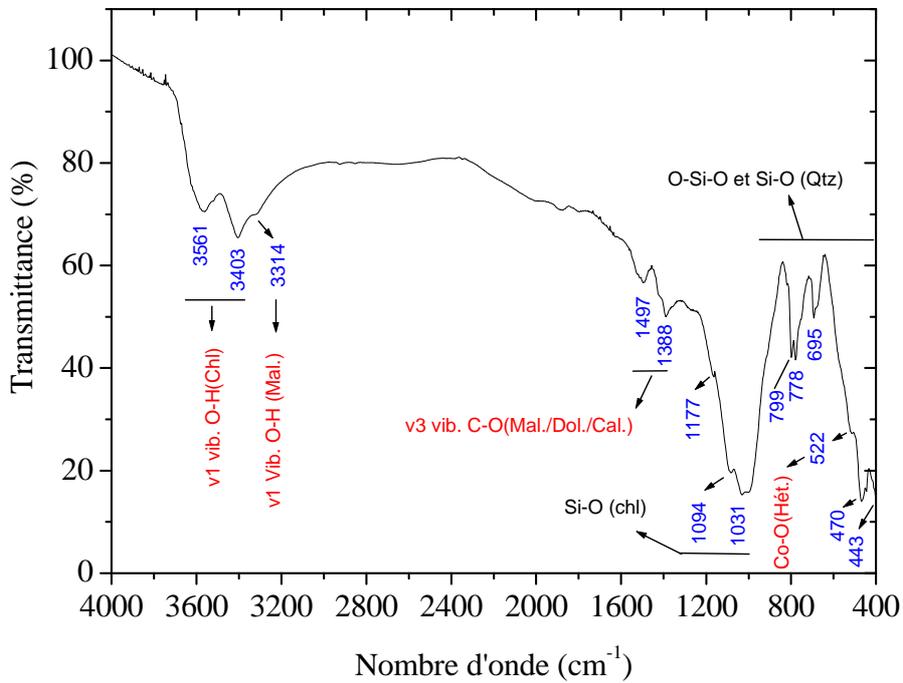


Figure 3. 30 - Spectre infrarouge de l'hétérogénite analysé par transmission

Bien que le diffractogramme de la figure 3.27 révèle la présence du quartz et du mica dans l'échantillon de malachite étudiée, sa pureté est grande comparée à celle de l'échantillon d'hétérogénite (figure 3.28). La présence sur le spectre des bandes IR intenses associées aux vibrations et déformations des liaisons (O-H, C-O, Cu-O) dans les groupements fonctionnels de la malachite confirment son identité chimique (figure 3.29). Ces mêmes groupes de bandes infrarouges ont été aussi observés par Kanda (2012) dans une analyse de la pureté de la malachite du Katanga. Quant au diffractogramme et au spectre de l'hétérogénite, ils présentent des pics et des bandes IR intenses caractéristiques des chlorites, du quartz et des carbonates confirmant sa faible pureté. Les bandes IR des chlorites observées entre 1030 et 1095 cm^{-1} masquent celles intenses associées aux déformations des liaisons CoO (O-H) de l'hétérogénite observables à 1041 et 1055 cm^{-1} (Yang et al.2010). Contrairement à la malachite, l'identité chimique de l'hétérogénite n'est confirmée que par une bande IR unique observée à 522 cm^{-1} (figure 3.30). Cette bande IR est associée aux vibrations antisymétriques des liaisons Co-O de l'hétérogénite (Yang et al.2010). On observe également dans le spectre de l'hétérogénite un épaulement autour de 570 cm^{-1} que l'on peut attribuer aux vibrations caractéristiques des liaisons Co-O dans Co_3O_4 (Mwenesongole, 2008). Ce que confirment le diffractogramme de l'échantillon d'hétérogénite ($2\theta = 25 ; 47 ; 58,2 ; 64,5$) ainsi que les données de la littérature sur le spinelle (Mwenesongole, 2008). Les spectres infrarouges des échantillons des minéraux isolés sont donc en accord parfait avec leurs diffractogrammes respectifs.

3.2.3. Réactifs chimiques

Dans la réalisation de cette recherche, trois groupes de réactifs ont été utilisés :

- Les réactifs de flottation de qualité industrielle pris au laboratoire du NCK et fournis par *AXIS HOUSE PTY LTD SOUTH AFRICA* avec leur rôles respectifs :
 - *Sulfurant* : Sulphydrate de sodium - NaSH à 70% ;
 - *Collecteur primaire* : Amylxanthate de potassium – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{CS}_2\text{K}$ à 90 % ;
 - *Promoteur* : Sulfate d'ammonium – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 98 % ;
 - *Régulateur du pH* : Acide citrique – $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ à 99% ;
 - *Collecteur secondaire* : Tall oil - 45% acides résiniques et 32% acides gras ;
 - *Moussant*: Dowfroth 250.

- Les réactifs de flottation de pureté analytique fournis par *SIGMA ALDRICH*
 - Sulfhydrate de sodium ($\text{NaSH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 60,9%) - 101093645, Lot: 06396APV;
 - Amylaxanthate de potassium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{CS}_2\text{K}$ à 98%) ;

- Les sels inorganiques de pureté analytique fournis par *VWR – Prolabo, Merck AG Darmstadt* et *VEL Sa* et ayant servi à la génération d'espèces présents dans l'eau résiduaire industrielle pendant les tests de flottation des minerais de Luiswishi :
 - Acide chlorhydrique (HCl à 37%) - 20252.420, Batch : 13G190504 – *VWR Prolabo Chemicals* ;
 - Acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ à 99,5%) - 244 7395391 - *Merck's Reagenzien* ;
 - Acide nitrique (HNO_3 à 65%) - 20429.320, Batch : 13k050516 – *VWR Prolabo Chemicals* ;
 - Bicarbonate de sodium (NaHCO_3 à 99,5%) - 6323 26352 – *Merck's Reagenzien* ;
 - Bromure de potassium (KBr à 99,95%) - 39419 – *SIGMA ALDRICH* ;
 - Chlorure de potassium (KCl -100%) - 26759.291, Batch : 12E150011 – *VWR Prolabo Chemicals*;
 - Chlorure de sodium (NaCl à 99,5%) - Batch : 04047752 – *VWR Prolabo Chemicals*;
 - Silicate de sodium (Na_2SiO_3 à 99,5%) - Art. 6516 412383 – *Merk Darmstadt* ;
 - Sulfate d'ammonium [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 98%] - K30969108343 1.02608.1000 – *Merk Darmstadt*
 - Sulfate de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 99,6%) - 22452.294 – *VWR Prolabo Chemicals* ,
 - Sulfate de Magnésium ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) à 99,5% - 26167.298, Batch : 12B211002 – *VWR Prolabo Chemicals*;
 - Sulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) à 99,8% - Code. 28117296, Lot. 262 – *VWR Prolabo* ;
 - Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à 99,5% - 1788, Lot: 97030126, *VEL sa*.

Les procédures de préparation et d'emploi des réactifs chimiques énumérés, ci-dessus, sont décrites plus loin pour chacune des manipulations où ils ont été utilisés.

3.3. Méthodes expérimentales

L'expérimentation a consisté en des essais de flottation en cellule des minerais oxydés cuprocobaltifères de Luiswishi avec recyclage de l'eau résiduaire industrielle et synthétique. Le comportement des minéraux valorisables (malachite et hétérogénite) a été étudié à partir des tests de lixiviation et de conditionnement avec le NaSH et le KAX.

3.3.1. Conditions de travail pour le recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais de Luiswishi

Le recyclage a consisté en une substitution partielle ou totale de l'eau d'alimentation du NCK par l'eau résiduaire extraite de la pulpe des rejets de la flottation industrielle des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi. Deux types de machines de flottation de laboratoire (DENVER D-12 à 800 – 1000 rpm et METSO MINERAL INDUSTRY à 650 rpm) ont été utilisés pendant les tests de recyclage de l'eau résiduaire (industrielle et synthétique) dans la flottation de 0,5 – 1 kg des minerais (figure 3.31). Des cellules de flottation de 2,5, 5 et 10 L ont été utilisées lors des essais.



Figure 3. 31 - Machines de flottation utilisées pour les essais à l'échelle du laboratoire

Pour effectuer les tests de recyclage de l'eau résiduaire dans conditions proches de celle de l'industrie, une simulation du procédé de flottation utilisé au NCK a été réalisée à l'échelle du laboratoire. La pulpe des minerais prélevée au niveau de la bêche d'alimentation (point P₂) de la section de pré-flottation du NCK (figure 3.19) a été flottée avec les réactifs de qualité industrielle. Cette simulation a été réalisée en discontinu en reproduisant les opérations décrites dans le schéma de la figure 3.32. Les doses et les rôles des réactifs de flottation utilisés sont indiquées dans le tableau 3.11 et en dessous de celui-ci.

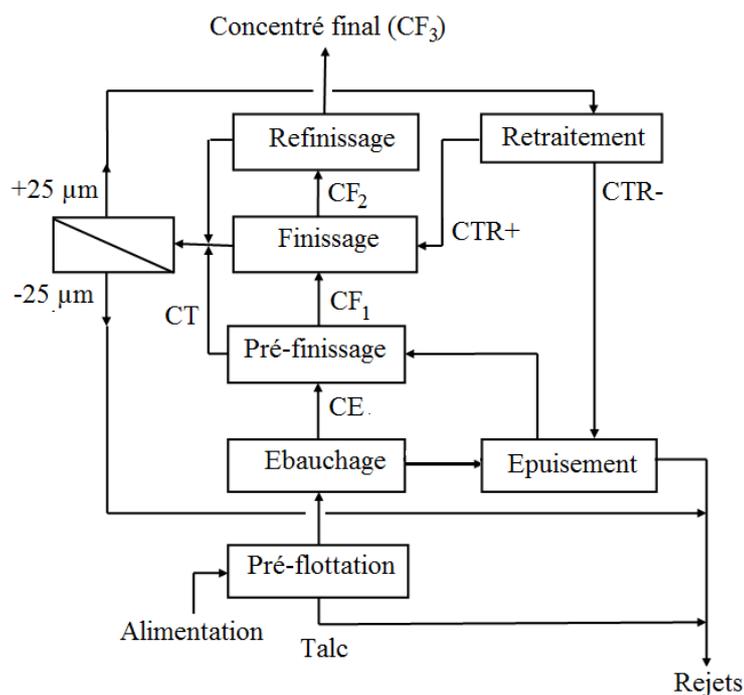


Figure 3. 32 – Schéma des essais de flottation des pulpes prélevées au point P₂ du circuit de broyage du NCK

Tableau 3. 11 – Régime des réactifs utilisé lors des essais de flottation des pulpes prélevées au point P₂

Étape	Volume de réactif injecté dans la pulpe des minerais en mL-[g/t]						
	NaSH-36%	KAX-10%	D ₂₅₀ -100%	Na ₂ SiO ₃ -20%	Mixture	C ₆ H ₅ O ₇ -20%	(NH ₄) ₂ SO ₄ -30%
Pré-flottation	0-[0]	0-[0]	4-[60]	1,5-[300]	0-[0]	0-[0]	0-[0]
Ébauchage	21-[4536]	10-[600]	7-[105]	0-[0]	0,15- [150]	4-[800]	1,3-[390]
Pré-finissage	8-[1728]	2,5-[150]	0-[0]	0-[0]	0-[0]	0-[0]	0-[0]
Finissage	4,5-[972]	0,5-[30]	0-[0]	0-[0]	0-[0]	0-[0]	0-[0]
Ré-finissage	1-[216]	0,5-[30]	0-[0]	0-[0]	0-[0]	0-[0]	0-[0]
Retraitement	0,7-[151]	0,5-[30]	0-[0]	0-[0]	0-[0]	0-[0]	0-[0]
Total	35,2-[7603]	14-[840]	11-[165]	1,5-[300]	0,15- [150]	4-[800]	1,3-[390]

- NaSH - (sulphydrate de sodium) : Agent sulfurant des minéraux oxydés
- KAX - (amylxanthate de potassium) : Collecteur primaire
- D₂₅₀ - (Dowfroth) : agent moussant
- Na₂SiO₃ - (silicate de sodium) : Déprimant et dispersant des fines particules
- Mixture - (mélange à 85% de mazout et 15% de *tall oil*) : Minéralisateur de la mousse et collecteur secondaire
- C₆H₅O₇ - (acide citrique) : Régulateur du pH de la pulpe
- (NH₄)₂SO₄ - (sulfate d'ammonium): promoteur.
- Chiffres entre crochet représentent la dose chaque réactif en gramme par tonne

3.3.2. Tests de flottation des minerais étudiés avec recyclage de l'eau résiduaire limité à l'ébauchage

Les tests de recyclage de l'eau ont été réalisés avec la pulpe des solides échantillonnés aux points P₂ du circuit de broyage et classification des minerais du NCK (figure 3.19). La figure 3.33 reprend les différentes opérations effectuées lors de ces tests.

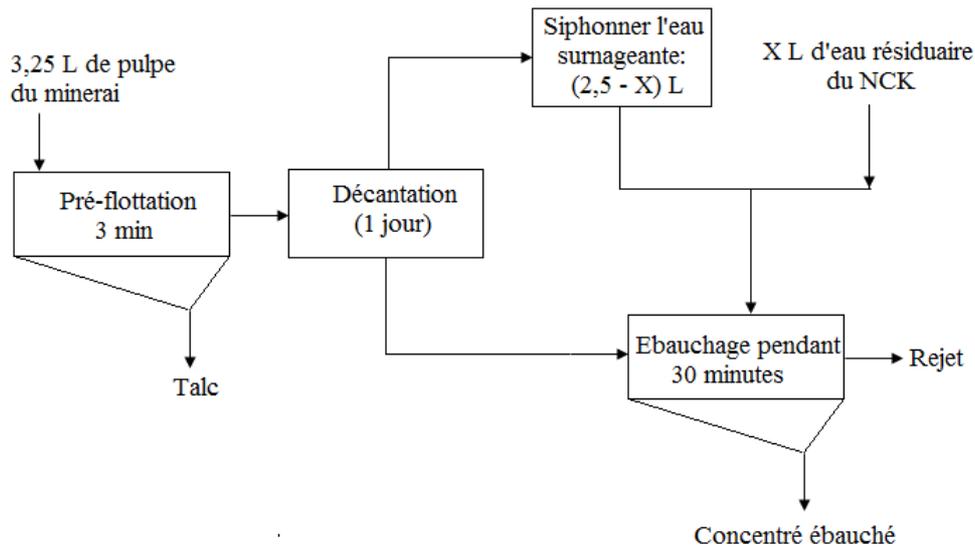


Figure 3. 33 – Schéma des essais de flottation avec recyclage d'eau résiduaire du NCK limité à l'ébauchage

La procédure expérimentale utilisée était la suivante :

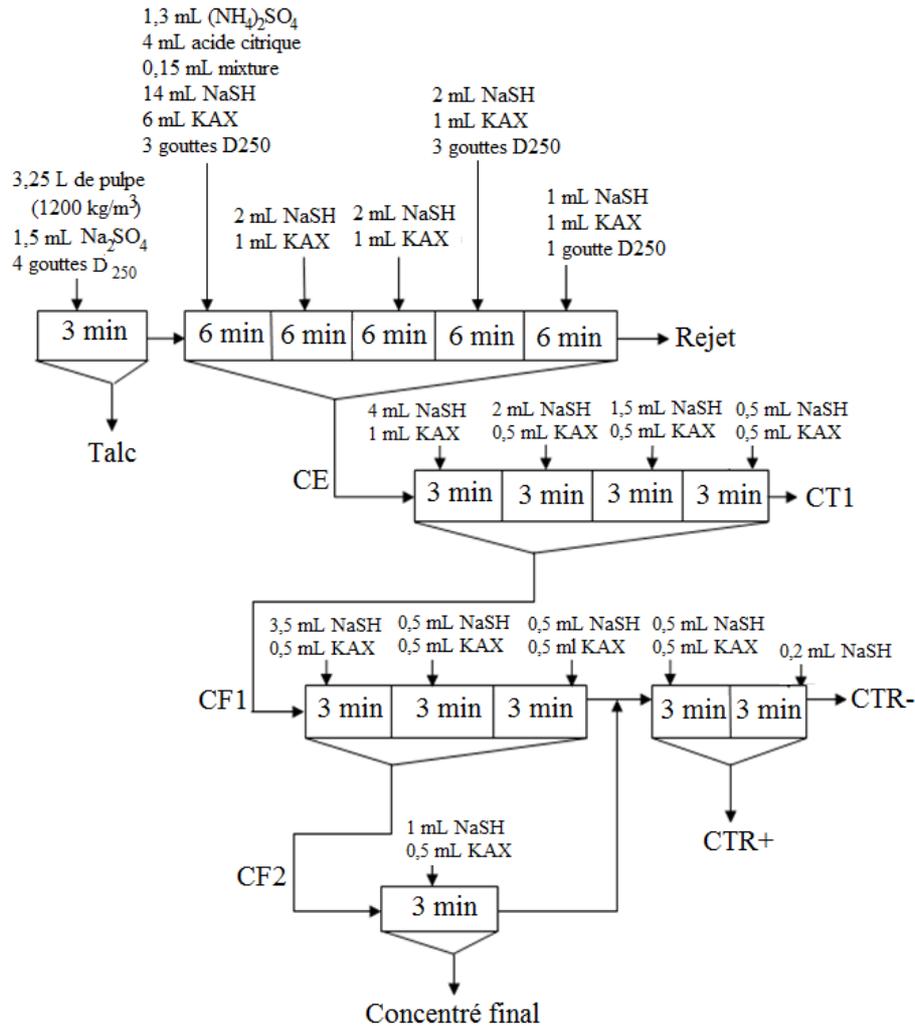
- Pré-flotter la pulpe des minerais pendant 3 minutes afin d'éliminer le talc ;
- Transvaser la pulpe contenant les solides non flottés dans un seau en plastique de 5 L, laisser décanter pendant 1 jour, siphonner le liquide surnageant et mesurer son volume ($\approx 2,5$ L) ;
- Prélever un volume X de l'eau siphonnée et correspondant à la proportion (0 à 100%) d'eau à recycler et le remplacer par un volume équivalent de l'eau résiduaire extraite de la pulpe des rejets industriels (Échantillon E4, figure 3.11) ;
- Préparer un mélange constitué par $(100 - X)\%$ d'eau d'alimentation du NCK ($12,67$ °F) et $X\%$ de l'eau à recycler ($4,54$ °F) pour reprendre les solides

conservés dans le sceau lors du siphonage de l'eau des rejets de la pré-flottation ;

- Utiliser ce mélange comme eau d'appoint pendant la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères de Luiswishi limitée à l'étape d'ébauchage ;
- Ajouter dans la pulpe constituée les réactifs de flottation dans les conditions indiquées au tableau 3.11 ;
- Flotter et prendre des échantillons représentatifs du talc éliminé à la pré-flottation, du concentré d'ébauchage et des rejets de la flottation des minerais afin de les préparer selon la procédure décrite à la figure 3.20 et doser le cuivre et le cobalt au spectrophotomètre ANALTIKJENA AA 300 ;
- Calculer des rendements de récupération du cuivre et du cobalt.

3.3.3. Tests de flottation des minerais étudiés avec recyclage de l'eau poussé jusqu'au finissage

Huit tests de flottation complets ont été réalisés en recyclant l'eau résiduaire du NCK en différentes proportions (10, 20 et 80%) ; le schéma des essais est indiqué à la figure 3.34.



CTR+ : Concentré du retraitement de la pulpe non épuisée venant du finissage
 CTR- : Rejet du retraitement de la pulpe non épuisée venant du finissage

Figure 3. 34 – Schéma des essais de flottation avec recyclage de l'eau résiduaire du NCK poussé jusqu'au finissage

La procédure expérimentale utilisée était la suivante :

- Pré-flotter la pulpe des minerais pendant 3 minutes afin d'éliminer le talc ;
- Transvaser la pulpe restante dans la cellule de flottation dans un seau en plastique de 5 L, laisser décanter les solides pendant 1 jour, siphonner le liquide surnageant et mesurer son volume ($\approx 2,5 \text{ L}$) ;
- Prélever un volume X de l'eau siphonnée et correspondant respectivement à la proportion de 10, 20 et 80% de l'eau à recycler et le remplacer par un volume équivalent de l'eau extraite de la pulpe des rejets (Échantillon E4, figure 3.11) ;

- Préparer un mélange contenant 90, 80 et 20% d'eau d'alimentation du NCK et 10, 20 et 80% de l'eau à recycler pour reprendre les solides conservés dans le sseau lors du siphonage de l'eau des rejets de la pré-flottation;
- Utiliser ce mélange comme eau d'appoint pendant la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères poussée jusqu'au finissage ;
- Flotter la pulpe non épuisée pour obtenir le concentré de retraitement CTR+ que l'on retourne au finissage pendant que le rejet (CTR-) est additionné à la pulpe envoyée à l'étape d'épuisement ;
- Ajouter dans la pulpe constituée les réactifs de flottation dans les conditions indiquées au tableau 3.11 ;
- Prendre des échantillons représentatifs du talc éliminé à la pré-flottation, du concentré de finissage et des rejets de la flottation des minerais et les préparer selon la procédure décrite à la figure 3.20 afin de doser le cuivre et le cobalt au spectrophotomètre ANALYTIKJENA AA 300 ;
- Calculer des rendements de récupération du cuivre et du cobalt.

3.3.4. Effets des espèces chimiques de l'eau résiduaire sur la flottation des minerais

Pour étudier les effets des espèces chimiques présentes dans l'eau résiduaire sur flottation des minerais oxydés du gisement de Luiswishi, les solides issus des pulpes prélevées au niveau de la bêche d'alimentation (point P₂) de la section de pré-flottation du NCK (figure 3.19) ont été flottés avec une eau déminéralisée dopée et non avec les ions SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HCO_3^- , Ca^{2+} et Mg^{2+} en utilisant le schéma expérimental de la figure 3.35. Les résultats des essais de flottation avec l'eau déminéralisée non dopée ont servi de référence.



500 g de minerai oxydé: 3.15% Cu et 0.90% Co
 3,5 L d'eau déminéralisée non dopée avec les espèces présentes dans
 l'eau résiduaire industrielle

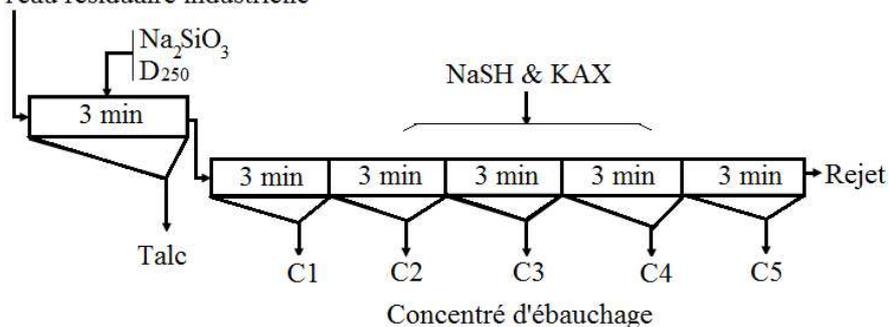


Figure 3. 35 - Schéma des essais de flottation avec l'eau déminéralisée dopée et non dopée avec les espèces chimiques de l'eau résiduaire du NCK

Les espèces chimiques concernées ont été introduites dans l'eau déminéralisée d'alimentation sous forme des sels de sodium de pureté analytique respectivement pour les ions sulfate, thiosulfate et bicarbonate (100 à 1000 mg/L) et à l'état des sulfates pour le calcium (10 à 200 mg/L) et le magnésium (7,5 à 150 mg/L).

3.3.5. Dopage de l'eau d'alimentation avec les espèces chimiques présentes dans l'eau résiduaire du NCK

Les réactifs de pureté analytique ont été utilisés afin d'introduire les ions sulfate, thiosulfate, bicarbonate, calcium et magnésium dans l'eau d'alimentation de la flottation des minerais de Luiswishi tel que décrit dans le tableau 3.12.

Tableau 3. 12 - Dopage de l'eau déminéralisé d'alimentation de la flottation avec les espèces chimiques de l'eau résiduaire

Ion visé (Mm_{ion})	Sels générateur (Mm_{sel})	Poids (g) du sel pour une concentration (mg/L) donnée de l'ion introduit dans $V_{eau} = 8$ L d'eau déminéralisée			
		100	250	750	1000
Sulfate (90,06)	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (322,19)	1,81	4,54	13,61	18,15
Thiosulfate (112,12)	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (248,18)	1,77	2,21	13,28	17,71
Bicarbonate (61,02)	$NaHCO_3$ (84,02)	1,10	2,75	8,25	11,00
		Poids (g) du sel pour chaque concentration (mg/L) de l'ion introduit dans $V_{eau} = 8$ L d'eau déminéralisée			
Calcium (40,08)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (172,17)	10	20	50	200
		0,34	0,69	1,72	6,87
Magnésium (24,3)	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (246,48)	7,5	15	37,5	150
		0,61	1,39	3,48	13,91

Le poids de chaque sel de l'ion visé a été déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$Poids_{(sel)} = \frac{V_{H_2O} \cdot Mm_{sel} \cdot C_{solution}}{Mm_{ion}}$$

V_{H_2O} : Volume d'eau d'alimentation à préparer en L.

Mm_{sel} : Masse molaire du sel générateur de l'ion visé en g/mole.

$C_{solution}$: Concentration en g/L de l'ion concerné dans l'eau préparée

Mm_{ion} : Masse molaire en g/mole de l'ion visé

Le régime des réactifs de flottation présenté dans le tableau 3.13 a été utilisé pendant les tests de flottation des minerais en présence des espèces chimiques dont les effets ont été étudiés.

Tableau 3. 13 - Régime des réactifs et fractionnement de l'injection de la dose dans la pulpe

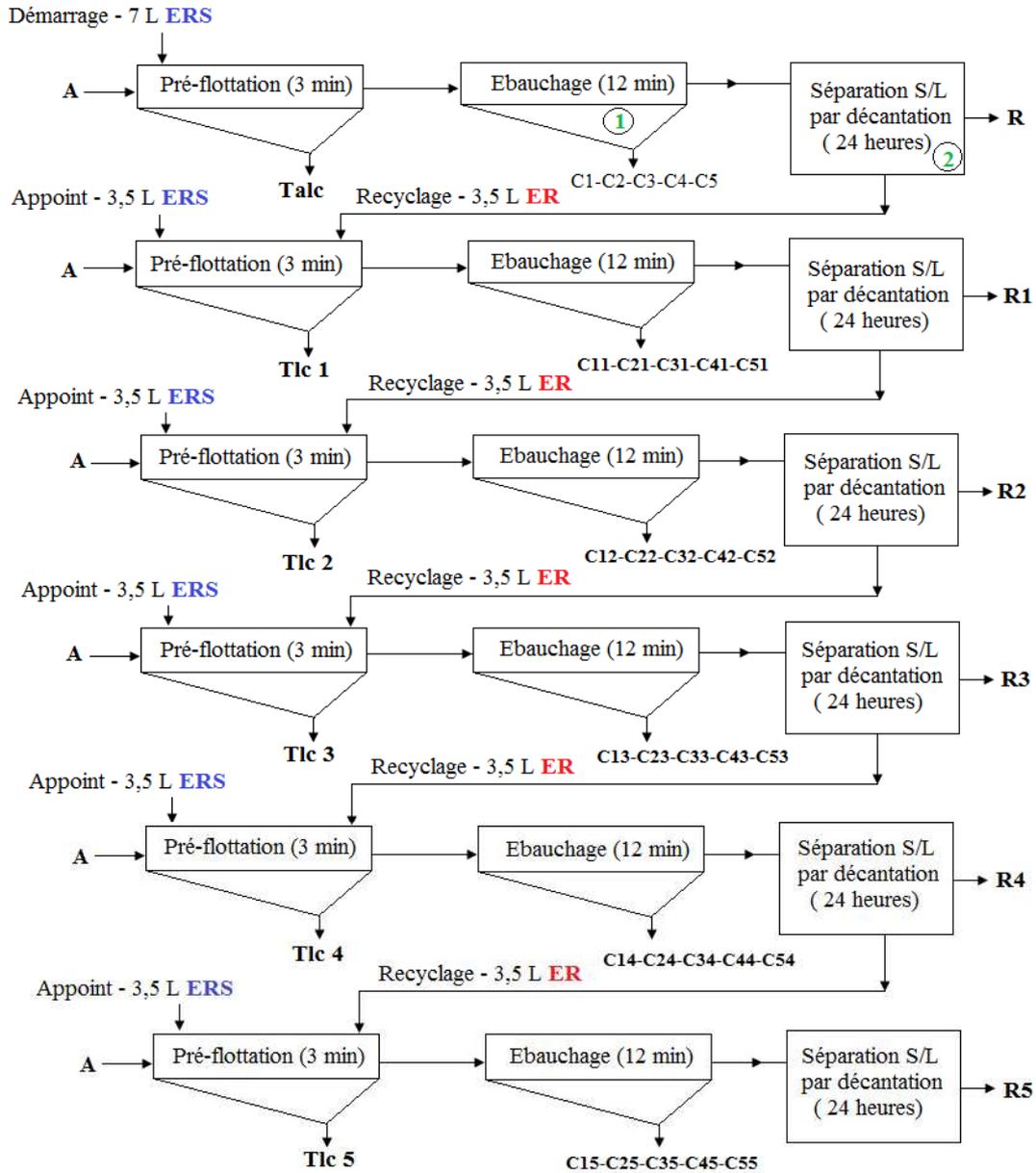
Étape	NaSH à 9%		KAX à 2,5%		DF ₂₅₀ à 100%		Na ₂ SiO ₃ à 20%	
	mL	[g/t]	mL	[g/t]	mL	[g/t]	mL	[g/t]
Pré-flottation	0	0	0	0	4 gouttes	120	1	200
Ébauchage								
C1	14	756	6	90	0	0	0	0
C2	2	108	1	15	0	0	0	0
C3	2	108	1	15	0	0	0	0
C4	2	108	1	15	0	0	0	0
C5	1	56	1	15	0	0	0	0
CE (Total)	21	1134	10	150	4 gouttes	120	1	200

Les échantillons des concentrés et des rejets des essais de flottation ont été préparés selon les procédures décrites à la figure 3.20 et analysés par dosage spectrophotométrique du cuivre et du cobalt (ANALYTIKJENA AA 300). Les minéraux flottés présents dans les concentrés ont été identifiés par la microscopie optique (OLYMPUS PROVIS AX70) et la diffraction des rayons X (PANALYTICAL PW-3710).

Le concentré de la flottation des minerais en présence de l'ion bicarbonate (100 mg/L) a été analysé au MEB (FEI XL30 ESEM-FEG) avec établissement des cartographies élémentaires (Cu, Co, O, Ca, Mg, Al, Si, Fe et Na) et réalisation des microanalyses ponctuelles par EDX pour l'identification des minéraux isolés d'intérêt.

3.3.6. Essais de flottation cycliques par rapport à l'eau résiduaire synthétique

Ces essais de flottation cycliques ont été réalisés en utilisant le dispositif expérimental illustré à la figure 3.36 et ont été limités à cinq cycles avec simulation du recyclage partiel de l'eau résiduaire synthétique de composition chimique quasi-identique à celle de l'eau résiduaire industrielle extraite des effluents liquides du NCK. Pour ces essais de flottation cycliques, le régime des réactifs repris dans le tableau 3.13 a été utilisé.



A: 500 g du minerai oxydé (3,15% Cu et 0,90% Co), ERS: Eau résiduaire synthétisée, ER: Eau résiduaire extraite des rejets
 Tlc: Talc, R: rejet, Cij : fraction du concentré ébauché

Figure 3. 36 - Simulation du recyclage de l'eau en circuit fermé dans la flottation des minerais

Quant à la composition chimique de l'eau résiduaire synthétique utilisée, elle est indiquée dans le tableau 3.14.

Tableau 3. 14- Préparation de l'eau résiduaire synthétique

Composé chimique	Concentration moyenne (mg/L)	Poids du sel dissout dans 8 L d'eau déminéralisée		
		Formule chimique	Masse molaire	Poids (g)
<i>Sulfate de calcium</i>	72,41	CaSO ₄ .2H ₂ O	172,17	0,7
<i>Sulfate de magnésium</i>	79,15	MgSO ₄ .7H ₂ O	246,48	1,3
<i>Sulfate de sodium</i>	1039,52	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	322,19	18,8
<i>Bicarbonate de sodium</i>	629,73	NaHCO ₃	84,02	5,0
<i>Chlorure de sodium</i>	199,76	NaCl	58,46	1,5
<i>Chlorure de potassium</i>	66,36	KCl	74,56	0,6

Les concentrés de pré-flottation, d'ébauchage et les rejets de la flottation des minerais ont été analysés avec les méthodes reprises au point 3.3.5.

3.3.7. Recherche des causes de la dépression de la malachite et de l'hétérogénite

a) Étude de l'action des réactifs de flottation des minerais

Dans une première étape, des échantillons solides issus des pulpes prélevées au point P₁ du circuit de broyage du NCK (figure 3.19) ont été broyés avec l'eau résiduaire industrielle (Échantillon E4, figure 3.11) et flottés en fractionnant le concentré ébauché afin de suivre la cinétique de récupération du cuivre et du cobalt. L'évolution des paramètres physicochimiques de la pulpe (Es, Eh, pH et de la concentration en oxygène dissout) a été réalisée à l'aide des sondes électrochimiques présentées à la figure 3.37.



1. Electrode **SK10B general purpose** - **conductivity + ATC** pour la salinité
2. Electrode **SZ10T - Galvanic type** - **ATC (Pt 1000)** pour l'oxygène dissout
3. Electrode **ISE SympHony combination** - **Silver/Sulfide** pour le potentiel Es
4. Electrode **SenTix ORP (WTW)** - **(0-100°C/3 mol/KCl)** pour le potentiel redox Eh
5. Electrode **SP10B general purpose** - **pH + ATC (Pt 1000)** pour le pH

Figure 3. 37 - Sondes électrochimiques pour l'étude physicochimique de la pulpe

Ces sondes électrochimiques ont été connectées à un analyseur électrochimique de marque CONSORT C933, piloté par un logiciel d'acquisition des données (*Data Information System V.1.6.32*) installé sur un PC de marque PACKARD BELL EASYNOTE TJ65, afin de permettre l'enregistrement en continue des mesures de Es, Eh, du pH et de l'oxygène dissout. Les données obtenues ont été traitées sous format *Excel* afin de générer les graphiques nécessaires à l'interprétation des résultats de nos investigations. Le montage expérimental de la figure 3.38 a été utilisé pour cette étude.

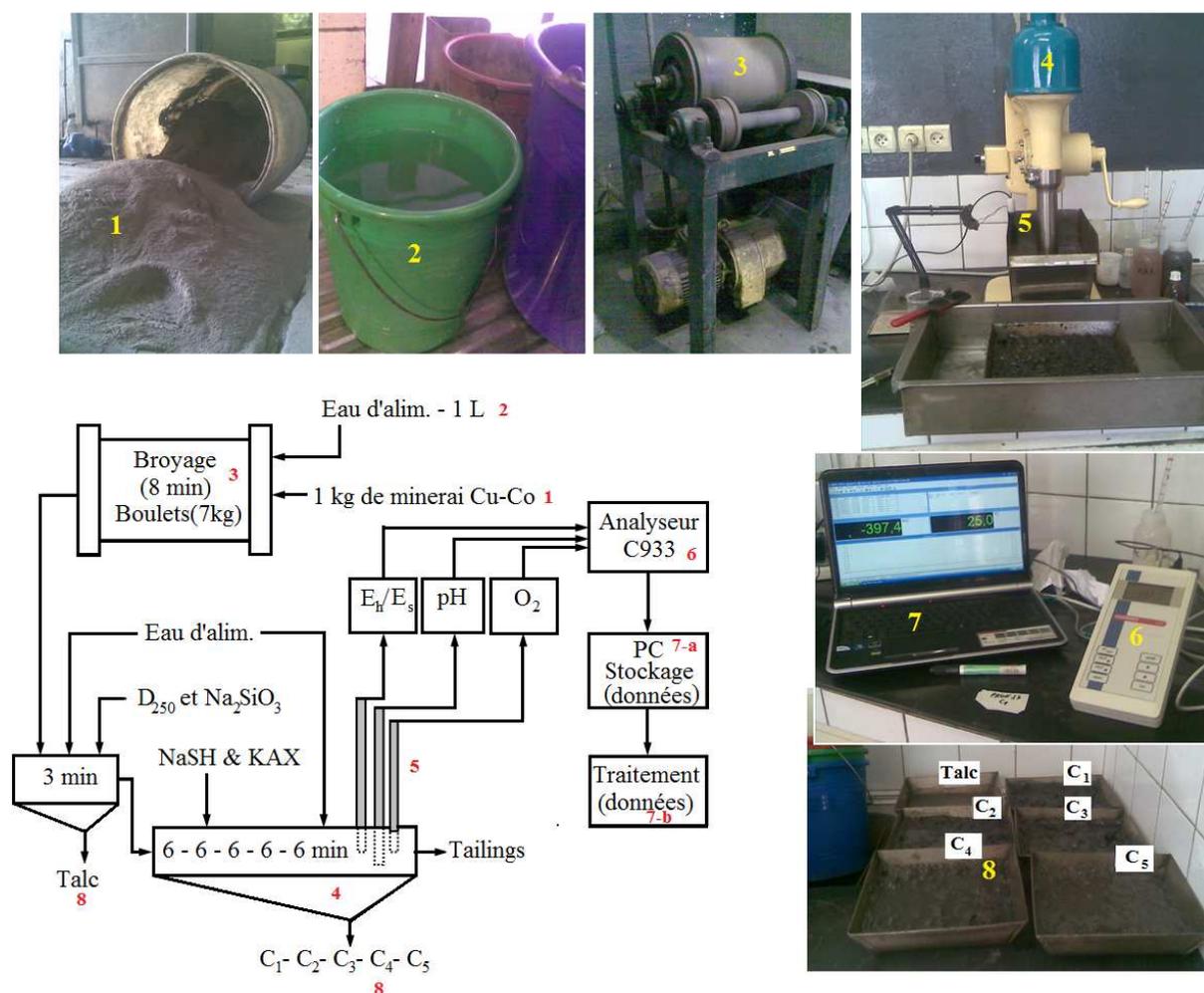


Figure 3. 38 – Dispositif expérimental pour l'étude physicochimique de la pulpe

Dans une deuxième étape, l'étude des causes de la dépression de la malachite et de l'hétérogénite a consisté en un suivi de l'évolution des paramètres physicochimique de la chimie de la pulpe à base de l'eau d'alimentation du NCK préalablement dopée avec les espèces chimiques de l'eau résiduaire ou en travaillant avec des pulpes synthétiques. Le régime des réactifs présenté dans le tableau 3.15 a été utilisé à toutes les étapes de cette étude.

Tableau 3. 15 – Régime des réactifs pour l'étude physicochimique de la pulpe

Étape	NaSH à 18%		KAX à 5%		DF ₂₅₀ à 100%		Na ₂ SiO ₃ à 20%	
	mL	[g/t]	mL	[g/t]	mL	[g/t]	mL	[g/t]
Pré-flottation	0	0	0	0	4 gouttes	120	1	200
Ébauchage								
C1	14	1512	6	180	2 gouttes	48	0	0
C2	2	216	1	30	0	0	0	0
C3	2	216	1	30	0	0	0	0
C4	2	216	1	30	0	0	0	0
C5	1	108	1	30	0	0	0	0
CE (Total)	21	2268	10	300	6 gouttes	168	1	200

Les échantillons des concentrés et les rejets de flottation obtenus ont été préparés selon la procédure décrite à la figure 3.20 afin de doser le cuivre et du cobalt à l'aide du spectrophotomètre ANALYTIKJENA AA 300.

b) Étude du comportement des minéraux valorisables isolés

Elle a consisté en de tests de lixiviation et de conditionnement des phases minérales isolées de malachite et d'hétérogénite avec le sulfhydrate de sodium et le l'amyloxanthate en présence des ions sulfate, thiosulfate et bicarbonate.

1°. Tests de lixiviation de la malachite et de l'hétérogénite

Dans une première série d'essais d'analyse du comportement des minéraux valorisables, les échantillons de malachite et d'hétérogénite (1g, 40 – 63 µm) ont été soumis à des tests de lixiviation (figure 3.39) par agitation à vitesse constante dans 100 mL d'eau résiduaire du NCK et d'eau distillée seule ou dopée avec les ions sulfate, thiosulfate, bicarbonate. Les suspensions obtenues ont été filtrées. Le cuivre et le cobalt libérés dans l'eau par la dissolution des minéraux ont été dosés au spectrophotomètre ANALYTIKJENA AA 300. Quant à la malachite hydratée recueillie sur papier WHATMAN 589/2, elle a séchée à l'air ambiant, préparée selon la procédure décrite à la figure 3.20 et analysée par la spectroscopie infrarouge au spectrophotomètre à transformées de Fourier en mode réflexion diffuse (BRUKER EQUINOX 55). Les concentrations molales (mole/kg) du soufre et du

carbone utilisés respectivement sous forme de SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et HCO_3^- pendant les tests de dissolution de la malachite et de l'hétérogénite ainsi que les concentrations molales du cuivre et du cobalt mesurées dans l'eau à l'équilibre ont servi à la construction des diagrammes de Pourbaix (Eh vs pH) des systèmes Cu(Co)-Espèce chimique étudié- H_2O à 25°C à l'aide du logiciel *HSC Chemistry v.7*. Les diagrammes Eh-pH construits, le suivi du potentiel redox et du pH pendant les tests de dissolution et les spectres IR ont permis d'expliquer le comportement de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'eau résiduaire du NCK.

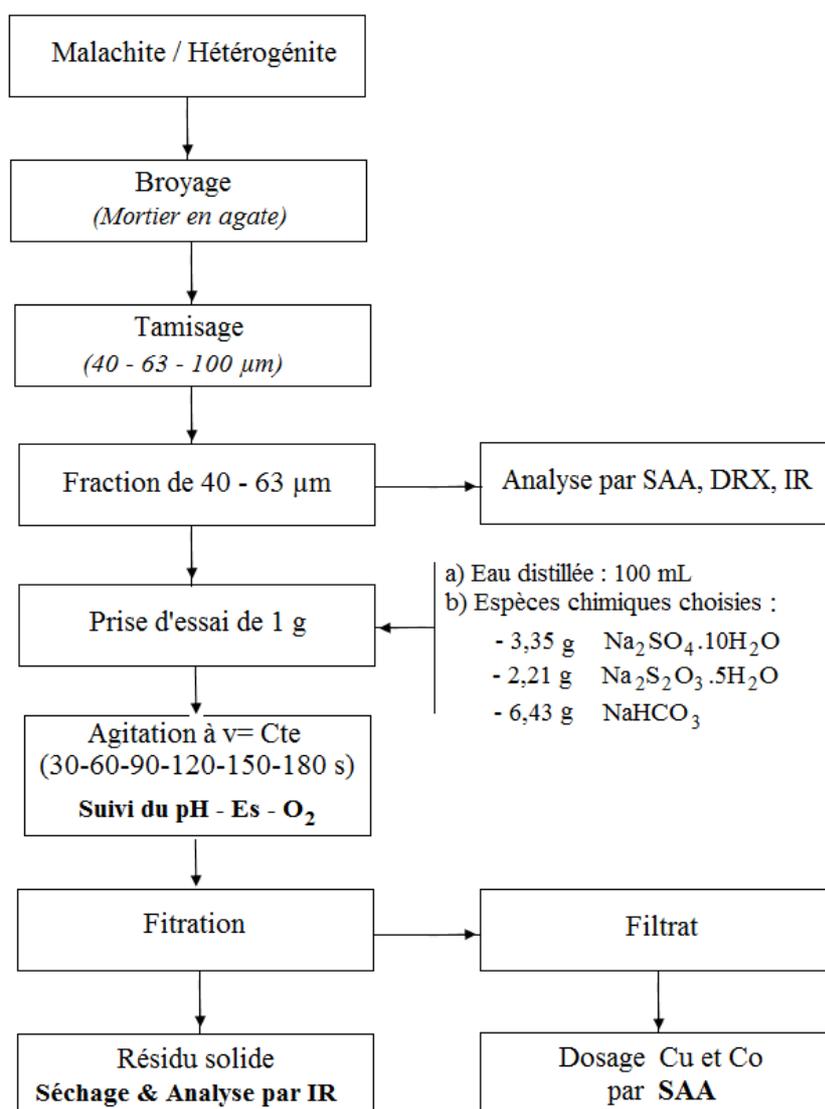


Figure 3. 39 - Tests de dissolution de la malachite et de l'hétérogénite

2°. Tests de conditionnement de la malachite

Cette série d'essais d'analyse du comportement n'a été faite qu'avec la malachite étant donné sa grande pureté par rapport l'hétérogénite. 1 g de malachite (40-63 μm) a donc été conditionné pendant 3 minutes avec l'eau résiduaire du NCK ou l'eau distillée contenant 10.000 mg/L d'ions sulfate, thiosulfate et bicarbonate selon les cas avant la sulfuration avec le NaSH (2 mL à 0,05%) et l'agitation avec le KAX (1 mL à 0,025%). Pendant ces tests de conditionnement (figure 3.40), l'évolution des potentiels Es, Eh, le pH et de l'oxygène dissout a été suivie en fonction du temps à l'aide des sondes connectées à l'analyseur électrochimique CONSORT C933 piloté par le logiciel d'acquisition des données installé sur un *Éee* PC ASUS 1015PM. Ces données ont été traitées sous format Excel afin de suivre les processus de sulfuration de la malachite et sa mise en réaction avec le collecteur.

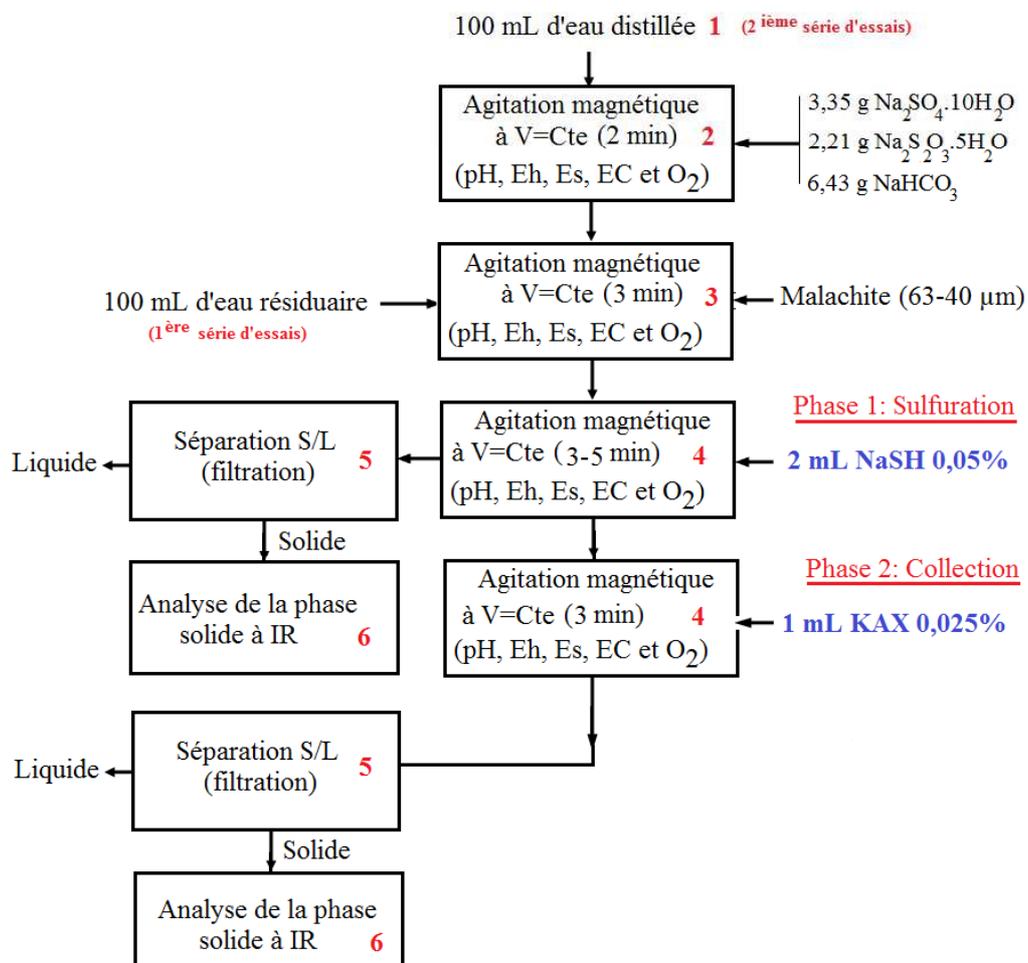
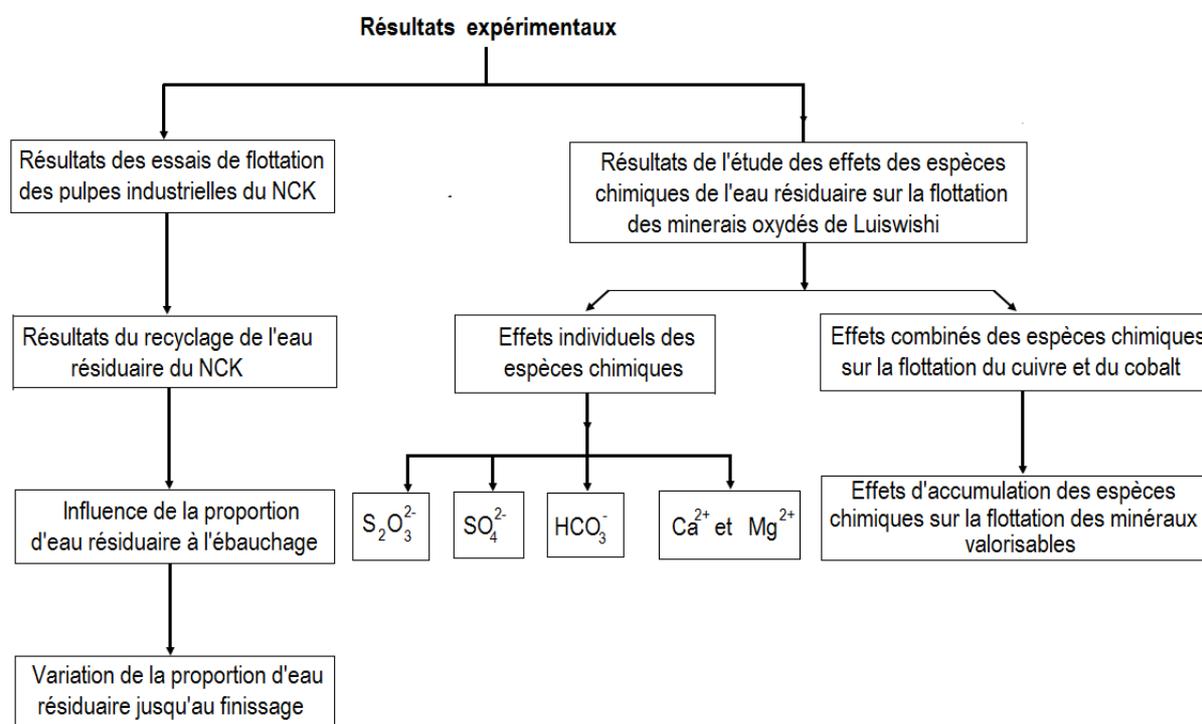


Figure 3. 40 – Schéma des tests de conditionnement de la malachite

CHAPITRE 4 : PRESENTATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats des essais de flottation des pulpes industrielles du NCK, de l'étude du recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais du gisement de Luiswishi et des effets de ses espèces chimiques sur la flottation des minéraux valorisables. La présentation des résultats expérimentaux est structurée comme suit :



4.2. Résultats des essais de flottation des pulpes industrielles du NCK

La flottation des pulpes prélevées au niveau de la bêche d'alimentation (P₂) de la section de pré-flottation du NCK (figure 3.19) a donné les résultats repris dans le tableau 4.1.

Tableau 4. 1- Résultats de la flottation standard des minerais de Luiswishi au NCK

	Étape	Poids (g)	Teneur (%)		Poids (g)		Récupération (%)	
			Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
Essai 1	CF₃	58,0	30,15	9,44	17,49	5,48	52,71	61,01
	CTR+	36,0	14,52	2,58	5,23	0,93	15,76	10,35
	CF ₂	94,0	24,16	6,81	22,71	6,40	68,46	71,36
	CTR-	56,0	3,21	0,53	1,80	0,30	5,42	3,31
	CF ₁	150,0	16,34	4,47	24,51	6,70	73,88	74,67
	CT ₁	170,0	1,55	0,39	2,64	0,66	7,94	7,39
	CE	320,0	8,48	2,30	27,15	7,36	81,82	82,06
	<i>Talc</i>	22,0	2,67	0,79	0,59	0,17	1,77	1,94
	R	756,0	0,72	0,19	5,44	1,44	16,41	16,01
	Talc+R	778,0	0,78	0,21	6,03	1,61	18,18	17,94
	Alim.	1098,0	3,02	0,82	33,18	8,97	100,0	100,0
Essai 2	CF₃	65,0	29,82	9,02	19,38	5,86	55,90	63,54
	CTR+	27,0	14,71	2,52	3,97	0,68	11,45	7,37
	CF ₂	92,0	25,39	7,11	23,35	6,54	67,35	70,92
	CTR-	60,0	3,56	0,60	2,14	0,36	6,16	3,90
	CF ₁	152,0	16,77	4,54	25,49	6,90	73,51	74,82
	CT ₁	184,0	1,72	0,43	3,16	0,79	9,13	8,57
	CE	336,0	8,53	2,29	28,66	7,69	82,64	83,39
	<i>Talc</i>	24,0	2,71	0,79	0,65	0,19	1,88	2,05
	R	746,0	0,72	0,18	5,37	1,34	15,49	14,55
	Talc+R	770,0	0,78	0,20	6,02	1,53	17,36	16,61
	Alim.	1106,0	3,14	0,83	34,68	9,23	100,0	100,0

Partant d'un minerai contenant en moyenne 3% Cu et 0,8% Co, la simulation du procédé au niveau du laboratoire a donné un concentré d'ébauchage (CE) titrant en moyenne 8,5% Cu et 2,3% Co avec des rendements de récupération de l'ordre de 82% pour les deux métaux valorisables. Un concentré final (CF₃) de cuivre et de cobalt à des teneurs moyennes voisines des teneurs industrielles (25 – 30% Cu et 7 – 8% Co) a été obtenu. Des rendements de récupération moyens des métaux valorisables de 54 et 62% ont été atteints. Ces résultats ont été utilisés comme référence pour les résultats de l'étude du recyclage de l'eau résiduaire. L'optimum des performances métallurgiques observé pendant la simulation au laboratoire du procédé utilisé au NCK a été reproduit en flottant les minerais de Luiswishi avec l'eau déminéralisée et les réactifs de pureté analytique fournis par VWR Prolabo (Tableau 4.2 et figure 4.1).

Tableau 4. 2-Test de validation de la flottation standard des minerais de Luiswishi

Étape	Poids (g)	Teneur (%)		Poids (g)		Récupération (%)	
		Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
CF₃	123,1	30,40	8,20	37,42	10,09	59,47	63,24
CTR+	13,4	11,40	2,40	1,53	0,32	2,43	2,01
CF ₂	136,5	28,53	7,63	38,95	10,42	61,90	65,26
CTR-	57,7	7,60	1,00	4,39	0,58	6,97	3,62
CF ₁	194,2	22,31	5,66	43,34	10,99	68,87	68,87
CT ₁	192,5	2,90	0,55	5,58	1,06	8,87	6,63
CE	386,7	12,65	3,12	48,92	12,05	77,74	75,51
Talc	49,3	3,35	0,95	1,65	0,47	2,62	2,93
R	1564,0	0,79	0,22	12,36	3,44	19,64	21,56
Talc+R	1613,3	0,87	0,24	14,01	3,91	22,26	24,49
Alim.	2000,0	3,15	0,80	62,92	15,96	100,0	100,0

Ce test de validation des performances métallurgiques du procédé de flottation étudié a été réalisé au laboratoire de Génie Minéral (GM) du Département d'ArGEnCo de la Faculté des Sciences Appliquées de l'Université de Liège. Il a fourni un concentré ébauché (CE) titrant 12,65% Cu et 3,12% Co avec des rendements de récupération respectifs de l'ordre de 78 et 76%. Un concentré final (CF₃) renfermant 30,4% Cu et 8,2% Co avec des rendements de récupération d'environ 60 et 63% a été obtenu à cet effet.

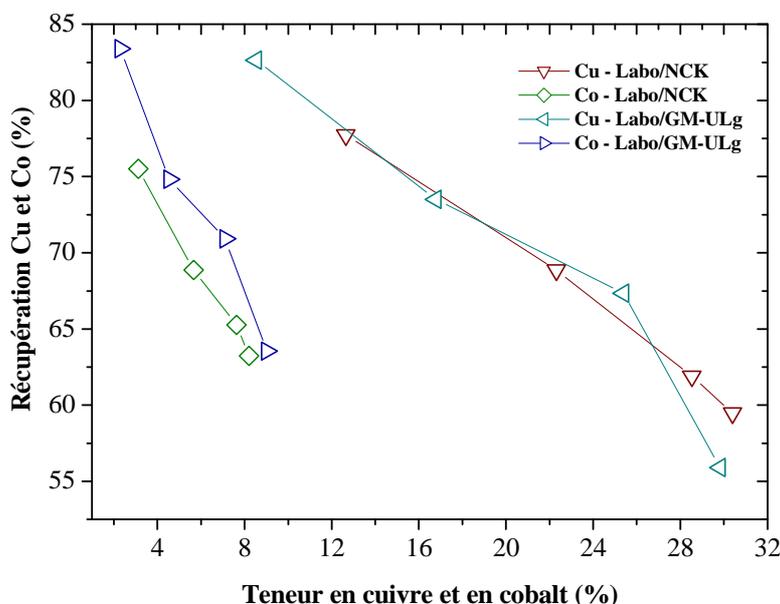


Figure 4. 1-Sélectivité du cuivre et du cobalt pendant les tests de simulation du procédé de flottation utilisé au NCK

Les petites différences observées sur la figure 4.1, du point de vue la récupération du cuivre et du cobalt et de leurs teneurs dans le concentré final, sont dues à la flottation standard des minerais de Luiswishi en utilisant dans l'un des tests l'eau d'alimentation du NCK et les réactifs de qualité industrielle (Labo/NCK) et dans l'autre, l'eau déminéralisée avec les réactifs de pureté analytique (Labo/GM). Cependant, d'un point de vue métallurgique, les résultats obtenus concordent parfaitement.

4.3. Présentation des résultats du recyclage de l'eau résiduaire du NCK

Des essais de recyclage ont été réalisés en variant la proportion de l'eau résiduaire introduite dans l'alimentation de la flottation des minerais de Luiswishi. L'objectif de ces essais était de voir si le recyclage est avantageux et de déterminer la proportion optimale d'eau résiduaire recyclable en ayant comme critère la récupération d'au moins 80% du cobalt dans un concentré d'ébauchage avec une teneur minimale de 2% et de 60% au finissage avec une teneur minimale de 7%. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 4.2 à 4.5.

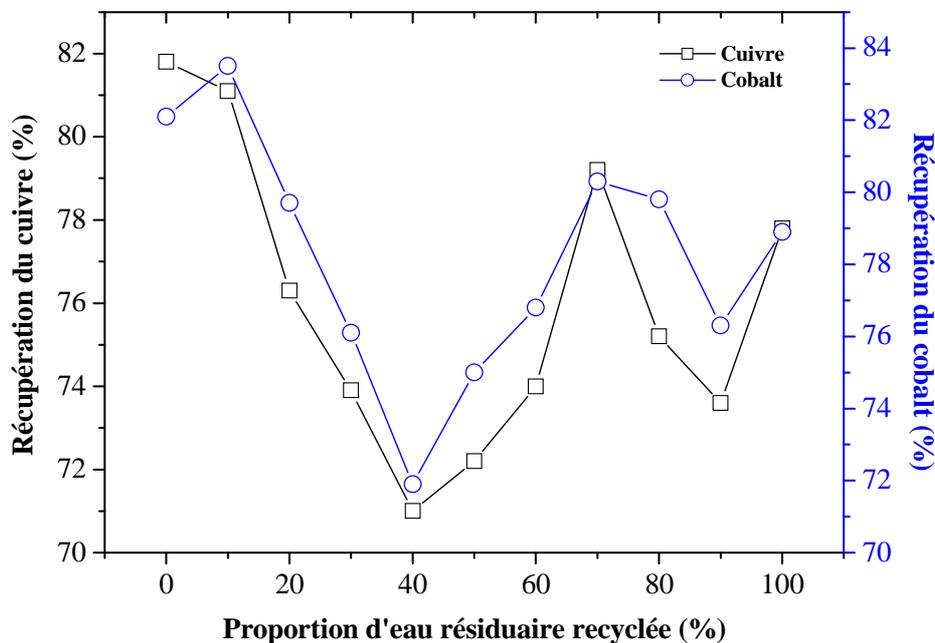


Figure 4. 2-Récupérations du cobalt et du cuivre à l'ébauchage en fonction de la quantité d'eau recyclée

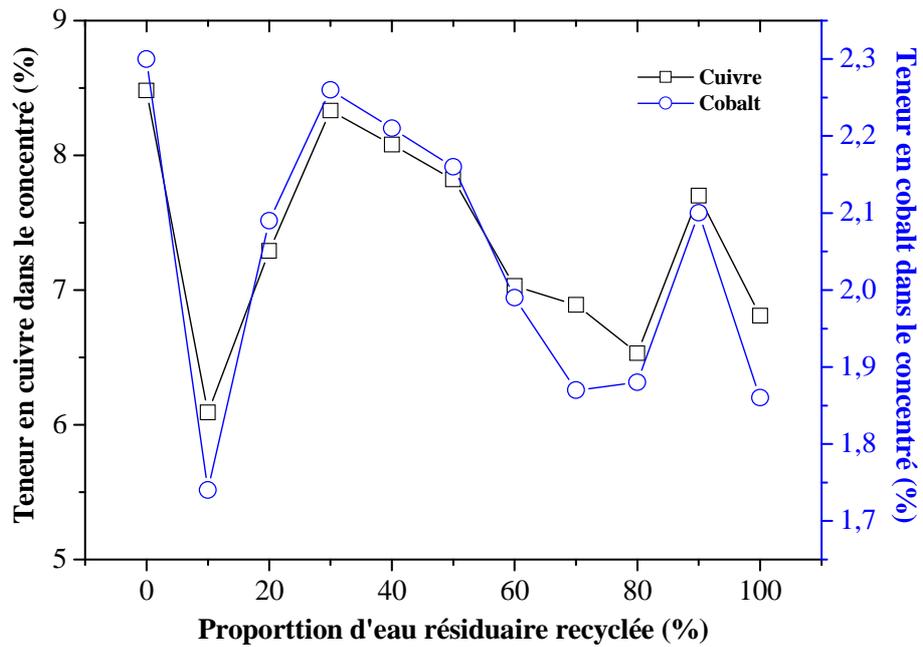


Figure 4. 3-Teneurs en cobalt et en cobalt dans le concentré ébauché en fonction de la quantité d'eau recyclée

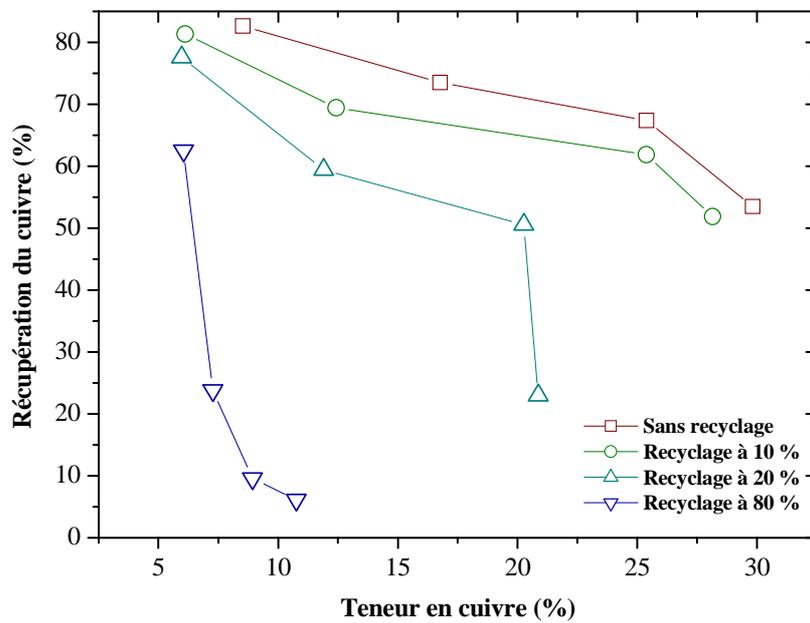


Figure 4. 4-Influence de la proportion d'eau recyclée sur la sélectivité de la flottation du cuivre dans les essais avec finissage

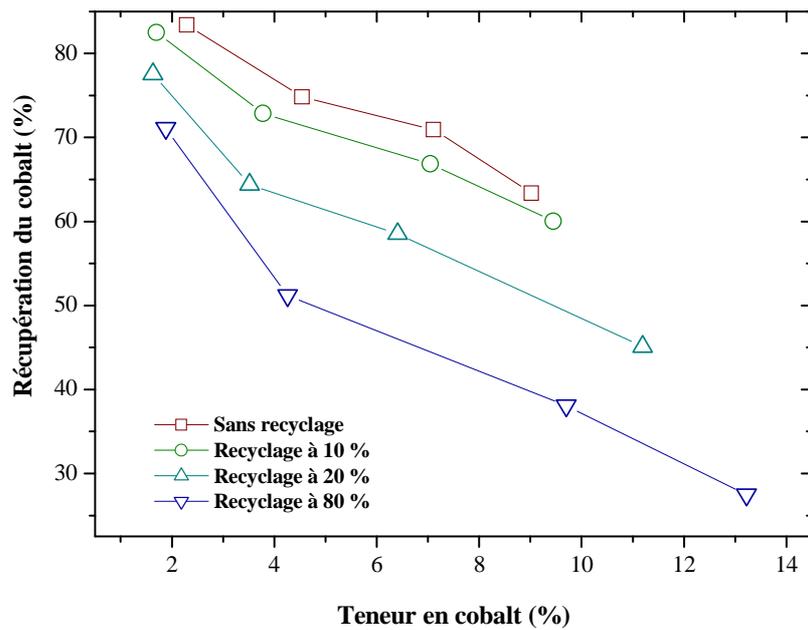


Figure 4. 5- Influence de la proportion d'eau recyclée sur la sélectivité de la flottation du cobalt dans les essais avec finissage

4.4. Interprétation des résultats des essais de recyclage de l'eau résiduaire

4.4.1. Influence de la proportion d'eau résiduaire sur la flottation des minerais limitée à l'ébauchage

Les plus grandes récupérations du cuivre (81%) et du cobalt (84%) ont été obtenues en recyclant 10% de l'eau résiduaire à l'alimentation (figure 4.2). Le concentré ébauché obtenu titre 1,7% Co et 6% Cu (figure 4.3). Les plus faibles récupérations du cuivre (71%) et du cobalt (72%) ont été atteintes avec une alimentation contenant 40% d'eau résiduaire. Le concentré ébauché obtenu titre environ 8% Cu et 2,2% Co. Conformément au critère des performances adopté, la proportion optimale de l'eau recyclable à l'ébauchage est celle de 20% du fait qu'elle permet de récupérer près de 80% du cobalt dans un concentré ébauché titrant 2%. Si l'on privilégie uniquement la teneur du cobalt dans le concentré ébauché, le recyclage de l'eau peut-être réalisé jusqu'à 40%. Cependant, la récupération du cuivre et du cobalt baisse d'environ 10% avec l'augmentation de la proportion d'eau recyclée dans l'alimentation. Ceci peut s'expliquer en représentant les récupérations du cuivre et du

cobalt en fonction du rapport $\frac{[Cl^-] + 2[SO_4^{2-}]}{TAC}$ ou de l'indice de corrosivité de LARSON de l'eau (figures 4.6 et 4.7). On remarque nettement sur ces figures que les récupérations des métaux valorisables diminuent avec le caractère corrosif de l'eau de la pulpe.

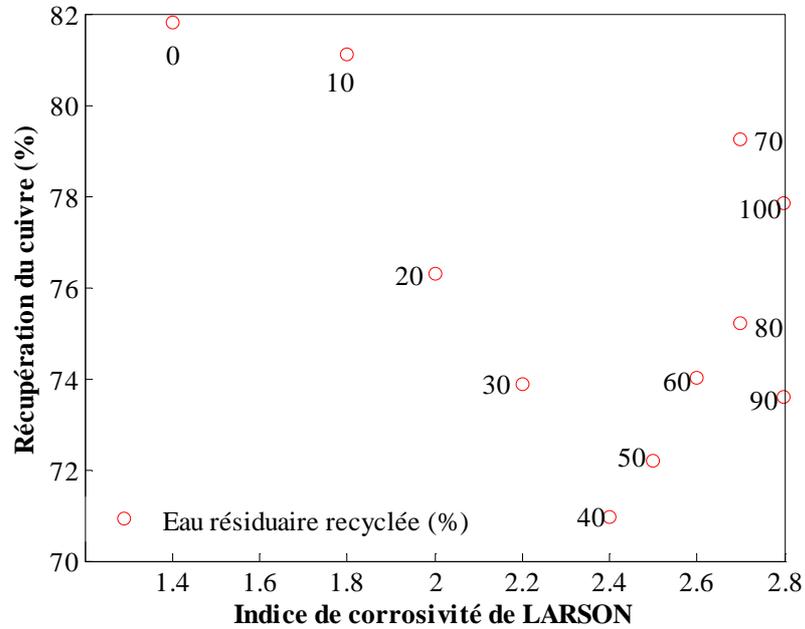


Figure 4. 6-Récupération du cuivre en fonction du caractère corrosif de l'eau d'alimentation

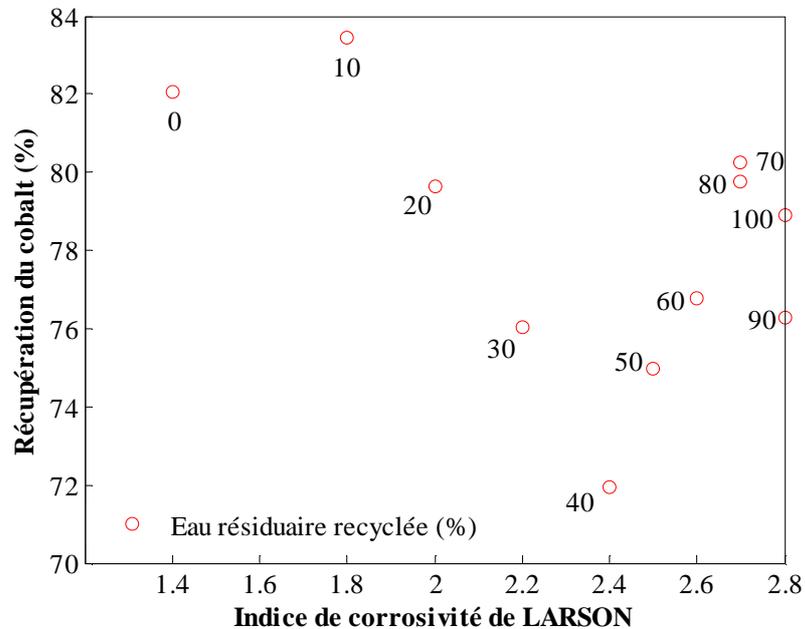


Figure 4. 7-Récupération du cobalt en fonction du caractère corrosif de l'eau d'alimentation

Cette corrosivité de l'eau est due à l'augmentation de ses concentrations en ions chlorure et sulfate avec la proportion d'eau recyclée (tableau 3.5). Au delà de 40%, il n'y a donc pas de corrélation entre la proportion d'eau recyclée et la récupération du cuivre et du cobalt. La baisse de la récupération du cuivre et du cobalt est également due à l'augmentation de la concentration des ions HCO_3^- dans l'eau d'alimentation qui devient incrustante (figure 3.17), c'est-à-dire qu'elle favorise la précipitation des carbonates en pulpe. Ces carbonates pourraient s'adsorber sur les minéraux valorisables déjà activés par sulfuration et gêner leur flottation en augmentant leur hydrophilie (Slatter, 2009). De ce qui précède, on déduit que les performances de la flottation des minerais de Luiswishi sont fixées par la qualité de l'eau d'alimentation laquelle, change avec la proportion de l'eau résiduaire recyclée.

4.4.2. Variation de la proportion d'eau résiduaire sur la flottation des minerais poussée jusqu'au finissage

Il ressort des résultats présentés sur les figures 4.4 et 4.5 que la flottation du cuivre devient de plus en plus perturbée lorsque la proportion d'eau recyclée est grande. Cela n'est pas le cas de la flottation du cobalt. Vu que la sélectivité du cuivre est plus détériorée que celle du cobalt, on peut conclure que la flottabilité de l'hétérogénite est moins perturbée par l'accumulation des espèces chimiques de l'eau recyclée dans la pulpe. La présence remarquée des pics des minéraux de la gangue (hématite, goethite, chlorites, talc et mica) sur les diffractogrammes des concentrés de finissage analysés par DRX (figure 4.8) et l'augmentation de leurs intensités avec l'eau recyclée comparativement à la diminution que connaissent celles des pics de la malachite, par exemple pour $2\theta \approx 19$, le confirment.

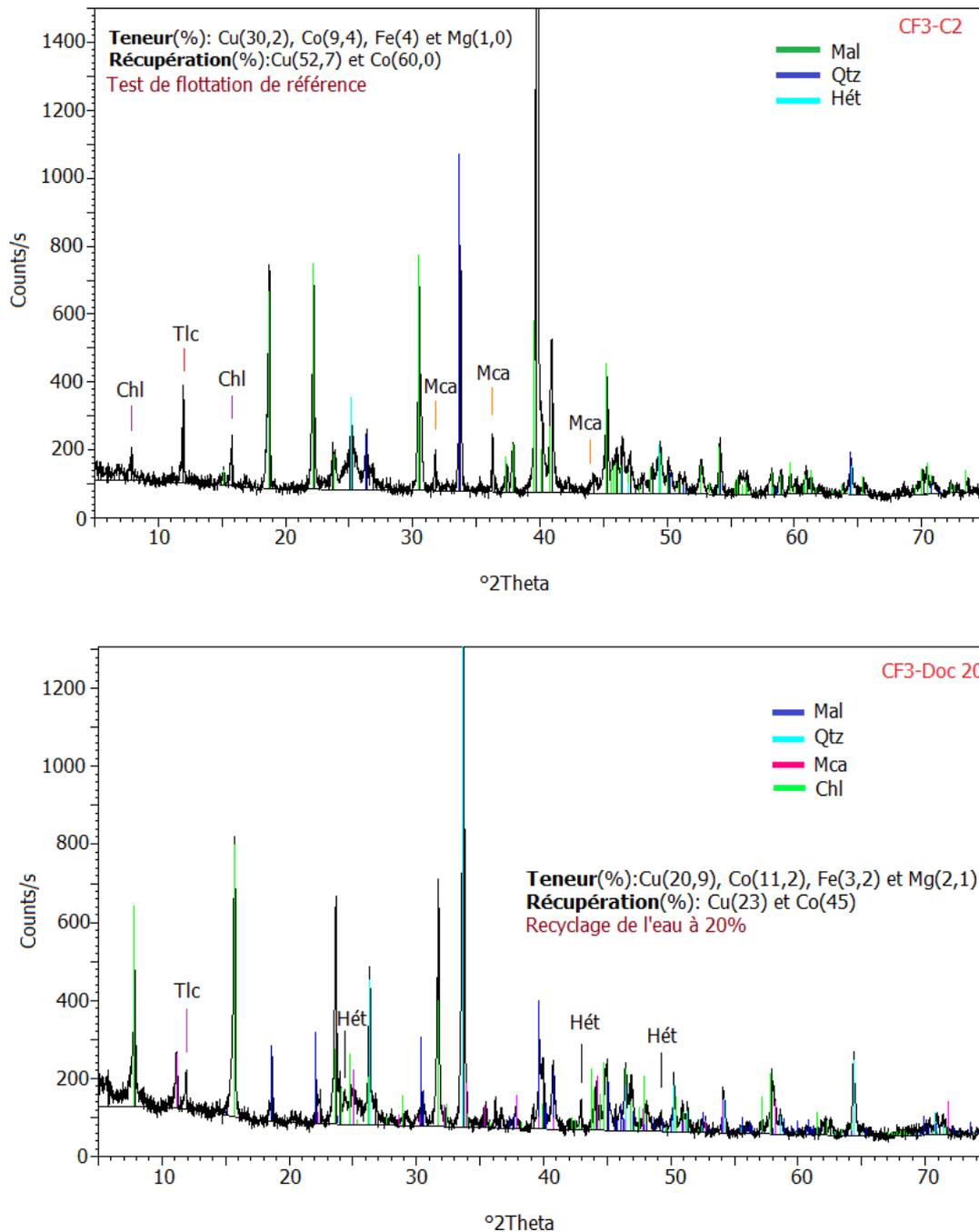


Figure 4. 8- Minéraux dans les concentrés de finissage de la flottation des minerais oxydés de Luiswishi

De plus, à toutes les étapes de la flottation des minerais, la récupération du cuivre et sa teneur dans le concentré se détériorent d'avantage (88% et 64%) lorsque la proportion de l'eau recyclée augmente dans l'alimentation (figure 4.9). Il n'en est pas ainsi pour le cobalt. En effet, plus du tiers (37,5%) du cuivre présent dans l'alimentation se retrouve dans le rejet final et la proportion entraînée dans le concentré de talc, éliminé à la pré-flottation, a doublé.

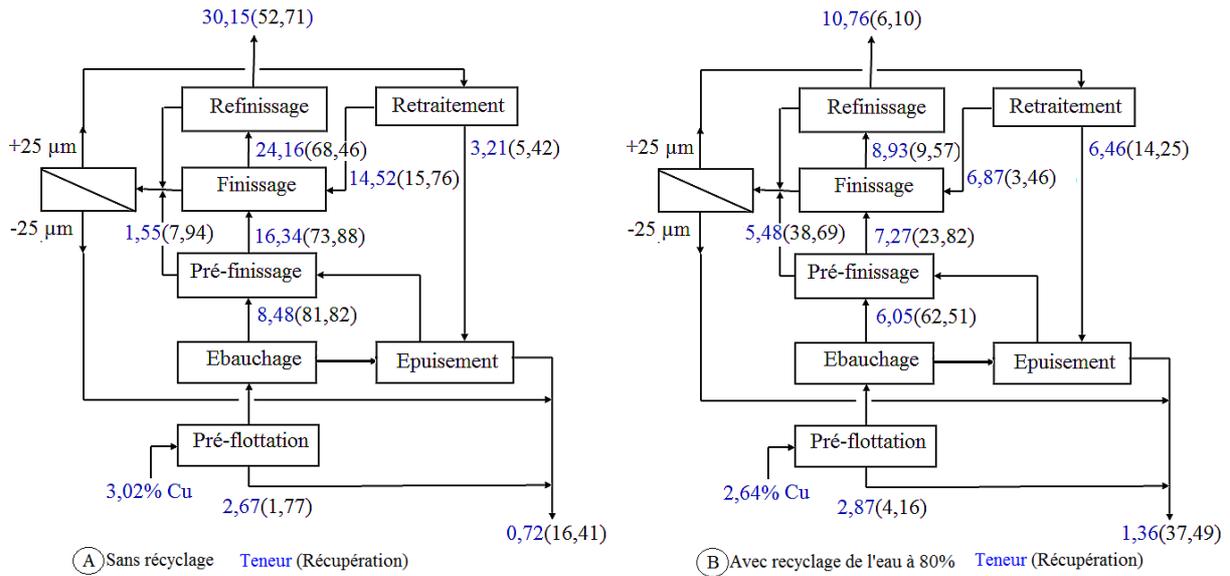


Figure 4. 9- Influence du recyclage de l'eau sur la teneur et la récupération du cuivre

Concernant le cobalt, sa récupération dans le concentré final a diminué de 54% pendant que sa teneur a augmenté de 40% (figure 4.10). Bien que la rétention du cobalt dans le circuit de flottation des minerais ait été observée, sa teneur s'est par contre améliorée sensiblement tout le long du circuit de finissage. Cependant, la proportion du cobalt entraîné dans le talc a également doublé et celle retenue dans le rejet final a augmenté de 61%.

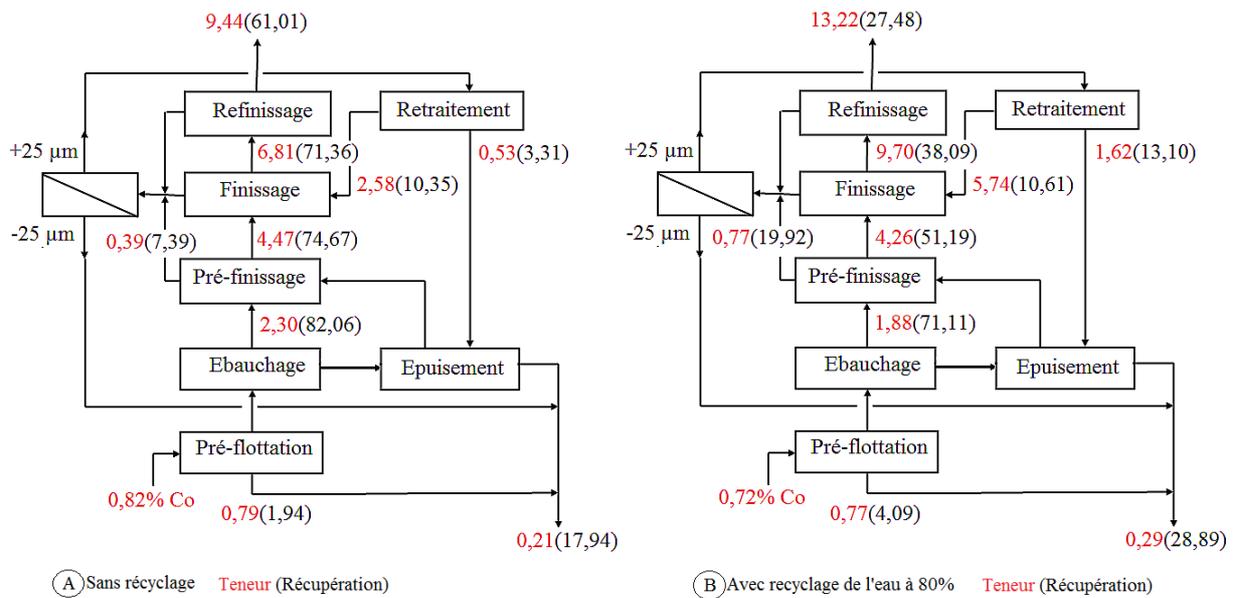


Figure 4. 10- Influence du recyclage de l'eau sur la teneur et la récupération du cobalt

Pendant l'ébauchage, il est donc possible de recycler l'eau résiduaire dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi jusqu'à une proportion de 20%. Au finissage, il faut recycler une proportion d'eau résiduaire de 10% étant donné la détérioration des performances du procédé observée avec une proportion de 20%. Ce qui signifie que la flottation des minerais est plus perturbée à l'étape du finissage qu'à celui d'ébauchage par espèces chimiques de l'eau recyclée (Slatter et al.2009). Une proportion de 10% de l'eau résiduaire est donc optimale du fait qu'elle fournit un concentré de finissage avec des teneurs (28% Cu et 9,5% Co) et des récupérations en métaux valorisables (52% Cu et 63% Co) comparables à celles d'une flottation des minerais sans recyclage de l'eau.

4.5. Résultats de l'étude des effets des espèces chimiques de l'eau recyclée sur la flottation des minerais oxydés de Luiswishi

L'objectif de cette étude étant de déterminer l'origine de la baisse des performances du procédé de flottation pendant le recyclage de l'eau, les minerais de Luiswishi ont donc été flottés avec l'eau déminéralisée contenant, à des concentrations variables, les espèces chimiques observées dans l'eau résiduaire du NCK. Un test de flottation des minerais avec l'eau déminéralisée a été utilisé comme référence. Les résultats de l'étude des effets des espèces chimiques de l'eau recyclée sur la flottabilité des minéraux valorisables sont présentés dans les figures 4.11 à 4.14.

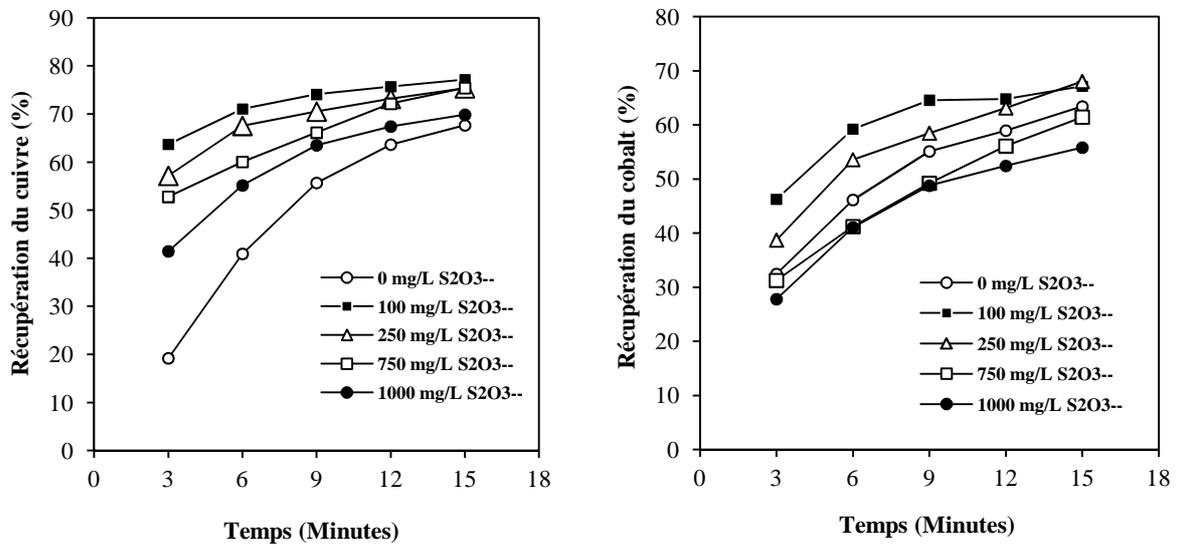


Figure 4. 11- Effets de l'ion thiosulfate sur la récupération du cuivre et du cobalt

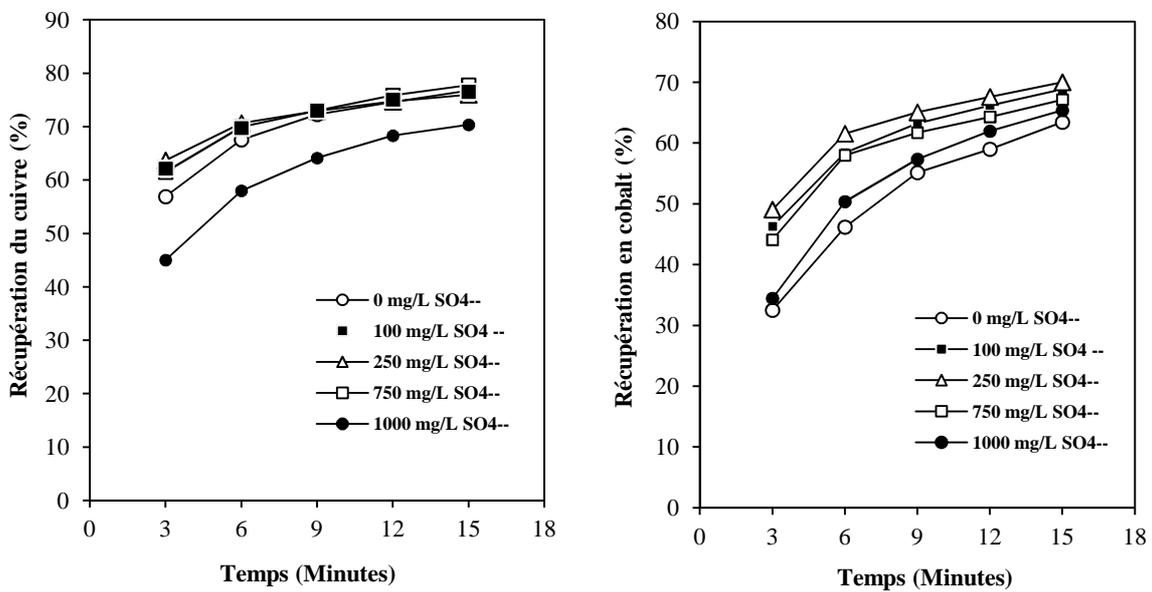


Figure 4. 12 - Effets de l'ion sulfate sur la récupération du cuivre et du cobalt

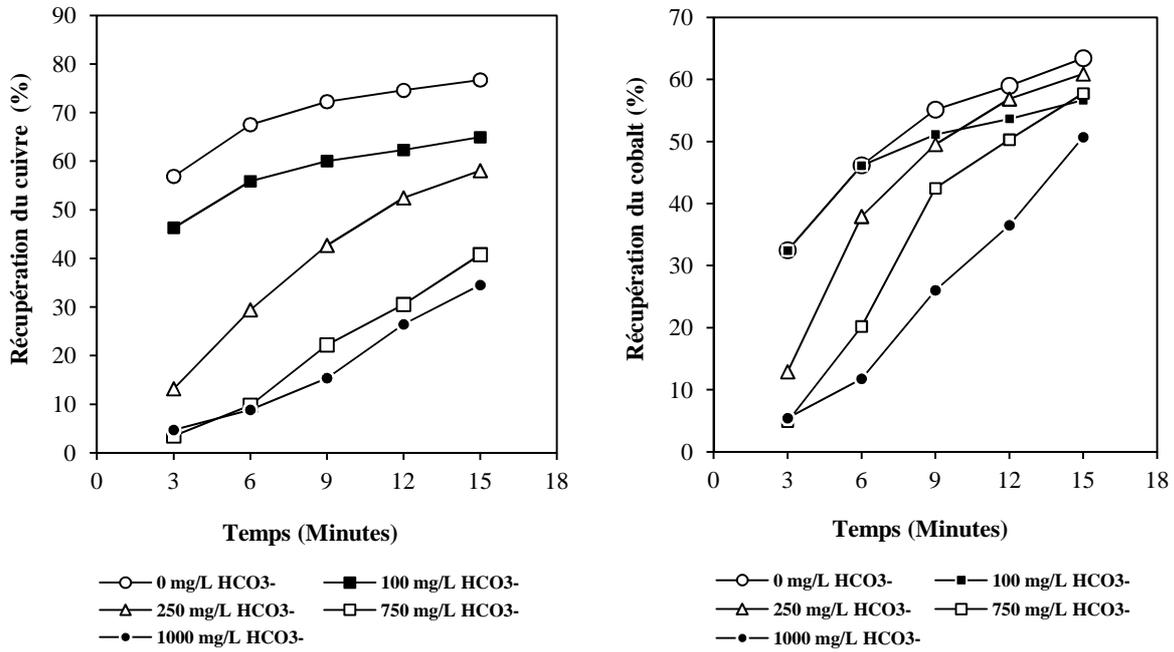


Figure 4. 13- Effets de l'ion bicarbonate sur la récupération du cuivre et du cobalt

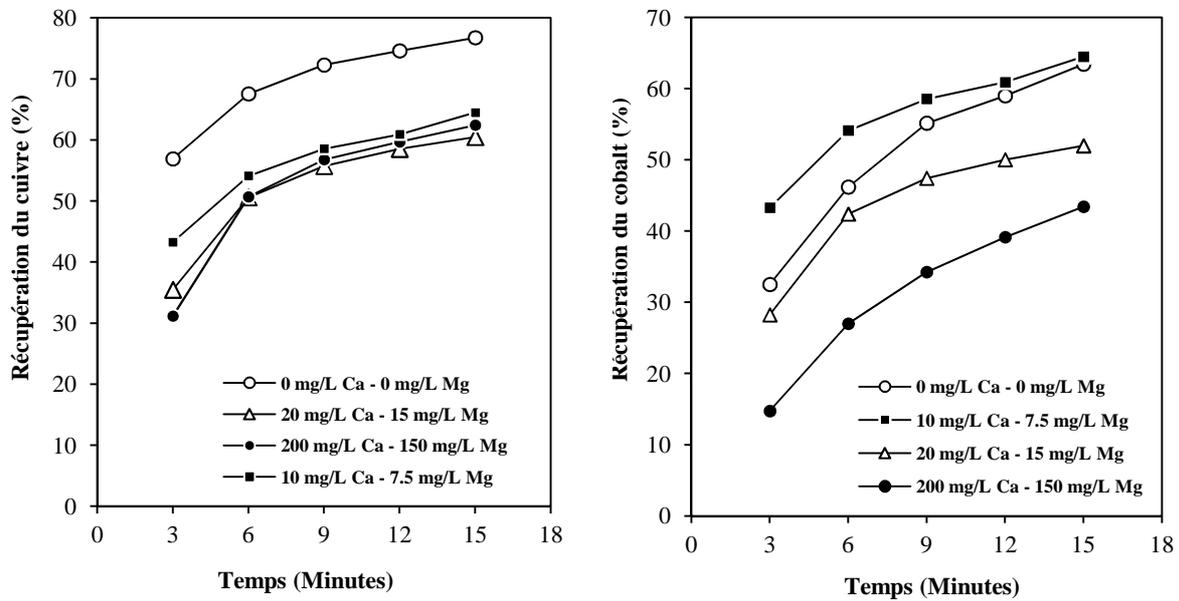


Figure 4. 14- Effets des ions calcium et magnésium sur la récupération du cuivre et du cobalt

4.6. Interprétation des résultats sur les effets des espèces chimiques de l'eau résiduaire du NCK sur la flottation des minerais de Luiswishi

4.6.1. Effets de l'ion thiosulfate sur la flottation des minerais de Luiswishi

Il ressort de l'analyse des résultats repris à la figure 4.11 que la présence de l'ion thiosulfate dans la pulpe favorise la récupération des minéraux valorisables. Pour le cuivre, la récupération s'est améliorée quelle que soit la dose utilisée. Dans le cas du cobalt, sa récupération est bonne pour les doses allant de 100 à 250 mg/L. Les meilleures récupérations du cuivre et du cobalt ont été observées à la plus faible dose utilisée de 100 mg/L. En comparant les résultats obtenus à 100 et 1000 mg/L d'ions $S_2O_3^{2-}$, on peut observer que l'augmentation de la dose de l'ion thiosulfate a un effet limitant sur la récupération des minéraux valorisables. Cette observation a été confirmée par l'analyse minéralogique (par microscopie optique et DRX) des concentrés de tête (3 minutes) obtenus avec des pulpes contenant 100 et 1000 mg/L d'ions $S_2O_3^{2-}$. En effet, la comparaison de deux lames minces reprises sur les figures 4.16 et 4.17 montre qu'il y a plus des minéraux valorisables dans le concentré obtenu avec 100 mg/L de l'ion $S_2O_3^{2-}$. Sur le diffractogramme du premier concentré, on observe des pics plus intenses de la malachite. Les intensités de ces mêmes pics sont réduites sur le diffractogramme du deuxième concentré lequel, renferme plus de minéraux de la gangue. De ce qui précède, on conclut que l'ion thiosulfate a un effet activant sur les minéraux valorisables et cet effet est plus prononcé pour la malachite que pour l'hétérogénite. L'ion thiosulfate étant un réducteur, son effet activant sur le cuivre pourrait s'expliquer par la formation de la covelline (Zhang, 2004) et de la chalcosine sur les grains de malachite. La formation de Cu_2S favorise l'adsorption des xanthates (Davidson, 2009). Quant à l'effet activant de l'ion thiosulfate sur le cobalt, il peut s'expliquer par la réduction du cobalt III de l'hétérogénite en cobalt II laquelle, améliorerait sa solubilité nécessaire pour la sulfuration. La limitation de la récupération du cuivre et du cobalt observée à des fortes doses de l'ion thiosulfate peut s'expliquer par la surconsommation de l'oxygène dissout nécessaire à la collection des minéraux valorisables (Bulatovic, 2007 ; Drzymala, 2007 ; Matveeva et Gromova, 2006). En effet, l'ion thiosulfate étant une entité chimique instable, il se convertit en ions polythionate et en sulfate par oxydation dans l'air injecté dans la pulpe et par réduction des ions cuivre et cobalt libérés par les minéraux valorisables.

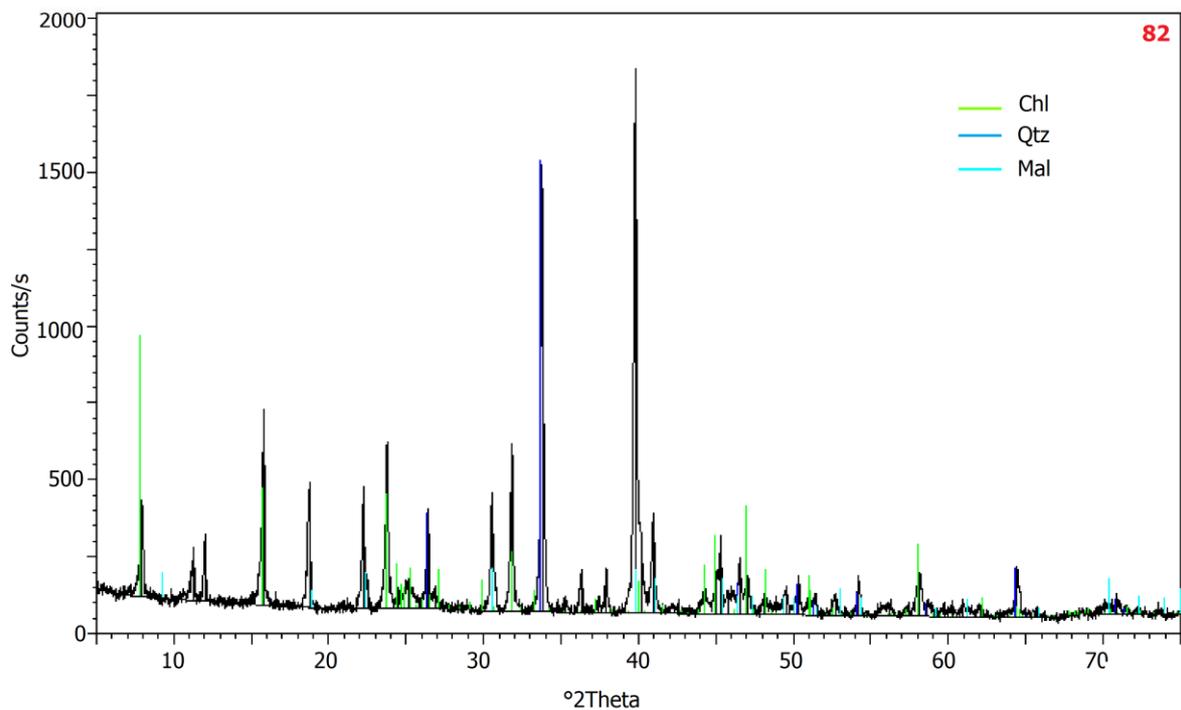
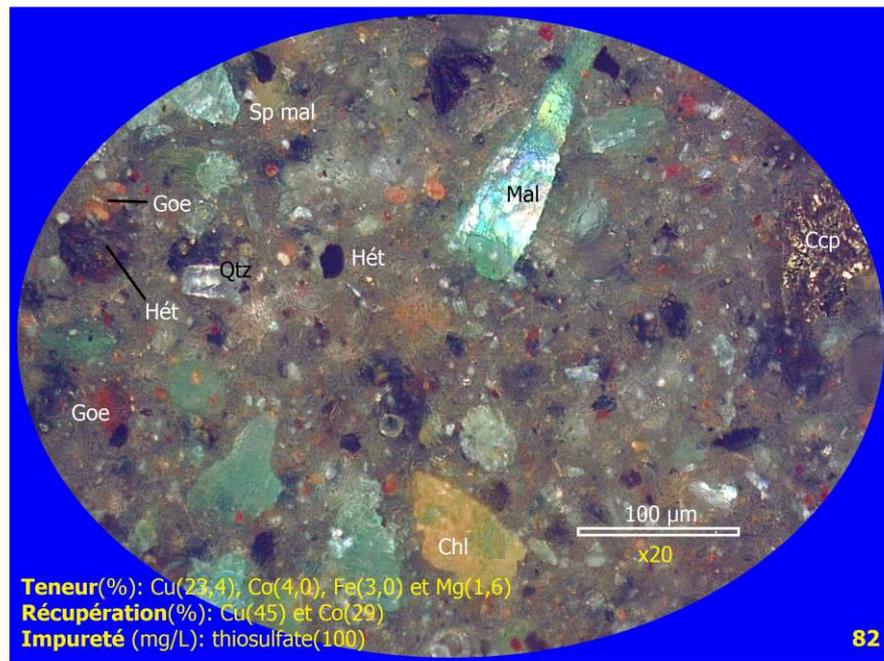


Figure 4. 15 – Lame mince et diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 100 mg/L de $S_2O_3^{2-}$

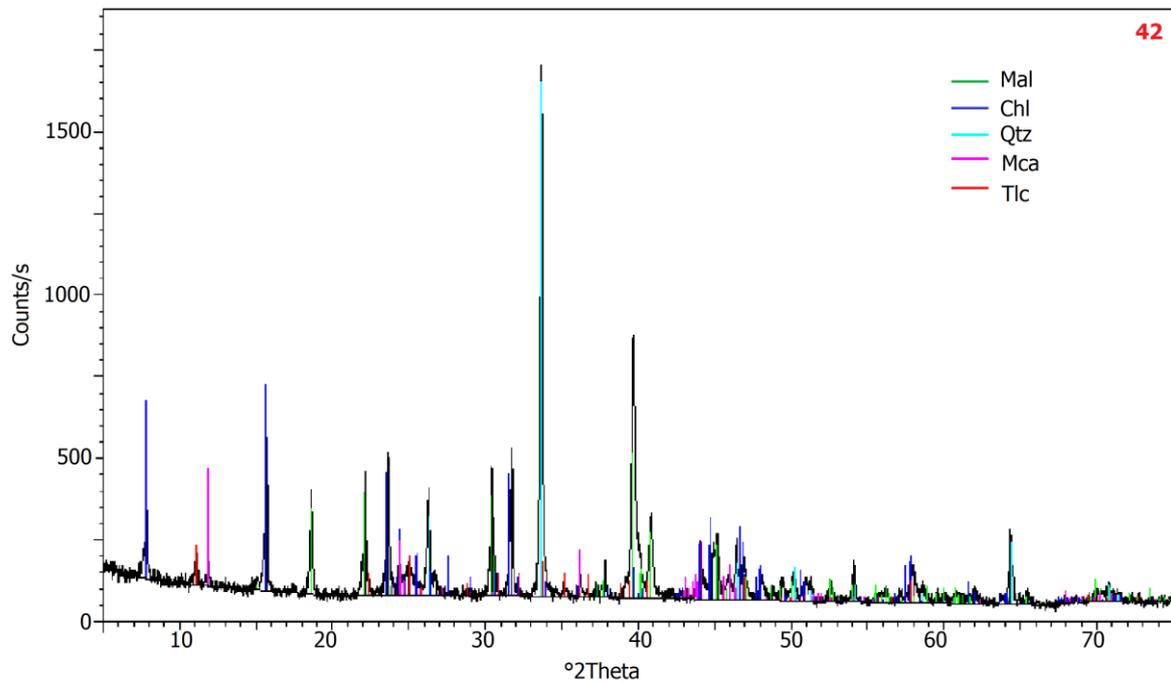
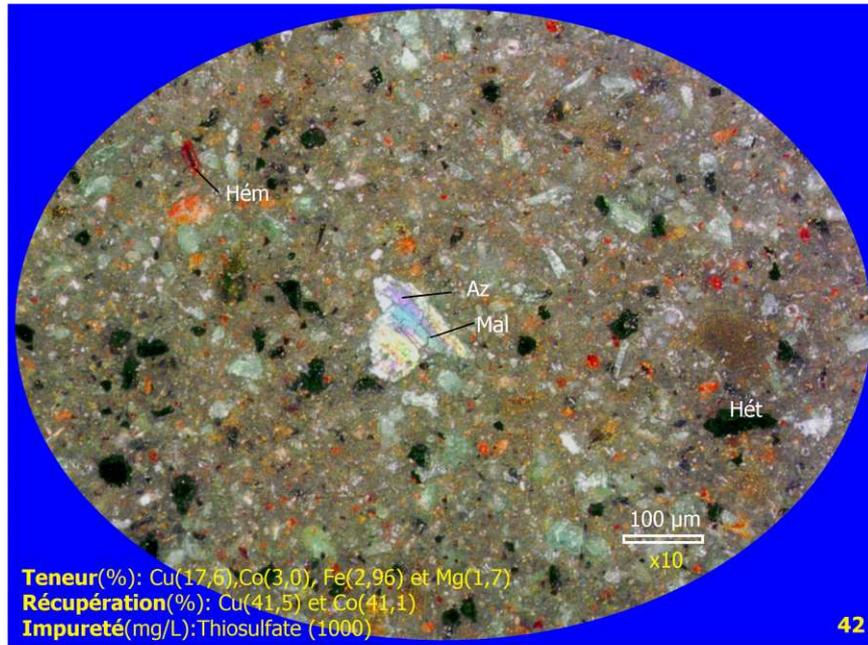


Figure 4. 16 –Lame mince et diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 1000 mg/L de $S_2O_3^{2-}$

4.6.2. Effets de l'ion sulfate sur la flottation des minerais de Luiswishi

Les résultats repris à la figure 4.12 montrent que l'ion sulfate n'a pas d'influence néfaste sur la flottation des minerais de Luiswishi lorsque sa concentration est maintenue en dessous de 1000 mg/L. A des concentrations de 100 à 250 mg/L, il n'a pratiquement pas d'effets sur la récupération du cuivre et du cobalt. Cette observation a été confirmée par l'analyse minéralogique (par microscopie optique et DRX) des concentrés de tête (3 minutes) obtenus avec des pulpes contenant 100 et 1000 mg/L d'ions SO_4^{2-} (figures 4.17 et 4.18). En effet, la lame mince du concentré obtenu avec une pulpe à 100 mg/L d'ions SO_4^{2-} contient plus de grains des minéraux valorisables (malachite et hétérogénite) que celle du concentré obtenu avec une pulpe à 1000 mg/L d'ions SO_4^{2-} . Sur les diffractogrammes des concentrés à l'étude, on note une augmentation des intensités de pics des minéraux de la gangue lorsqu'on la concentration de l'ion SO_4^{2-} passe de 100 à 1000 mg/L. De ce qui précède, on retiendra que la présence de l'ion sulfate dans la pulpe, à des concentrations inférieures à 1000 mg/L, ne gêne pas la flottation du cuivre et du cobalt. La meilleure récupération du cuivre et du cobalt observée à des doses inférieures à 1000 mg/L proviendrait de son action régulatrice sur l'alcalinité et le potentiel redox de la pulpe (Barskii et al. 1986 ; Bulatovic, 2007). Par contre, la baisse de la récupération du cuivre et du cobalt notée à des concentrations élevées de l'ion sulfate dans la pulpe serait due à l'exacerbation de la dissolution des minéraux valorisables et son impact négatif sur la consommation des réactifs de flottation (Bessière et al. 1991).

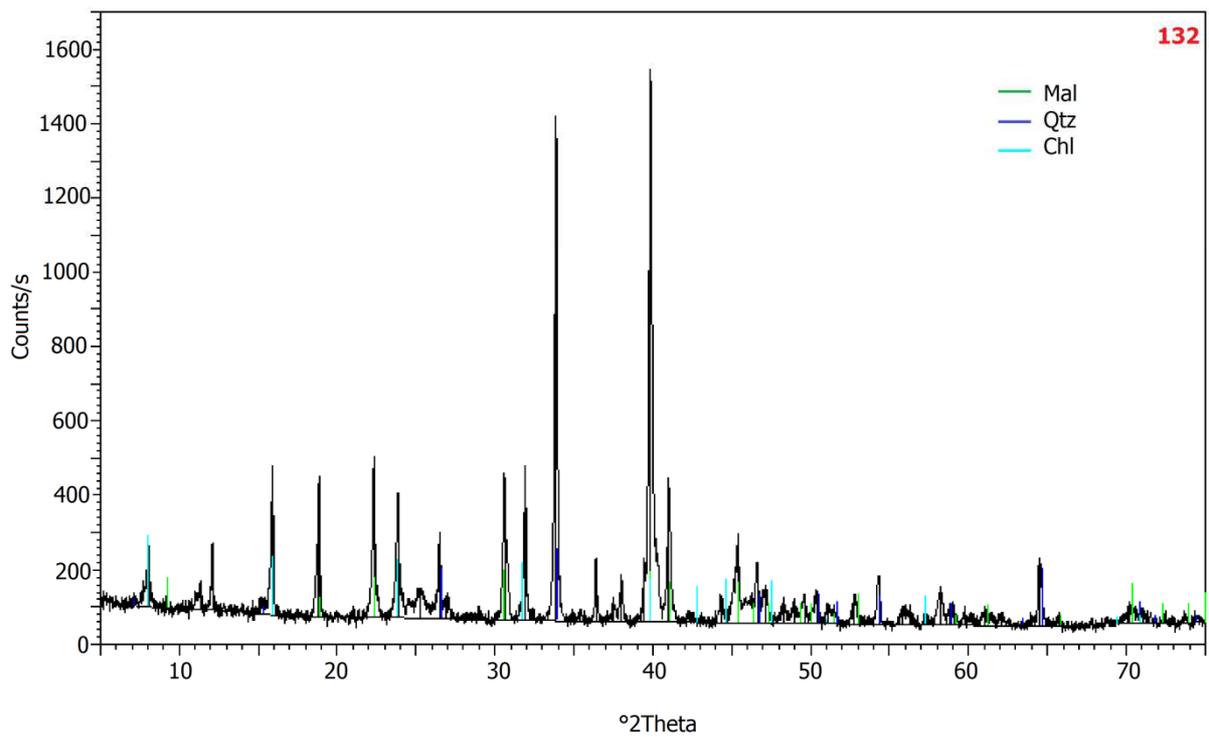
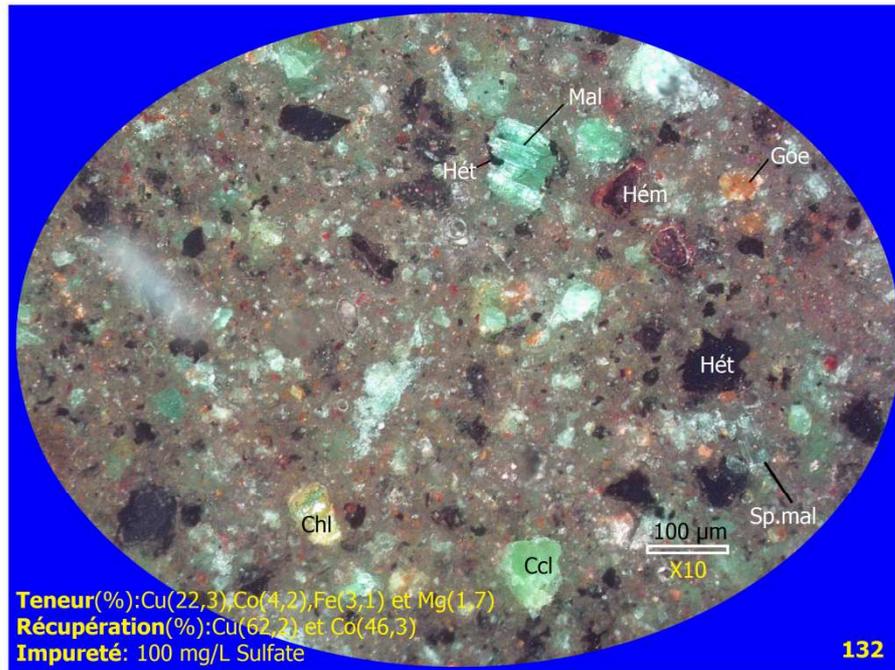


Figure 4. 17 – Lame mince et diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 100 mg/L de SO_4^{2-}

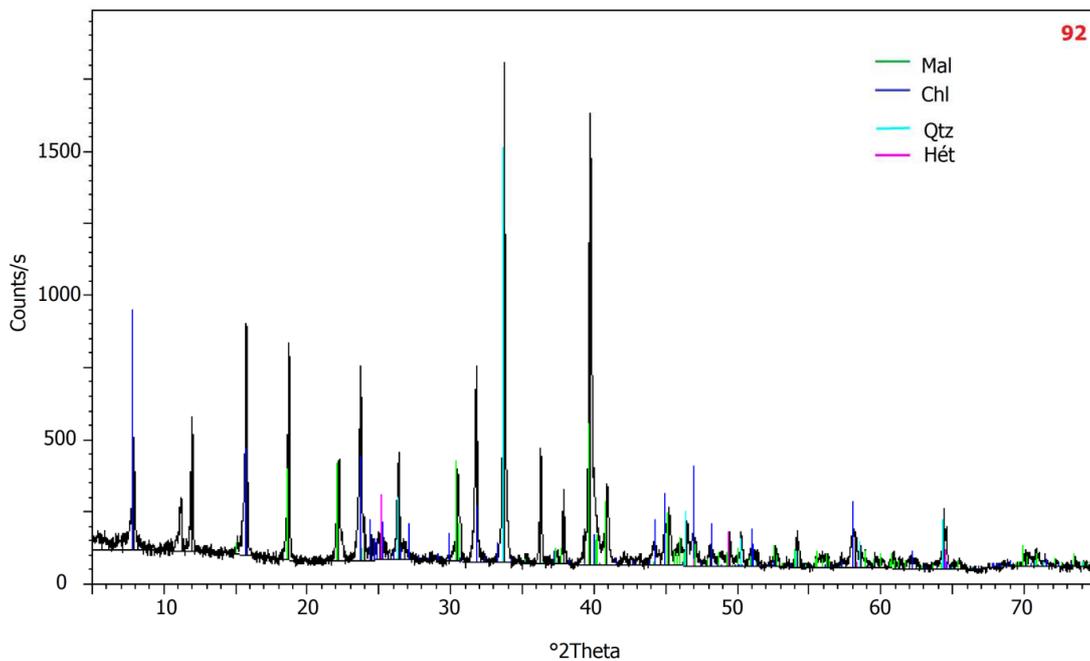
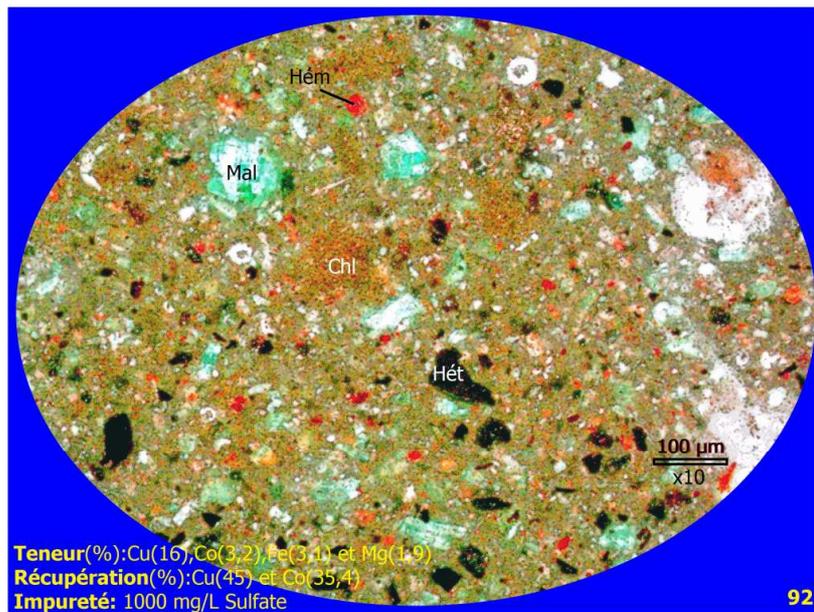


Figure 4. 18 –Lame mince et diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 1000 mg/L de SO_4^{2-}

4.6.3. Effets de l'ion bicarbonate sur la flottation des minerais de Luiswishi

Comme le révèle l'analyse de la figure 4.13, la récupération du cuivre et du cobalt se détériore avec l'augmentation de la concentration de l'ion bicarbonate dans la pulpe. En sa présence, on observe une dépression plus grande de la malachite que de l'hétérogénite. En effet, avec une concentration de l'ion bicarbonate de 750 mg/L par exemple, la récupération

du cobalt est de 58% pendant que celle du cuivre n'est que de 41%. La récupération du cuivre est maximale lorsque la concentration de l'ion bicarbonate dans la pulpe est petite (100 mg/L). La dépression plus prononcée de la malachite a été confirmée par une comparaison des diffractogrammes (DRX) des concentrés obtenus avec des pulpes des minerais contenant 100 et 1000 mg/L d'ions HCO_3^- (figure 4.19 et 4.20). En effet, les pics caractéristiques de la malachite ne sont plus visibles sur le diffractogramme de la figure 4.20.

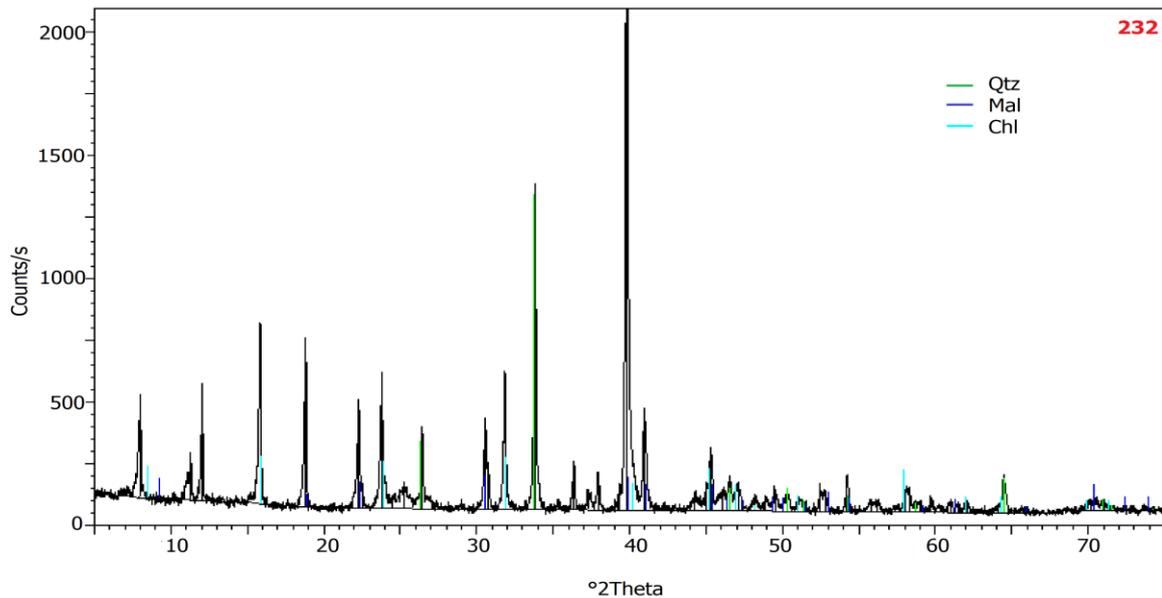


Figure 4. 19- Diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 100 mg/L de HCO_3^-

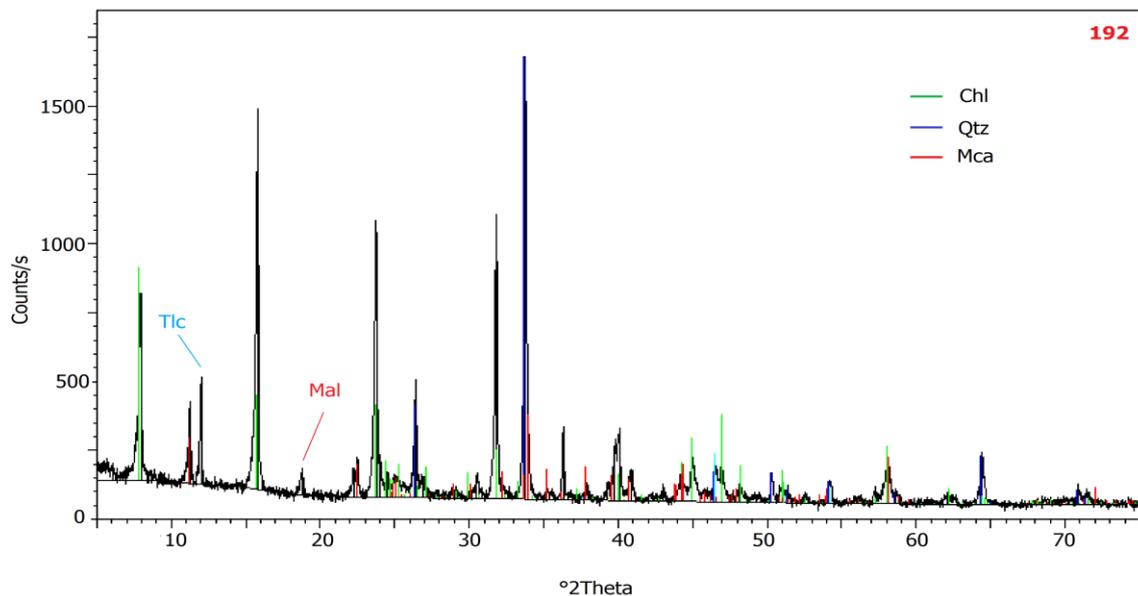


Figure 4. 20- Diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 1000 mg/L de HCO_3^-

On retiendra de tout ce qui précède que l'ion bicarbonate a un effet déprimant sur la malachite et l'hétérogénite. Cet effet proviendrait de la formation des carbonates par réaction avec les ions cuivre et cobalt libres ou de la surface de la malachite et de l'hétérogénite. En effet, l'excès de l'ion bicarbonate se convertit en ion carbonate afin de rétablir leur équilibre en solution aqueuse. La dépression concernée résulterait également de la précipitation sur les minéraux valorisables des carbonates formés dans la phase aqueuse par la réaction de l'ion bicarbonate avec les ions calcium et magnésium libérés par les minéraux de la gangue. Cela entraînerait l'accroissement de hydrophilie des minéraux valorisables ou une baisse de leurs flottabilités. A des concentrations élevées, l'ion bicarbonate perturberait la flottation des minéraux valorisables également via la désorientation de l'action des réactifs de flottation, l'activation ou l'entraînement mécanique des minéraux de la gangue (talc, chlorites, quartz et mica). La présence remarquable des minéraux de la gangue dans le second concentré (figure 4.20) et l'augmentation des intensités de leurs pics respectifs sur son diffractogramme le confirment. Par ailleurs, l'analyse au microscope électronique à balayage de la lame mince repolie du concentré obtenu en flottant les minerais avec l'eau contenant 100 mg/L de l'ion bicarbonate a révélé également une forte présence des minéraux de la gangue confirmant la dépression de la malachite et de l'hétérogénite et soutenant l'hypothèse d'une désorientation de l'action du KAX et de l'entraînement mécaniques des *slimes* (figure 4.21).

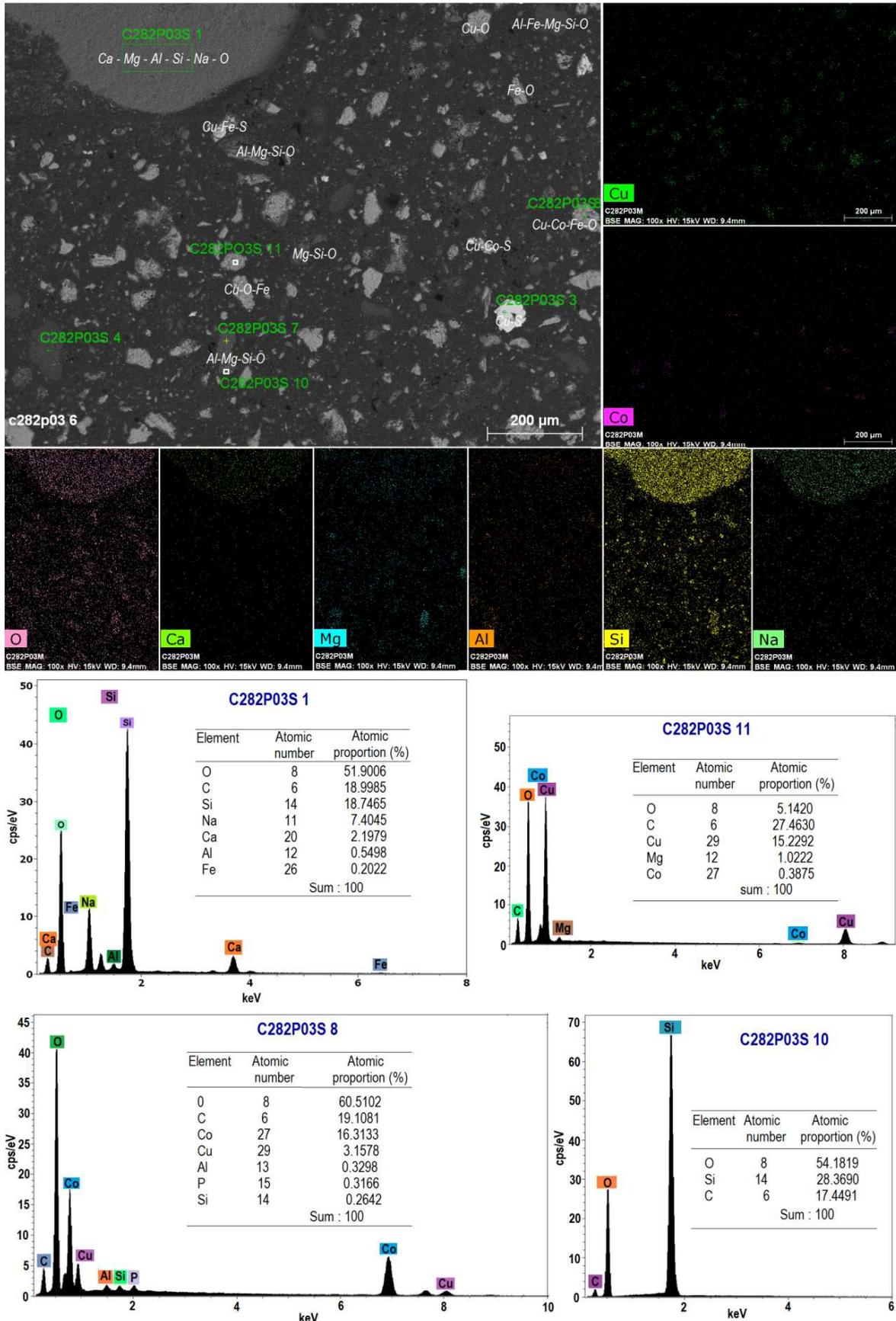


Figure 4. 21- Scans de la lame mince du concentré obtenu avec une pulpe à 100 mg/L de HCO_3^-

La superposition de différentes cartographies chimiques du concentré (figure 4.21) conduit à des associations d'éléments chimiques plus évocatrices des phases minérales de la gangue que des minéraux utiles. La microanalyse par EDX de quelques phases minérales isolées dans la lame mince du concentré a fourni les spectres C282PO3S 1 et C282PO3S 11 dont les pics des éléments et leurs proportions atomiques sont caractéristiques des chlorites et du quartz respectivement. Par contre, les pics des éléments observés dans les spectres C282PO3S 8 et C282PO3S 10 et leurs proportions atomiques correspondent à la malachite et à l'hétérogénite respectivement. Quant aux pics du carbone vus sur les spectres, ils sont associés au carbone des carbonates et à celui contenu dans les chaînes hydrocarbonées de la résine utilisée pendant la fabrication de la lame du concentré.

4.6.4. Effets du calcium et du magnésium sur la flottation des minerais de Luiswishi

Les ions calcium et magnésium dépriment la malachite et l'hétérogénite même à des petites concentrations (figure 4.14). La récupération du cuivre oscille autour d'une moyenne de 62% à toutes les concentrations du calcium et du magnésium introduits dans la pulpe. La situation est différente dans le cas du cobalt étant donné que sa récupération diminue de 63 à 43% avec l'augmentation des concentrations du calcium et du magnésium dans la pulpe. Cela signifie que l'effet déprimant sur le cobalt s'accroît avec la concentration du calcium et du magnésium. En effet, la lame mince du concentré obtenu avec une pulpe contenant 20 mg/L de Ca^{2+} et 15 mg/L de Mg^{2+} renferme plus de grains de malachite et d'hétérogénite (figure 4.22). Cela n'est pas le cas pour le concentré obtenu avec des concentrations en calcium et en magnésium 10 fois plus grandes dans la pulpe (figure 4.23). Sur le diffractogramme fourni par l'analyse de ce concentré par DRX, les pics de la malachite sont moins intenses et ceux de l'hétérogénite ont pratiquement tous disparu. De plus, le diffractogramme concerné présente des pics plus intenses des minéraux de la gangue. On retiendra de tout ce qui précède que les ions calcium et magnésium dépriment les minéraux valorisables pendant qu'ils activent ceux de la gangue (Rao et Finch, 1989; Slatter et al .2009; Bulatovic, 2007). La dépression de la malachite et de l'hétérogénite résulterait de l'accroissement de leur hydrophilie exacerbée par l'adsorption du calcium et du magnésium sur leurs surfaces. La dépression des minéraux oxydés par l'ion magnésium, via le mécanisme sus évoqué, a déjà été observée par d'autres chercheurs dans le cas de la flottation des minerais à gangues magnésiennes solubles (Bulatovic, 2007).

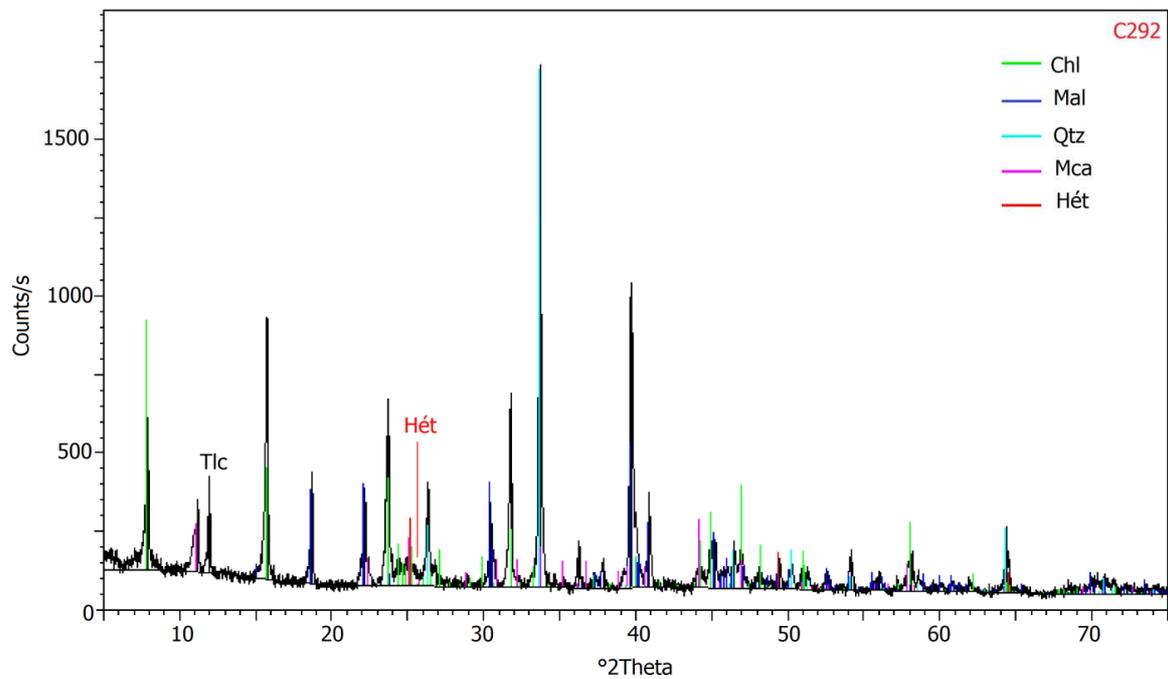
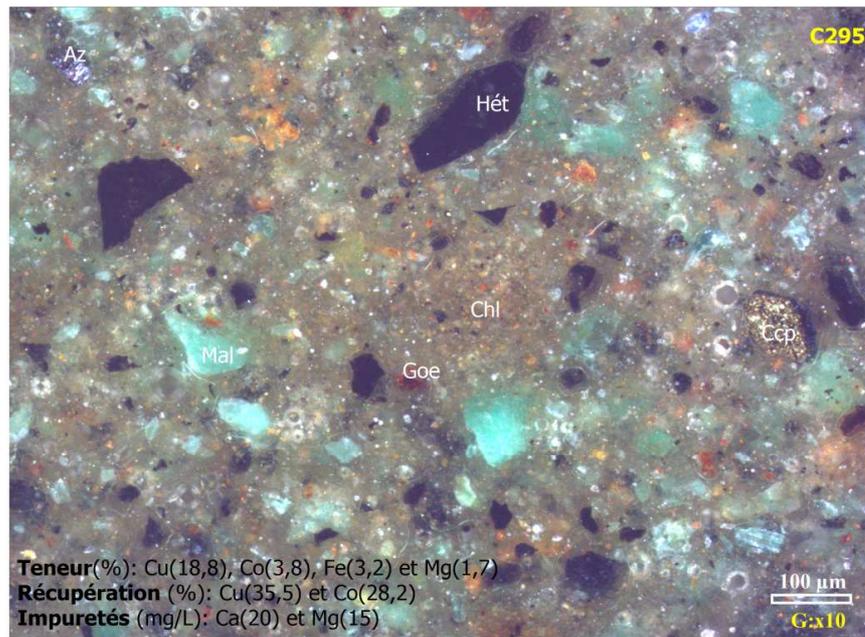


Figure 4. 22 – Lame mince et diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 20 mg/L de Ca^{2+} et 15 mg/L de Mg^{2+}

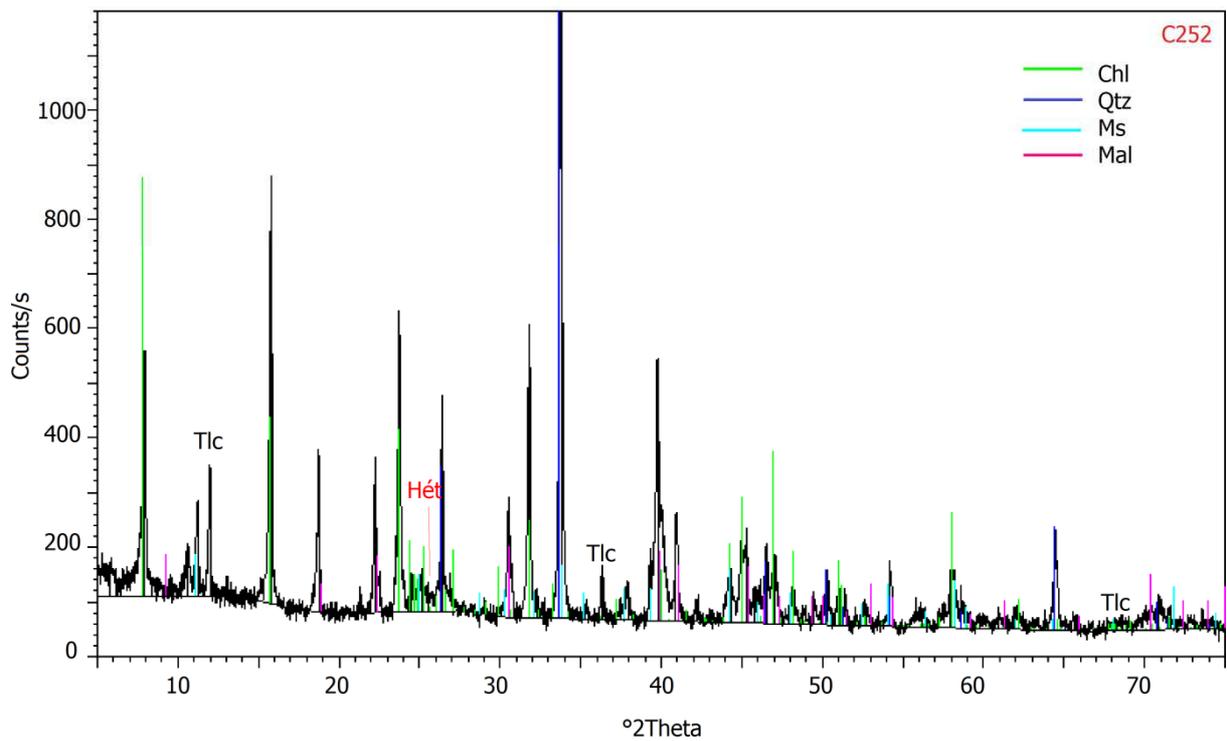
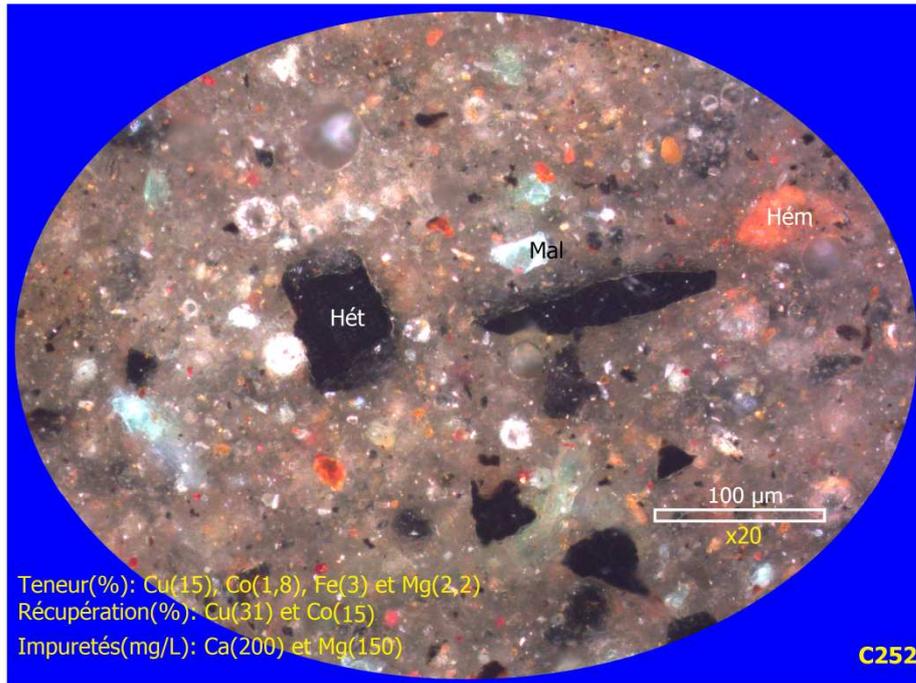


Figure 4. 23 – Lame mince et diffractogramme du concentré obtenu avec une pulpe à 200 mg/L de Ca^{2+} et 150 mg/L de Mg^{2+}

4.7. Résultats de l'étude des effets combinés des espèces chimiques de l'eau résiduaire sur la flottation des minerais de Luiswishi

Cette étude s'intéresse aux effets combinés des espèces chimiques gênantes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} et $S_2O_3^{2-}$) observées dans l'eau résiduaire du NCK sur la flottabilité des minéraux valorisables. Pour y parvenir, les minerais de Luiswishi ont été d'abord flottés avec une eau résiduaire de synthèse. Ensuite, les minerais concernés ont été flottés avec une eau d'alimentation constituée de 50% de l'eau résiduaire synthétique et 50% de l'eau extraite des rejets afin de simuler l'accumulation dans la pulpe des espèces chimiques à l'étude via un recyclage de l'eau pendant 5 cycles. Les résultats de cette étude sont présentés dans figures 4.24 et 4.25.

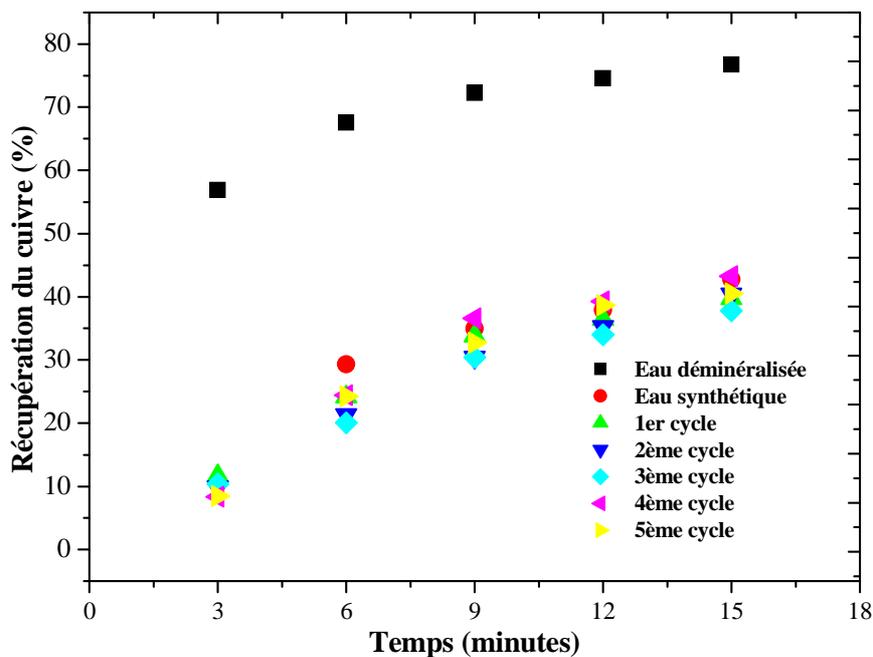


Figure 4. 24- Récupération du cuivre en fonction du temps pendant le recyclage de l'eau en circuit fermé

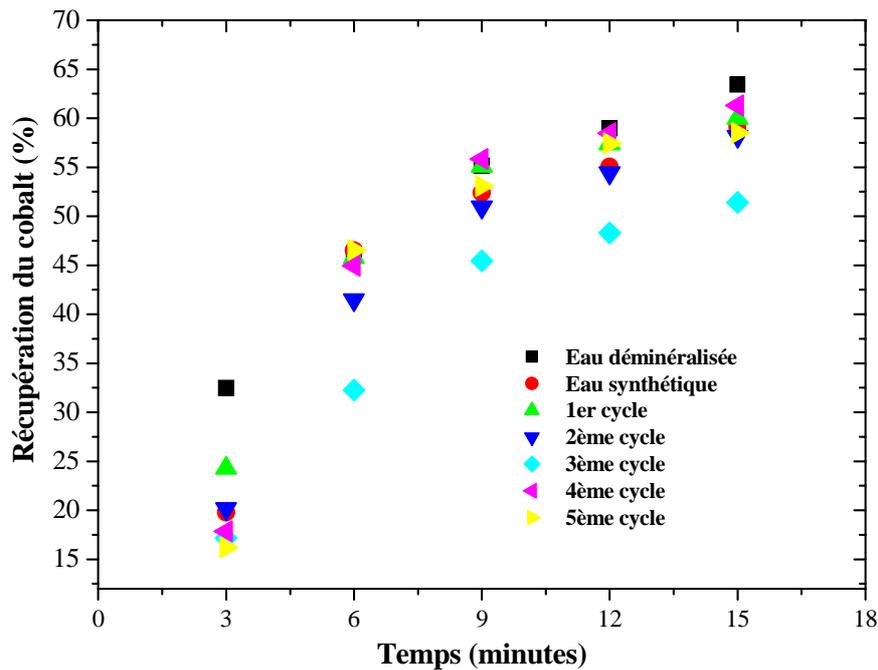
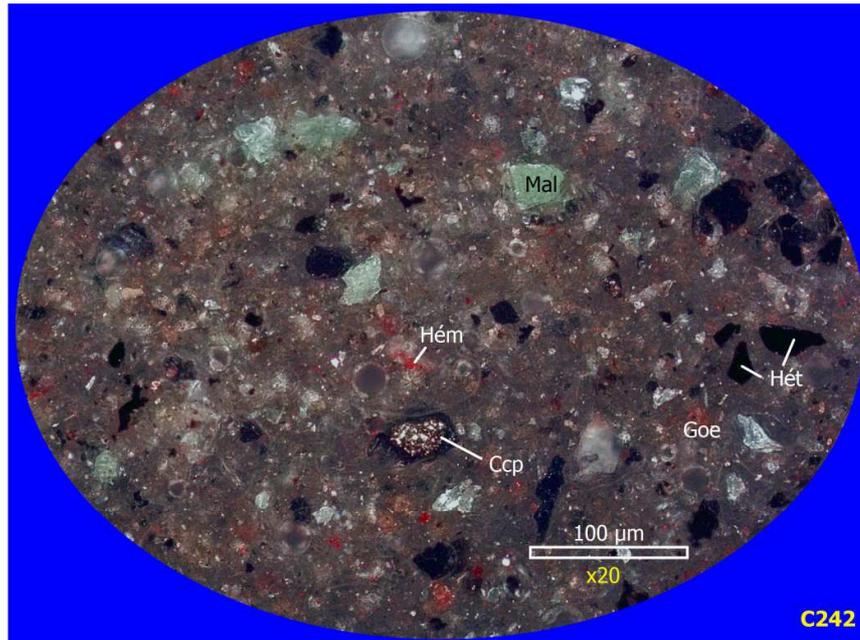


Figure 4. 25- Récupération du cobalt en fonction du temps pendant le recyclage de l'eau en circuit fermé

4.7.1. Analyse des effets combinés des espèces chimiques de l'eau résiduaire sur la flottation du cuivre et du cobalt

Les résultats repris aux figures 4.24 et 4.25 montrent que la récupération du cuivre dans le concentré d'ébauchage a diminué de 44% et sa teneur de 36%. Par contre, il y a peu d'effets sur la récupération du cobalt (59%) dont la teneur dans le concentré ébauché a atteint 2,4%. Ceci signifie que la dépression de l'hétérogénite engendrée par la combinaison d'effets des espèces chimiques observées dans l'eau résiduaire industrielle est faible comparée à celle de la malachite. Cette observation est corroborée par la présence de plus de grains d'hétérogénite que de malachite dans la lame mince du concentré obtenu (figure 4.26) ainsi que la petitesse des intensités de pics de la malachite observés sur son diffractogramme. Cependant, les pics de l'hétérogénite ne sont pas observables sur le diffractogramme concerné du fait que le cobalt est présent dans le concentré à une teneur inférieure au seuil de détection de la méthode d'analyse utilisée. Par contre, on y observe des pics très intenses des minéraux de la gangue.



Composition de l'eau résiduaire synthétique:

NaHCO_3 (629,73 mg/L), KCl (66,86 mg/L), NaCl (195,26 mg/L), CaSO_4 (144,31 mg/L)
 MgSO_4 (79,15 mg/L) et Na_2SO_4 (1039,53 mg/L).

Teneur (%): Cu(9,6), Co(4,6), Fe(3,6) et Mg(2,0)

Récupération (%): Cu(10,5) et Co(19,8)

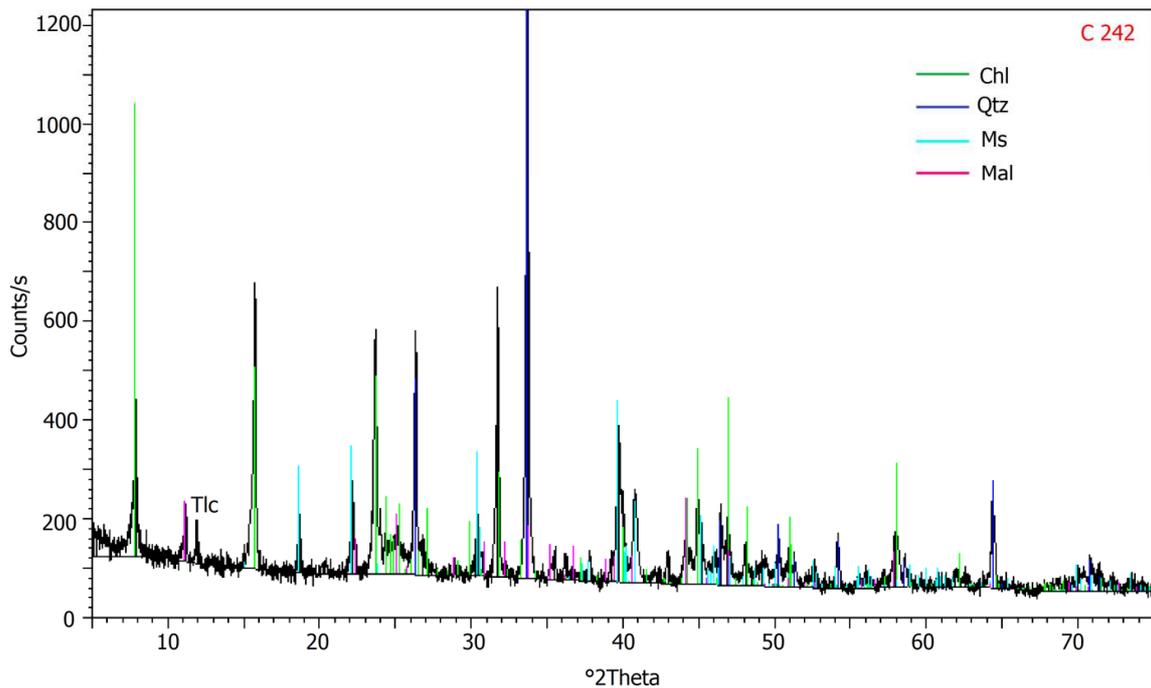


Figure 4. 26– Lame mince et diffractogramme du concentré obtenu en flottant les minerais avec l'eau résiduaire synthétique

On retiendra de ce qui précède que la combinaison des effets d'espèces chimiques à l'étude engendre une dépression plus grande sur la malachite que l'hétérogénite. Cette

dépression corrobore l'hypothèse de la sensibilité plus grande de la malachite par rapport à l'hétérogénite à la présence des espèces chimiques étudiées ou au recyclage de l'eau résiduaire dans l'alimentation de la flottation des minerais du gisement de Luiswishi.

4.7.2. Interprétation des résultats de l'étude de l'effet d'accumulation des espèces chimiques dans la pulpe sur la flottation des minéraux valorisables

La stratégie utilisée pour menée cette étude était le recyclage de l'eau résiduaire en circuit fermé. Les résultats représentés aux figures 4.24 et 4.25 indiquent une dépression plus grande du cuivre que du cobalt due à l'accumulation des espèces chimiques gênantes dans la pulpe. Ces résultats corroborent les hypothèses avancées, concernant le comportement de la malachite, pour interpréter les phénomènes observées pendant le recyclage d'une grande proportion (80%) d'eau résiduaire lors des tests de flottation des minerais de Luiswishi poussés jusqu'au finissage (figures 4.4 et 4.5).

Hormis la baisse sévère de la récupération du cuivre et du cobalt observée pendant le troisième cycle de recyclage de l'eau résiduaire synthétique, à cause d'un déficit de clarification de l'eau résiduaire extraite des rejets, la récupération du cuivre dans le concentré ébauché a oscillé autour de 42% avec une teneur située entre 5 et 12%. L'hétérogénite étant moins sensible à l'accumulation d'espèces chimiques gênantes dans la pulpe, la récupération de son cobalt a oscillé autour de 60%. La sélectivité du cuivre et du cobalt s'est détériorée d'avantage avec l'augmentation du nombre des cycles de recyclage de l'eau (figure 4.27).

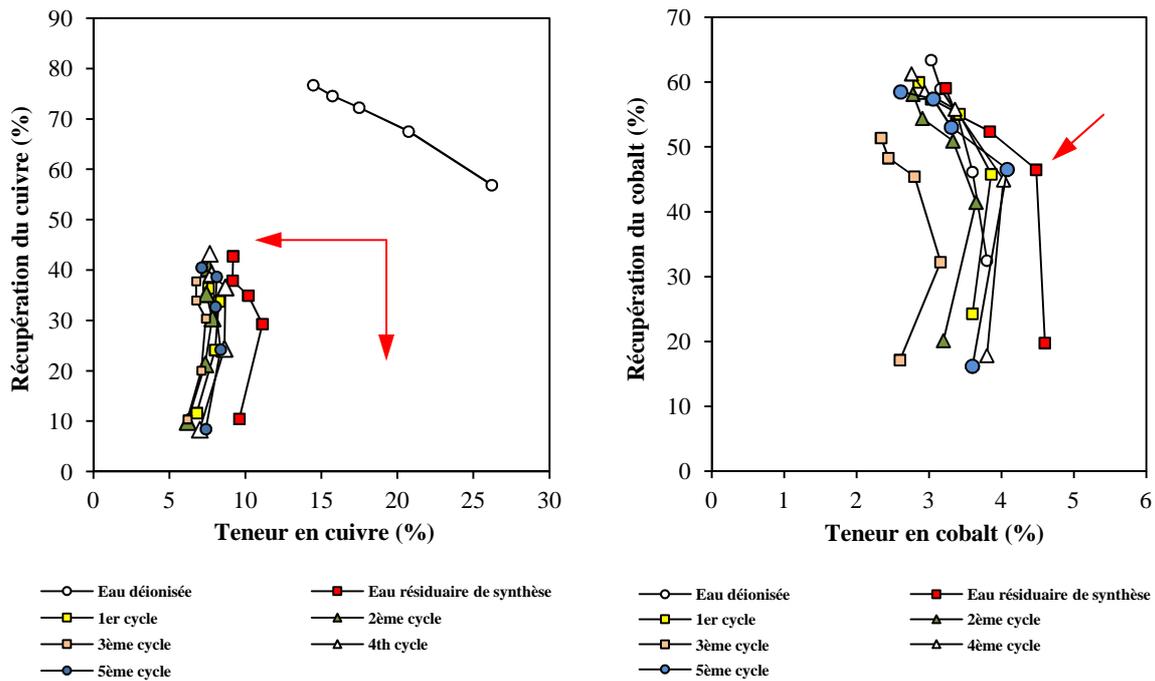
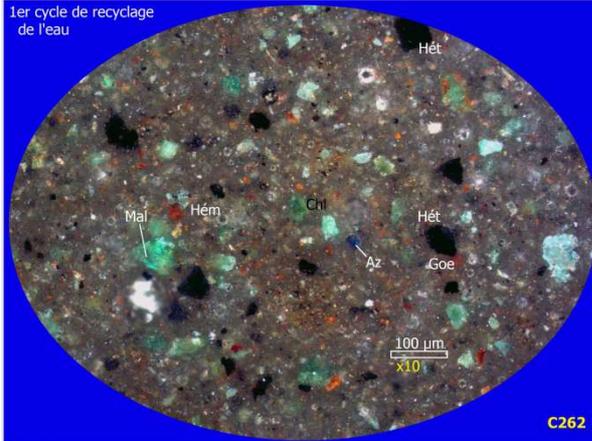


Figure 4. 27- Sélectivité du cuivre et du cobalt pendant le recyclage de l'eau en circuit fermé

Cette observation est confirmée par la présence non significative des grains de malachite et d'hétérogénite dans les lames minces des concentrés obtenus en recyclant l'eau en circuit fermé et la diminution des intensités de leurs pics sur les diffractogrammes (DRX) caractérisés par la présence des pics intenses des minéraux de la gangue (figures 4.28 et 4.29). On retiendra de ce qui précède que l'accumulation des espèces chimiques de l'eau résiduaire du NCK dans la pulpe des minerais flottés favorise la flottation de la gangue au détriment de la malachite et de l'hétérogénite.

Teneur(%): Cu(6,8), Co(3,6), Fe(3,2) et Mg(2,1)
Récupération(%): Cu(11,7) et Co(24,3)

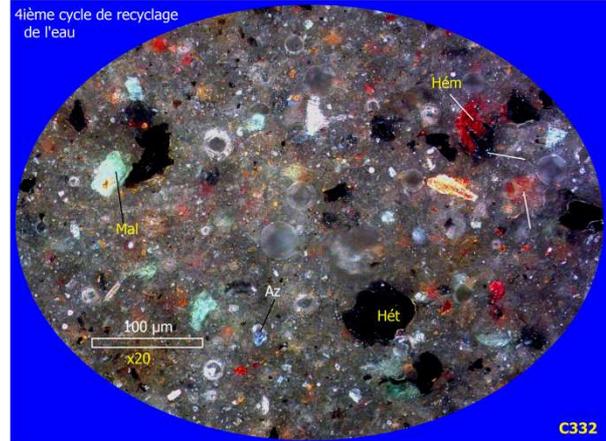
1er cycle de recyclage
de l'eau



C262

Teneur(%): Cu(7,0), Co(3,8), Fe(3,2) et Mg(2,2)
Récupération(%): Cu(8,4) et Co(17,9)

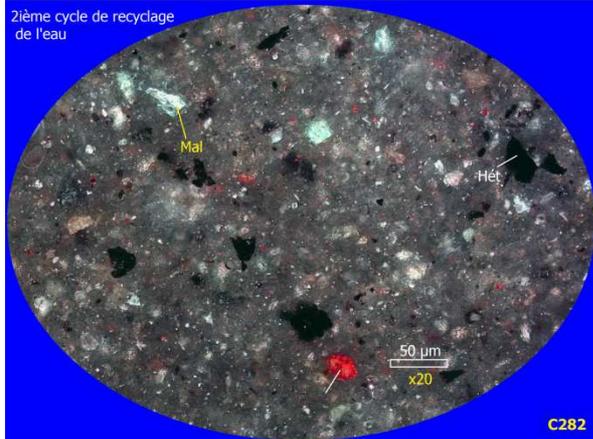
4ième cycle de recyclage
de l'eau



C332

Teneur(%): Cu(6,2), Co(3,2), Fe(3,1) et Mg(2,1)
Récupération(%): Cu(9,9) et Co(20,1)

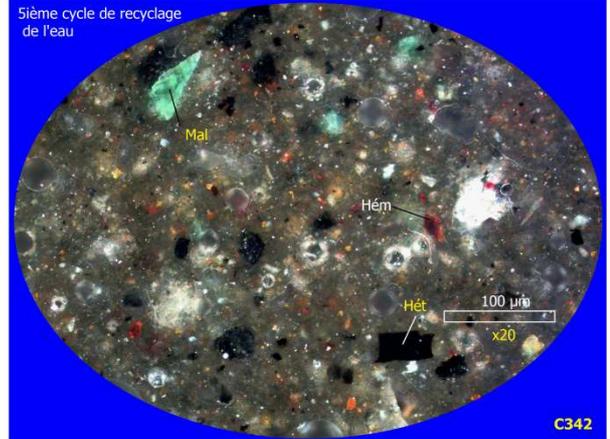
2ième cycle de recyclage
de l'eau



C282

Teneur(%): Cu(7,4), Co(3,6), Fe(3,2) et Mg(2,1)
Récupération(%): Cu(8,5) et Co(16,2)

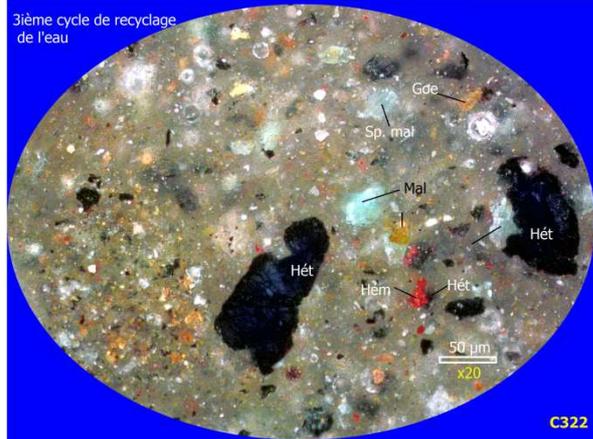
5ième cycle de recyclage
de l'eau



C342

Teneur(%): Cu(6,2), Co(2,6), Fe(3,2) et Mg(2,2)
Récupération(%): Cu(10,4) et Co(17,2)

3ième cycle de recyclage
de l'eau



C322

Figure 4. 28 – Lames minces des concentrés obtenus pendant le recyclage en circuit fermé de l'eau résiduaire synthétique

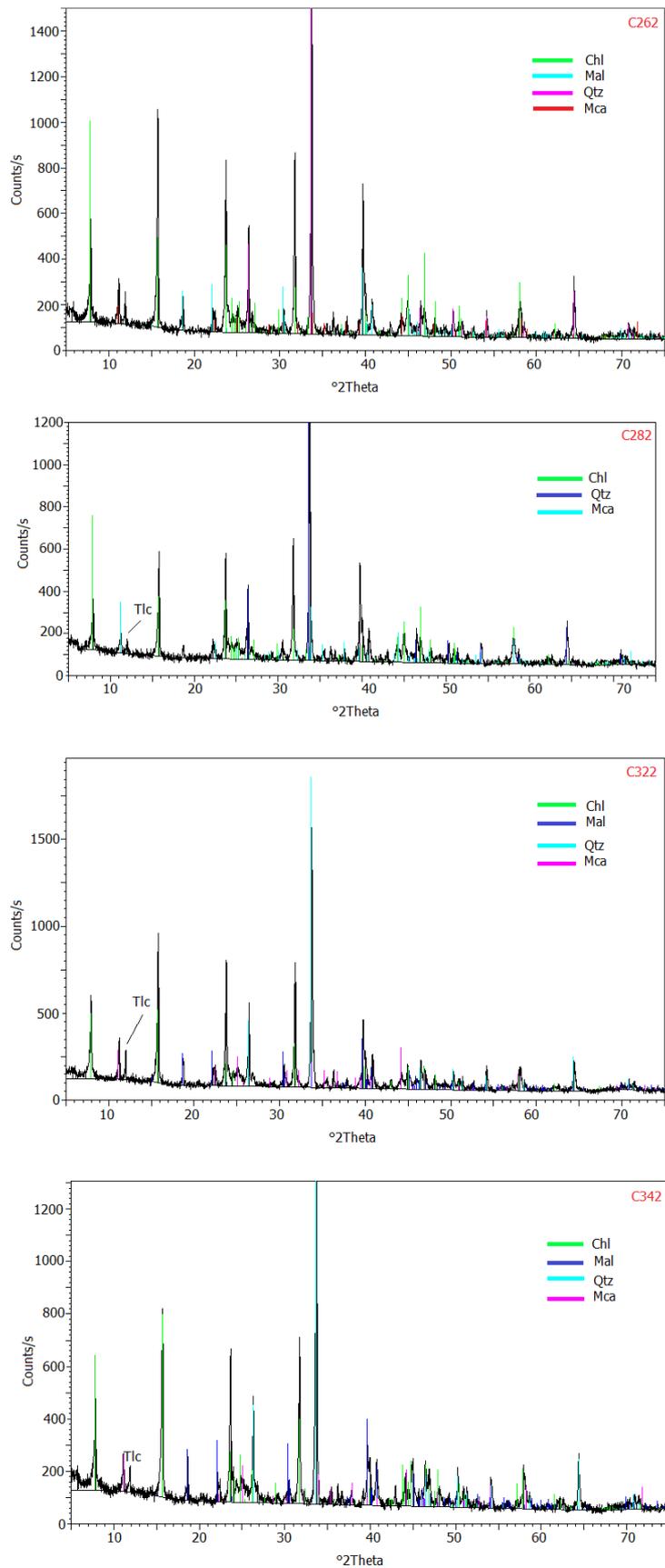


Figure 4. 29- Diffractogrammes des concentrés du recyclage en circuit fermé de l'eau résiduaire

4.8. Conclusion

Le recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais de Luiswishi est avantageux à condition de limiter à des faibles valeurs les concentrations des espèces chimiques gênantes ($S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} et Mg^{2+}). Pendant l'ébauchage, l'eau résiduaire peut-être recyclée dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi jusqu'à une proportion de 20% afin de récupérer 80% du cobalt présent dans l'alimentation dans un concentré titrant 2% comme l'exige l'industriel. Cependant, pour un meilleur finissage du concentré ébauché, il faut recycler une proportion de 10% avec $[HCO_3^-] < 200$ mg/L, $[SO_4^{2-}] < 200$ mg/L et $[Cl^-] < 60$ mg/L afin de ne pas rendre l'eau d'alimentation incrustante et plus corrosive.

La détérioration des performances de la flottation des minerais est due à l'accumulation dans la pulpe des espèces chimiques ($S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} et Mg^{2+}) qui dépriment la malachite et l'hétérogénite. Cette dépression résulte des effets individuels et combinés des espèces chimiques testées ($[S_2O_3^{2-}] > 100$ mg/L, $[SO_4^{2-}] > 750$ mg/L, $[HCO_3^-] > 250$ mg/L, $[Ca^{2+}] > 20$ mg/L et $[Mg^{2+}] > 15$ mg/L) sur les minéraux valorisables.

Pris individuellement et à des faibles concentrations (100 mg/L), les ions thiosulfate et sulfate ont tendance à favoriser la flottation de la malachite et de l'hétérogénite suite à la formation des composés chimiques favorisant la collection pour le premier et la régulation des propriétés physicochimiques de la pulpe pour le second. Quant aux ions bicarbonate, calcium et magnésium, ils ont tendance à déprimer les minéraux valorisables suite à la précipitation des carbonates en pulpe et à leur adsorption sur leurs surfaces. La présence simultanée des espèces chimiques testées dans la pulpe engendre des phénomènes complexes et défavorables pour flottation des minerais du fait qu'ils agissent en synergie sur les minéraux valorisables ou les propriétés physicochimiques de la pulpe.

CHAPITRE 5 : ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA MALACHITE ET DE L'HETEROGENITE A LA FLOTTATION EN PRESENCE DE L'EAU RESIDUAIRE

5.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude approfondie des phénomènes à la base des actions promotrices et déprimantes sur la malachite et l'hétérogénite pendant la flottation des minerais oxydés de Luiswishi en présence des espèces chimiques identifiées dans l'eau résiduaire du NCK. Cette étude est basée sur une analyse de la chimie de la pulpe à partir des mesures électrochimiques, des tests de lixiviation et de conditionnement de la malachite et de l'hétérogénite et sur la prévision de leurs comportements en pulpe à partir de la construction des diagrammes Pourbaix des systèmes Métal valorisable – Espèce chimique - Eau à 25 °C. Elle est également basée sur l'identification par la spectroscopie dans le domaine infrarouge des espèces chimiques susceptibles de se former sur leurs surfaces ou s'y adsorber. En bref, l'objectif de cette étude est l'explication des mécanismes de promotion et de dépression de la malachite et de l'hétérogénite pendant le recyclage de l'eau dans la flottation des minerais.

5.2. Impact des espèces chimiques majeures de l'eau résiduaire du NCK sur l'action du NaSH et du KAX

L'objectif de cette étude est de déterminer les effets des espèces chimiques de l'eau résiduaire sur l'action du NaSH et du KAX pendant le conditionnement, la sulfuration et la collection de la malachite et de l'hétérogénite. Pour y parvenir des mesures électrochimiques (pH, Es, Eh, EC, TDS et O₂ dissout) ont été réalisées dans l'eau résiduaire et dans la pulpe issue du broyage des minerais de Luiswishi dans cette dernière. Elles ont été complétées par d'autres mesures effectuées en continu pendant les essais de flottation au laboratoire des minerais broyés dans l'eau résiduaire et dans l'eau d'alimentation du NCK.

5.2.1. Présentation des résultats

Les résultats de l'étude des effets des espèces chimiques de l'eau résiduaire sur l'action du NaSH et du KAX sont présentés dans le tableau 5.1 et les figures 5.1 à 5.3.

Tableau 5. 1 - Paramètres physicochimiques de l'eau résiduaire et de la pulpe des minerais de Luiswishi

Paramètre analysé	Eau résiduaire	Pulpe
pH à 25°C	9,01	9,89
Potentiel Es à 25°C (mV)	-266,3	-210,0
Potentiel redox vs ENH à 25°C (V)	+0,294	+0,265
Conductivité électrique à 25°C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	22.300	20.900
Salinité à 25°C	13,5	12,4
Résistance électrique à 25°C ($\Omega.\text{cm}$)	45,0	48,0
TDS à 25°C (g/L)	1,20	1,11
Oxygène dissout à 25°C (mg/L)	0,0139	0,0

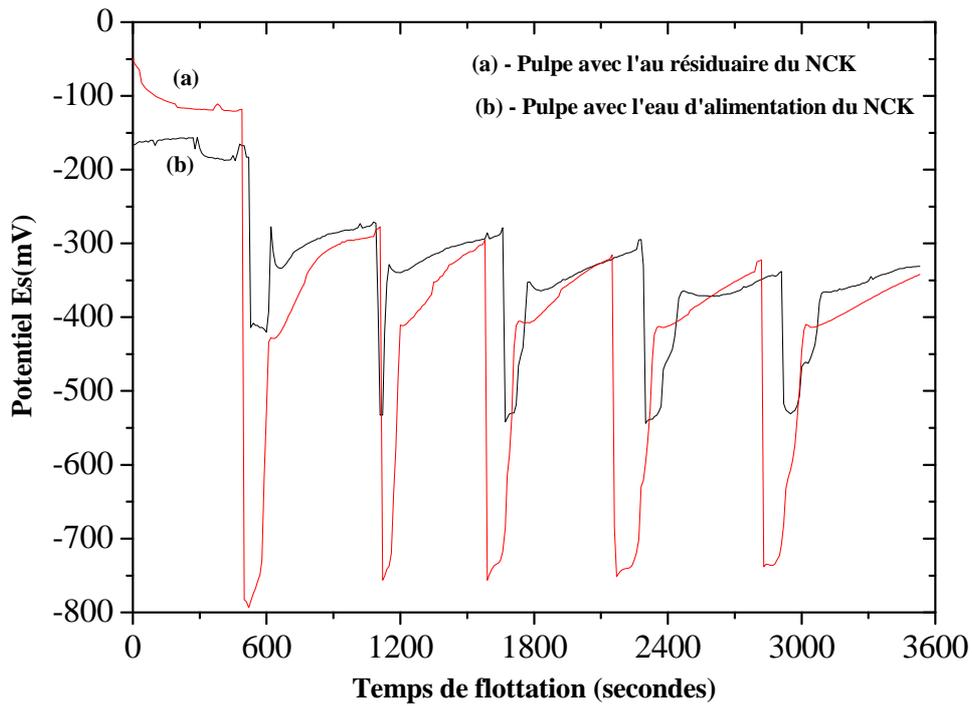


Figure 5. 1- Évolution du potentiel Es de la pulpe au cours des essais de flottation dans l'eau d'alimentation du NCK et dans l'eau résiduaire

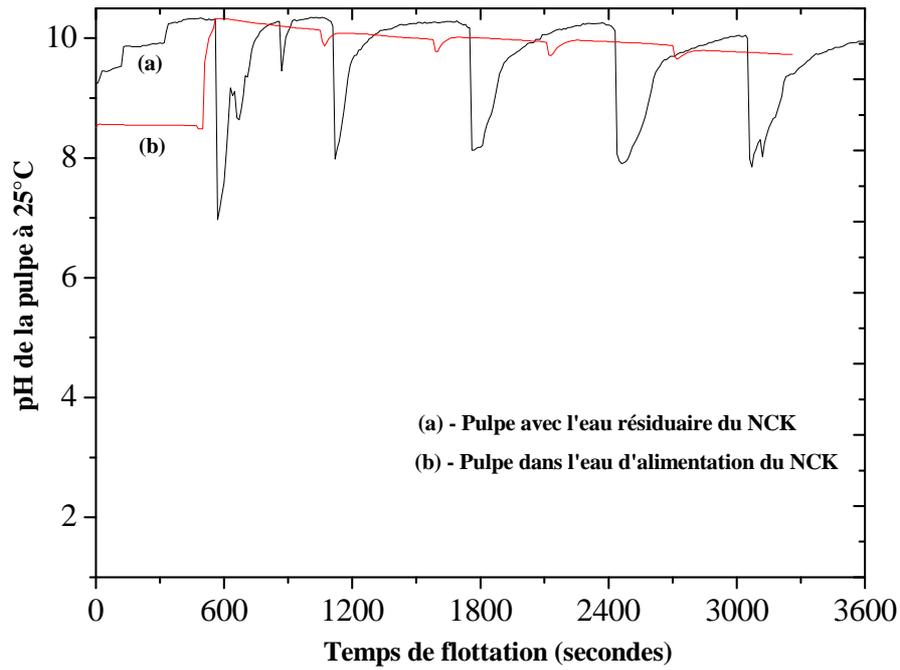


Figure 5. 2 - Évolution du pH de la pulpe au cours des essais de flottation dans l'eau d'alimentation du NCK et dans l'eau résiduaire

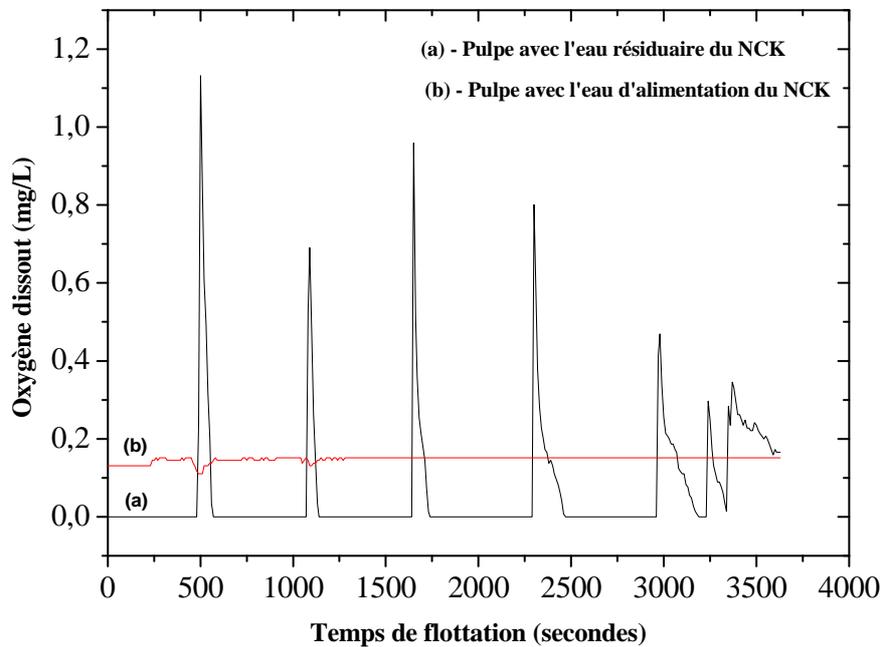


Figure 5. 3 –Concentration en oxygène dissout au cours des essais de flottation dans l'eau d'alimentation du NCK et dans l'eau résiduaire

5.2.2. Interprétation des résultats

Les résultats repris dans le tableau 5.1 montrent que l'eau résiduaire du NCK est alcaline. Son potentiel Es négatif indique la présence des concentrations résiduelles d'ions sulfure et sulfhydrate détectables par l'électrode ionique spécifique utilisée. Elle est très conductrice (22.300 $\mu\text{S}/\text{cm}$), saline et renferme peu d'oxygène dissout (0,014 mg/L O_2). Après le broyage des minerais de Luiswishi dans cette eau, la majorité de ses paramètres physicochimiques affiche une légère tendance à la baisse. La pulpe qu'elle donne est anoxique avec une conductivité électrique et une salinité réduites (6% et 8%) par rapport à leurs valeurs initiales. L'alcalinité et le potentiel Es de cette pulpe sont supérieurs (10% et 21%) à ceux de l'eau résiduaire du NCK.

La différence dans l'évolution du potentiel Es, du pH et de la concentration en oxygène dissout observée pendant la flottation des minerais de Luiswishi avec l'eau résiduaire et l'eau d'alimentation du NCK (figure 5.1 à 5.4) révèle une altération des propriétés physicochimiques de la pulpe. Cela a des conséquences néfastes sur la chimie et l'action du NaSH et du KAX. En effet, le potentiel Es étant proportionnel à la concentration d'ions S^{2-} et HS^- présents dans la pulpe (Chander, 2003), son évolution permet de suivre la sulfuration de la malachite et de l'hétérogénite présents dans les minerais de Luiswishi :



Il renseigne donc sur la consommation du sulfhydrate de sodium (figure 5.1) dont le profil cinétique change avec le type d'eau d'alimentation utilisée. En effet, à chaque injection du sulfurant dans la pulpe à base de l'eau d'alimentation du NCK, le potentiel Es est de -791 mV. Suite à la sulfuration des minéraux présents dans la pulpe et à l'oxydation d'une partie du sulfurant par l'oxygène dissout, il remonte à -432 mV pendant la flottation des minerais et varie entre - 430 et - 285 mV. Par contre, dans une pulpe à base de l'eau résiduaire du NCK, le potentiel Es initial est de - 410 mV avant de remonter à - 278 mV et varier entre - 375 et - 270 mV indiquant une faible présence d'ions sulfure ou sulfhydrate dans la pulpe.

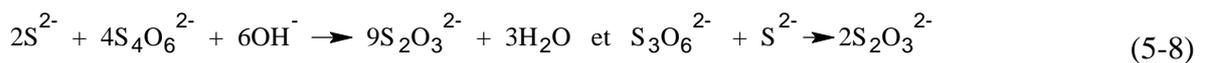
Concernant le pH de la pulpe (figure 5.2), il connaît de brusques baisses à chaque ajout du NaSH et du KAX. Avec l'eau d'alimentation du NCK, il oscille entre 9,5 et 10,5 avec une valeur initiale de 8,5. Dans une pulpe à base d'eau résiduaire du NCK, le pH varie brusquement entre 8 et 10,5 en partant d'une valeur initiale de 7. Ses brusques variations réduisent l'efficacité du NaSH et du KAX suite à leur déstabilisation chimique illustrée par le déplacement de l'équilibre (5-4) vers la droite :



Le sulfurant devait normalement renforcer l'alcalinité de la pulpe et la stabilité des ions sulfhydrate et sulfure. Cela améliorerait sa disponibilité pour une activation efficace des minéraux oxydés valorisables (Bulatovic, 2007). Toute baisse du pH engendre une neutralisation de l'alcalinité de la pulpe suite à la consommation d'ions hydroxydes, c'est-à-dire un déplacement des équilibres (5-5) à (5-6) vers la droite.

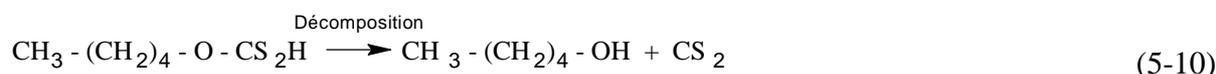
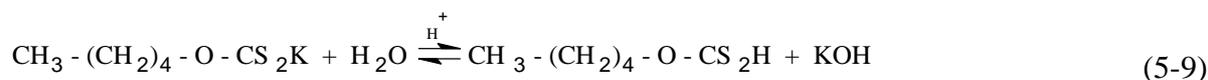


Les pics d'acidité observés dans la pulpe résulteraient de la formation du sulfure d'hydrogène (H₂S) et des réactions entre les polythionates contenus dans l'eau recyclée (Fleming et al.2003) et les ions sulfhydrate et sulfure engendrés par l'hydrolyse du sulfurant :



Les réactions chimiques (5-7) et (5-8) baissent l'alcalinité de la pulpe et consomment inutilement le sulfurant (figures 5.1 et 5.2). Cette consommation du sulfurant s'ajoute à celle engendrée par la formation du sulfure d'hydrogène par réaction d'ions sulfure et sulfhydrate selon l'équilibre (5-6). La consommation du sulfurant par l'oxygène dissout

(Gush, 2005) est négligeable étant que la pulpe est anoxique (figure 5.3). Par ailleurs, l'acidité¹ créée dans la pulpe gêne l'adsorption du collecteur (KAX) sur la malachite et l'hétérogénite suite à sa déstabilisation chimique (Trudgett, 2005) :



Les différentes réactions chimiques sus-évoquées permettent d'avancer l'hypothèse d'une activation ou d'une hydrophobisation insuffisance de la malachite et de l'hétérogénite pour expliquer les résultats non satisfaisants des essais de flottation des minerais avec le recyclage d'une grande proportion d'eau résiduaire du NCK. Le ralentissement de la cinétique de récupération du cuivre et du cobalt observée au début de la flottation des minerais de Luiswishi en est la confirmation (figure 5.4).

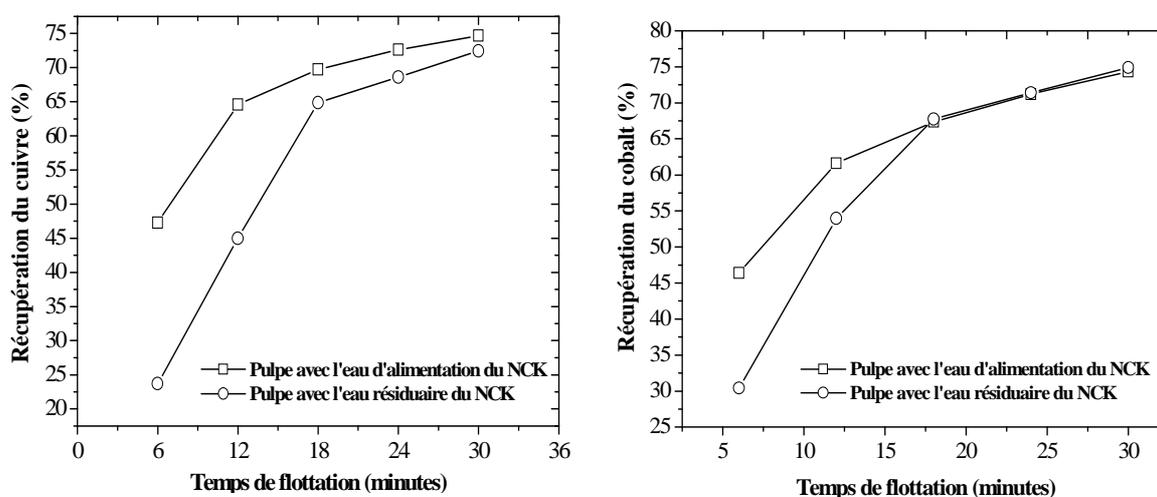


Figure 5. 4 - Récupération du cuivre et du cobalt dans le concentré ébauché en fonction du temps de flottation

Cependant, après 18 minutes de flottation, la cinétique de récupération du cuivre et du cobalt s'est améliorée. Cette amélioration plus sensible dans le cas du cobalt indique la faible sensibilité de l'hétérogénite aux espèces chimiques majeures de l'eau résiduaire du NCK. Une injection prolongée de l'air dans la pulpe a donc un effet favorable sur la flottation de la malachite et de l'hétérogénite. Cela serait dû soit à l'oxydation des polythionates en

¹ H₂S et CO₂ interfèrent sur la mesure de l'oxygène dissout dans la pulpe du fait qu'ils aussi détectés par électrode utilisée.

sulfates (Kuyucak et Yaschyshyn, 2007), soit à l'oxygénation de la pulpe, c'est-à-dire la création des conditions favorisant la stabilité chimique du NaSH et du KAX et leurs actions sur la malachite et l'hétérogénite. En effet, d'après Bulatovic (2007), Drzymala (2007) et Wills et Napier-Munn (2006) l'adsorption du KAX sur les minéraux est difficile dans une pulpe très réductrice ou anoxique.

L'hypothèse d'une hydrophobisation insuffisante de la malachite et de l'hétérogénite sus-évoquée comme étant la source des contre-performances de la flottation des minerais a été appuyée par le résultat d'un test d'adsorption du KAX sur un échantillon de malachite conditionnée avec l'eau résiduaire du NCK. Les données spectroscopiques issues de l'analyse de la malachite par la réflexion diffuse des radiations infrarouges - DRIFT (figures 5.5 et 5.6) dans la région spectrale allant de 4000 à 400 cm^{-1} , le confirment.

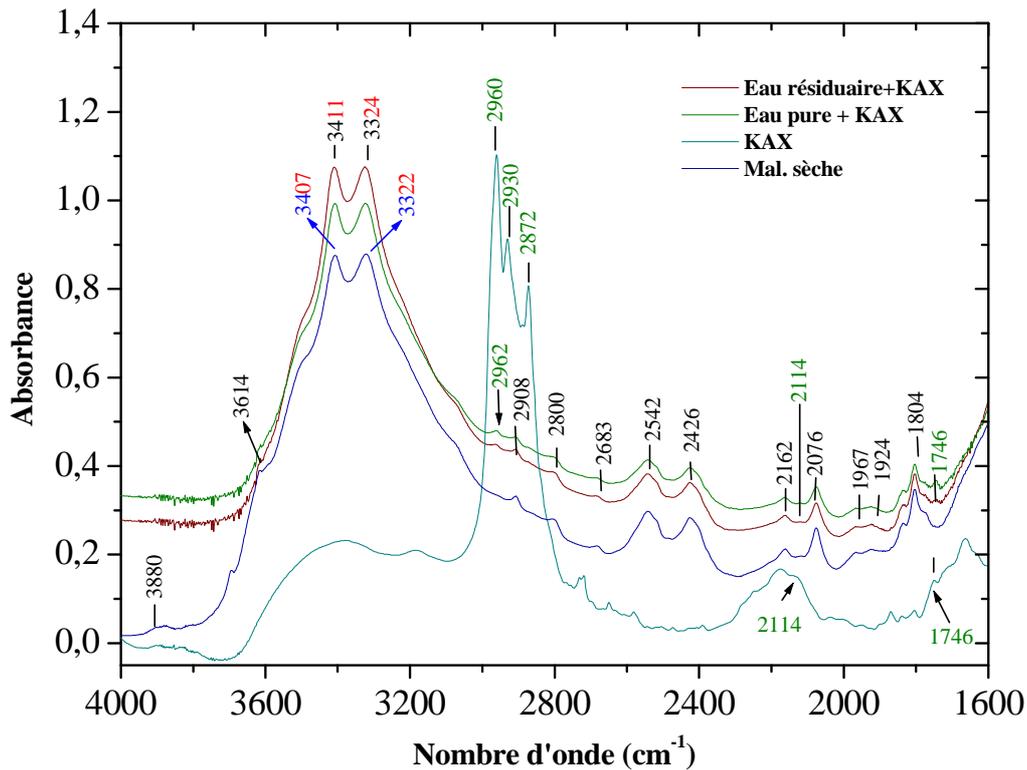


Figure 5. 5 - Incidence de l'eau résiduaire sur la malachite dans la région spectrale des fonctions

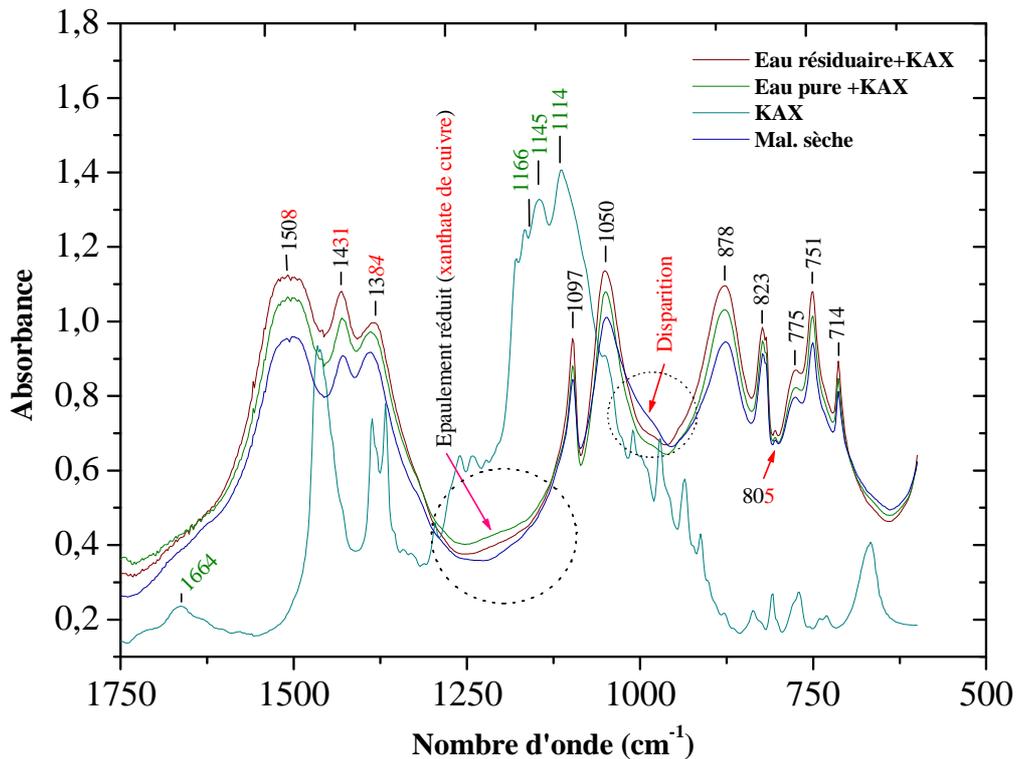


Figure 5. 6 - Incidence de l'eau résiduaire sur la malachite dans la région spectrale d'identification

Les bandes IR associées aux vibrations des liaisons C-H des groupements méthyles ($2962_{[v3]}$ et $2873_{[v1]}$ cm^{-1}) et des liaisons O-C et C=S du xanthate ($1100\text{-}1250$ cm^{-1}) observées sur le spectre attestent de l'adsorption du KAX sur la malachite (figures 5.5 et 5.6). Le déplacement des bandes IR dues aux vibrations des liaisons O-H vers les grands nombres d'ondes (3407 à 3411 et 3322 à 3324 cm^{-1}) indique une faible adsorption de l'eau sur la malachite suite à la fragilisation des liaisons *ponts d'hydrogène* internes et externes (Libowitzky, 1999 ; Schmidt, 1993). Cependant, le déplacement vers les petits nombres d'ondes de l'une des bandes IR (1389 à 1384 cm^{-1}) engendrées par les vibrations $[v3]$ dans les groupements carbonates révèle une fragilisation des liaisons Cu-O-C de la surface de la malachite par la formation des *ponts d'hydrogène* (Frost et Erickson, 2004 ; Lutz, 1995), c'est-à-dire la présence des sites hydratés. La diminution d'aires de la bande IR à 1384 cm^{-1} et de celles des complexes hydroxylés (3411 et 3324 cm^{-1}) ainsi que l'augmentation de l'absorbance et des aires observées au niveau des bandes localisées sur le spectre à 1050 et 878 cm^{-1} indiquent une dissolution de la malachite avec une substitution de type carbonate-hydroxyle au niveau de ses groupements fonctionnels.

Cette substitution fonctionnelle ou décarbonatation de la malachite résulte de sa solubilité et par conséquent, accroît son hydrophilie. Ce qui signifie un déficit d'hydrophobisation (Mielczarski et Mielczarski, 2005) que corrobore l'adsorption insuffisante du collecteur sur le minéral décelable par la petitesse de l'absorbance associée aux bandes IR (épaulements) caractéristiques des vibrations des liaisons C-O et C=S ($1100 - 1250 \text{ cm}^{-1}$) du xanthate comme précisé dans l'étude de Shankaranarayana et Patels (1961). En effet, comme l'admet Coates (2000), l'absorbance est proportionnelle à l'abondance ou à la concentration d'entités chimiques absorbantes ayant été en interaction avec les radiations infrarouges pendant l'analyse spectroscopique de la malachite.

5.3. Comportement de la malachite et de l'hétérogénite lors essais de flottation avec recyclage de l'eau résiduaire

L'étude du comportement de la malachite et de l'hétérogénite a consisté en des essais de broyage et de flottation des échantillons des minerais de Luiswishi dans l'eau d'alimentation du NCK. Cette eau était dopée avec les espèces chimiques de l'eau résiduaire (SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et HCO_3^-) et des mesures en continu du pH, de la teneur en O_2 dissout et des potentiels Es et Eh ont été effectuées dans la pulpe au cours de ces essais. Cette étude a été complétée par des tests de lixiviation des échantillons de malachite et d'hétérogénite dans l'eau déminéralisée contenant les espèces chimiques retenues (SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et HCO_3^-) et leur conditionnement avec le NaSH à 0,05% (3 min) et le KAX 0,025% (3 min). Pendant ces tests, le pH et les potentiels Es et Eh ont été mesurés en continu et les concentrations à l'équilibre du cuivre et du cobalt dans la phase aqueuse déterminées. Ces différentes données ont servi à la construction des diagrammes de Pourbaix des systèmes Cu (Cu-Co) - Espèce chimique - H_2O pour les prévisions thermodynamiques du comportement de la malachite et de l'hétérogénite.

5.3.1. Comportement de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'ion sulfate

Le comportement de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'ion sulfate a été étudié en utilisant des échantillons des minerais de Luiswishi et des minéraux isolés. Les résultats de cette étude sont présentés dans les figures 5.7 à 5.15.

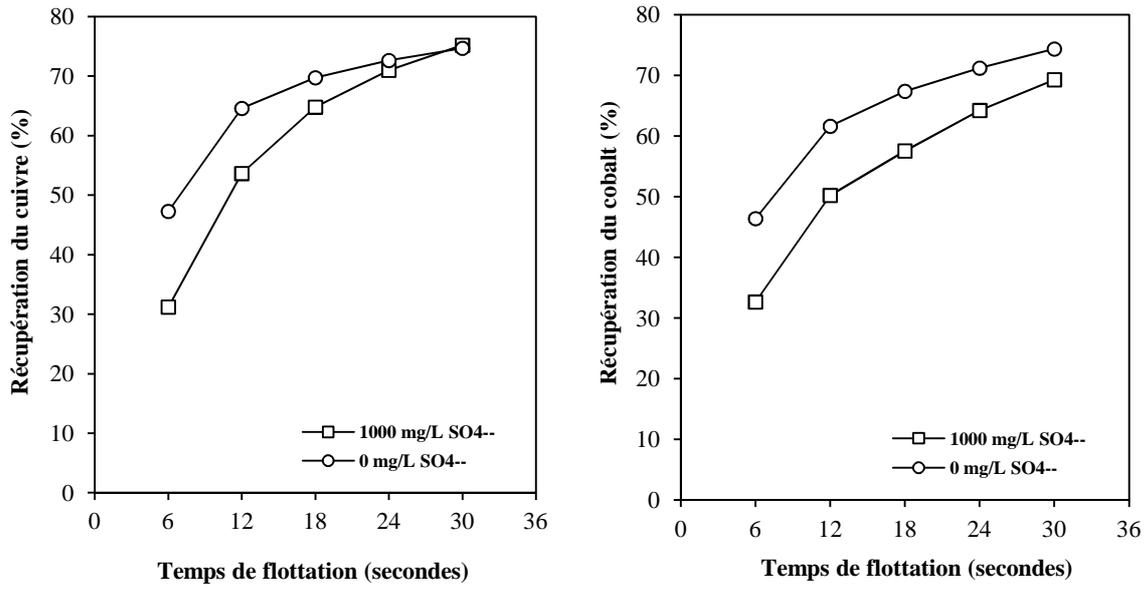


Figure 5. 7 - Récupération du cuivre et du cobalt en l'absence et en présence de l'ion sulfate

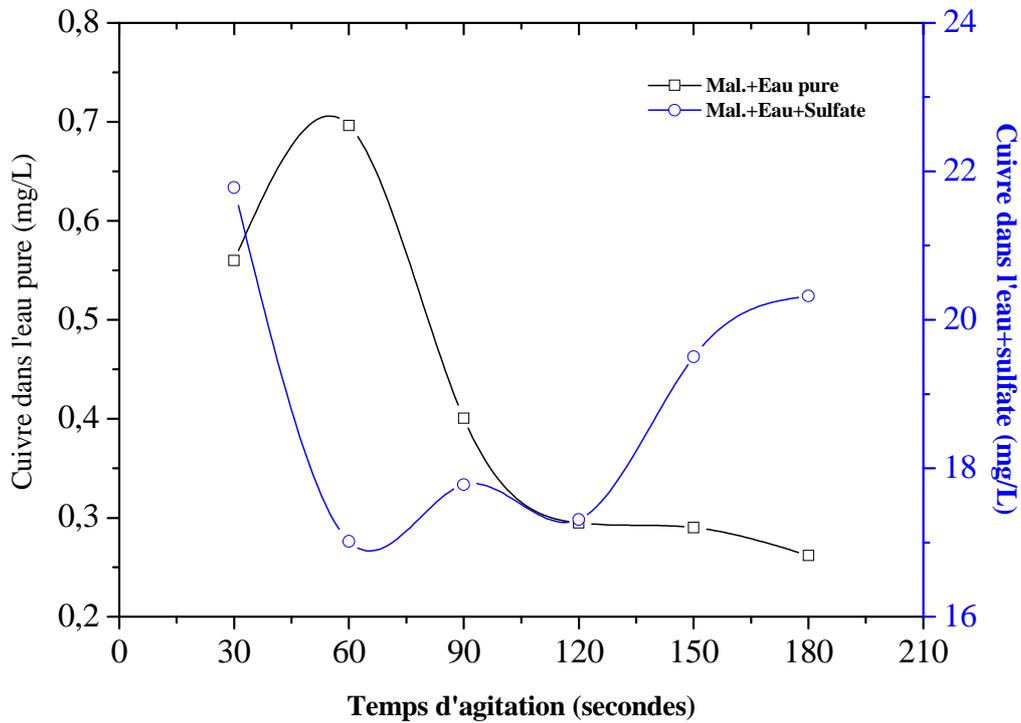


Figure 5. 8 - Dissolution de la malachite dans l'eau distillée et dans l'eau sulfatée

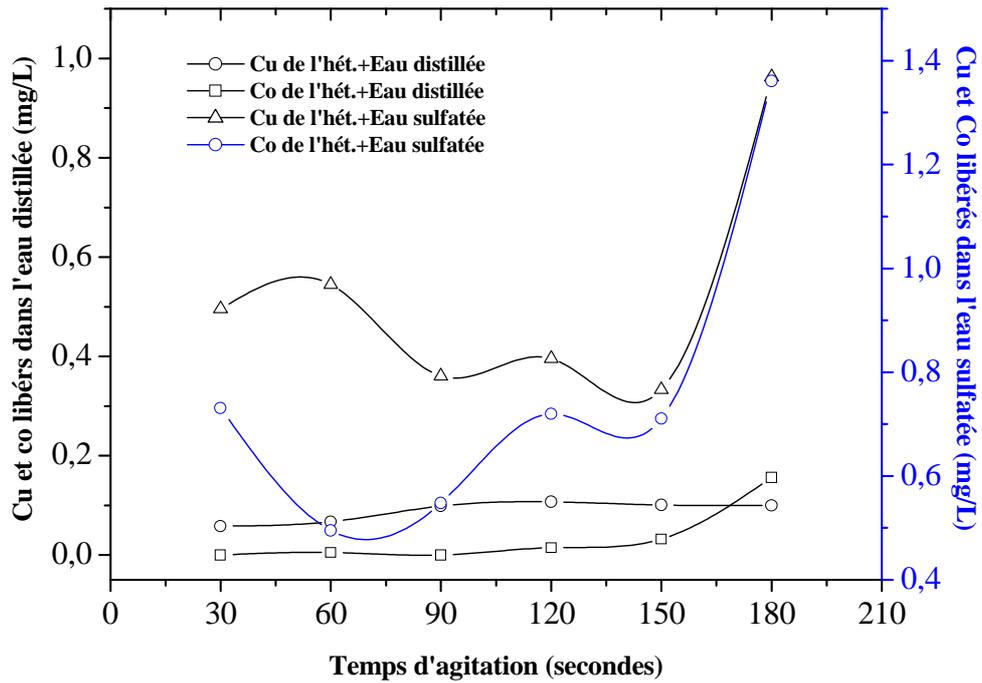


Figure 5. 9 - Dissolution de l'hétérogénite dans l'eau distillée et dans l'eau sulfatée

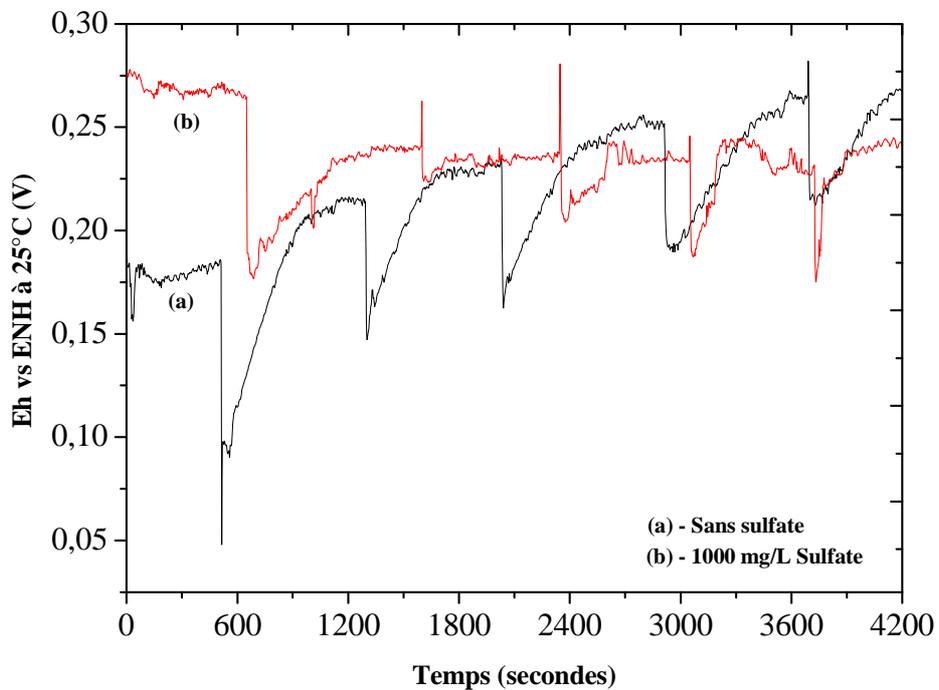


Figure 5. 10 - Potentiel redox de la pulpe en fonction du temps de flottation en absence et en présence de l'ion sulfate

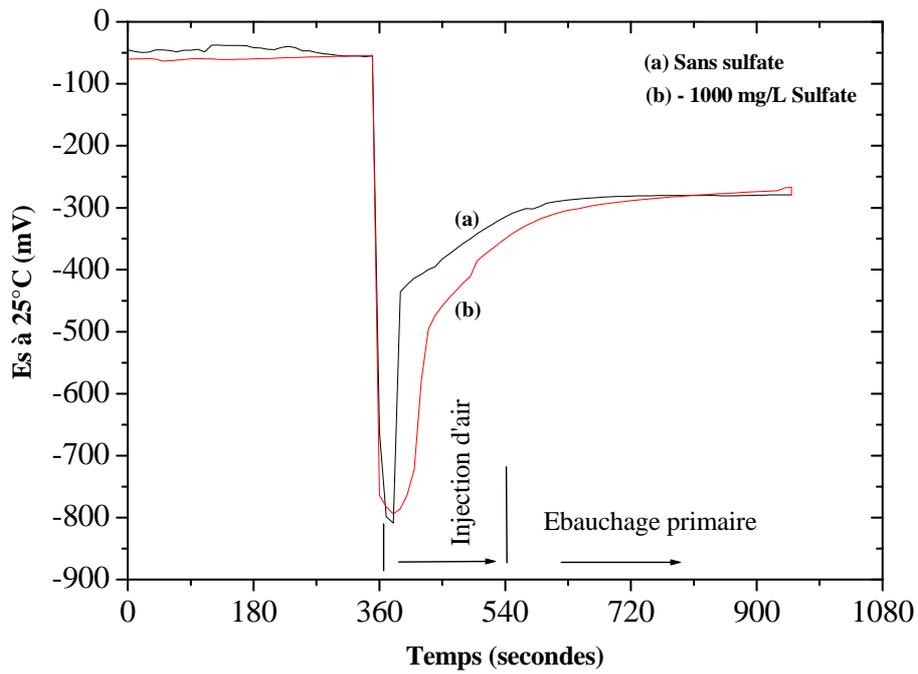


Figure 5. 11 - Potentiel E_s en fonction du temps de flottation en l'absence et en présence de l'ion sulfate

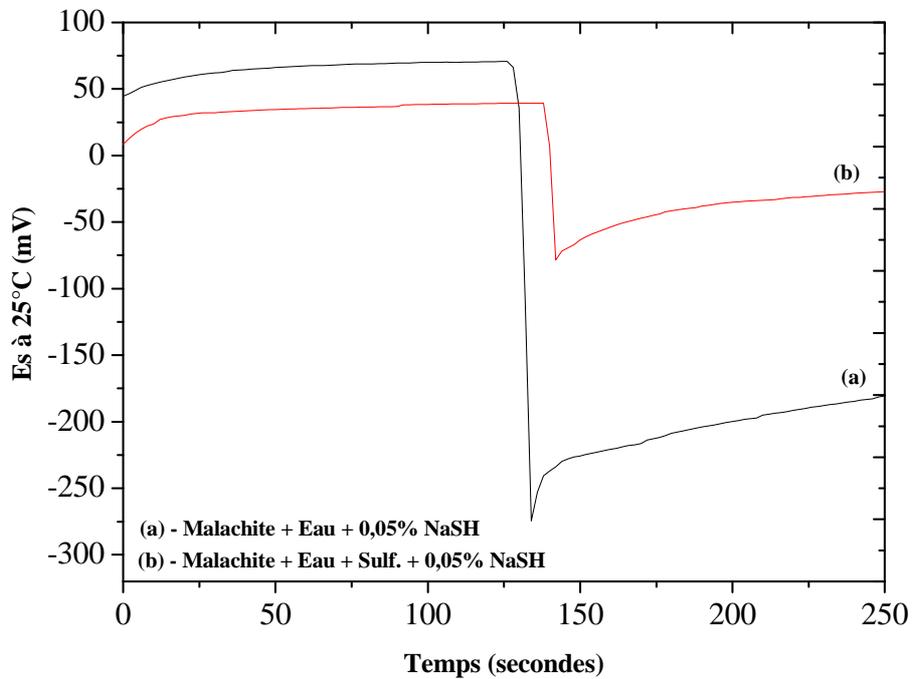


Figure 5. 12- Potentiel E_s en fonction du temps de conditionnement de la malachite en l'absence et en présence de l'ion sulfate

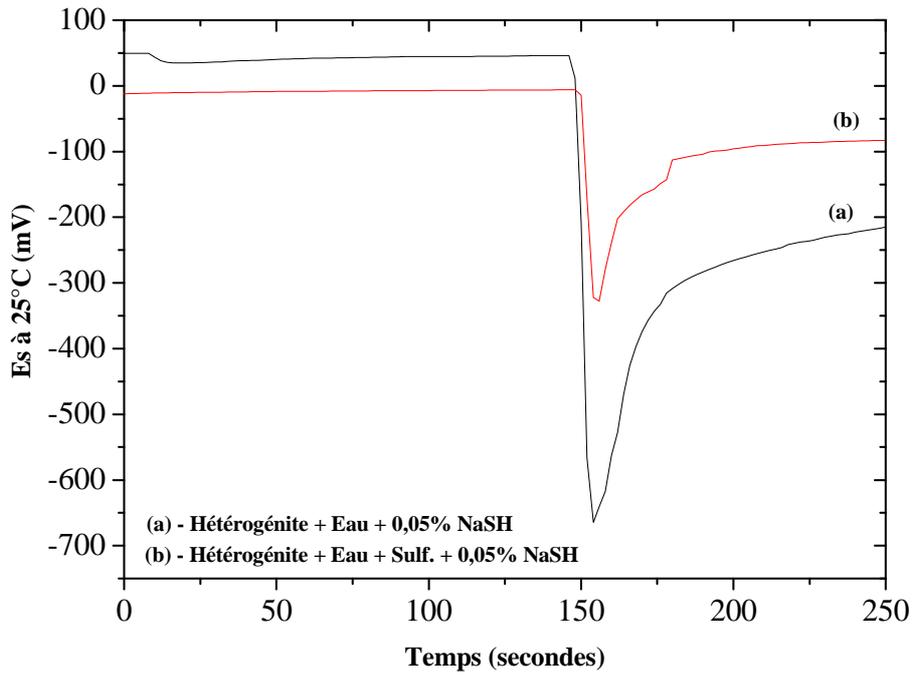


Figure 5. 13 – Potentiel Es en fonction du temps conditionnement de l’hétérogénite en l’absence et en présence de l’ion sulfate

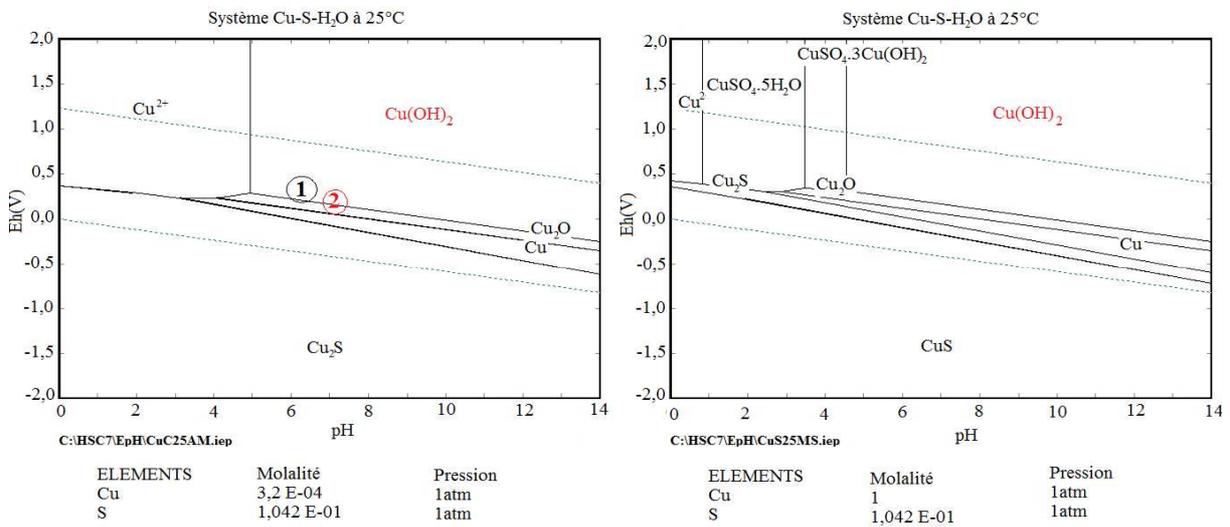


Figure 5. 14 - Diagramme Eh-pH du système Cu-S (sulfate)-H₂O

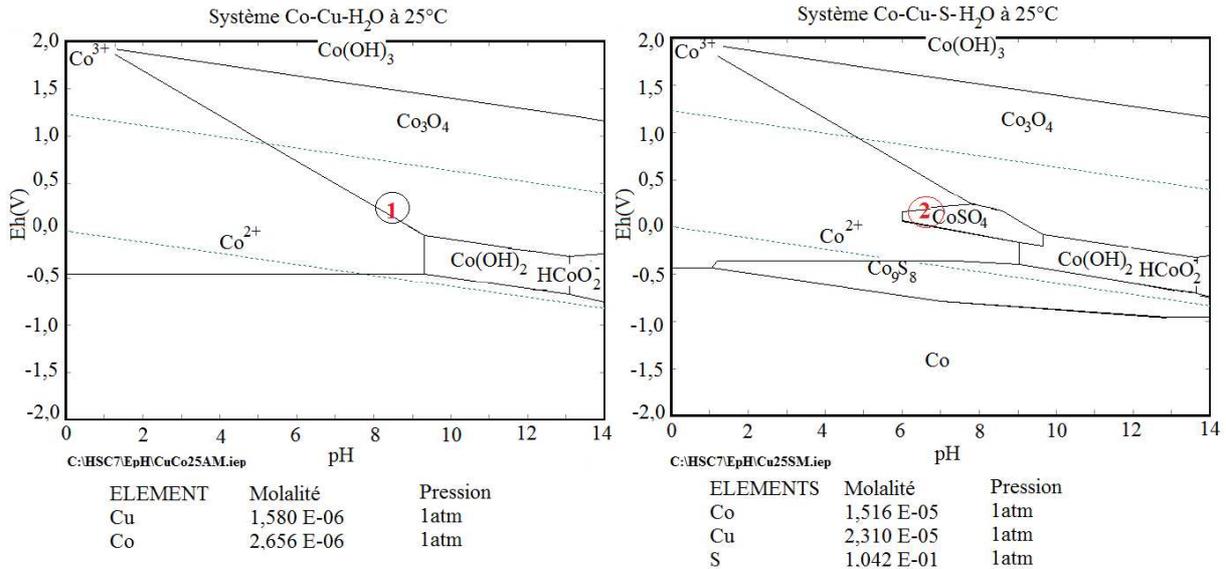
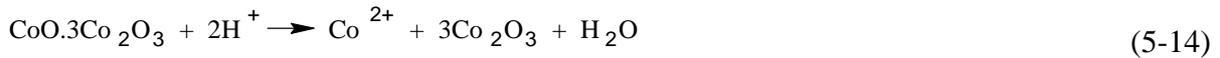
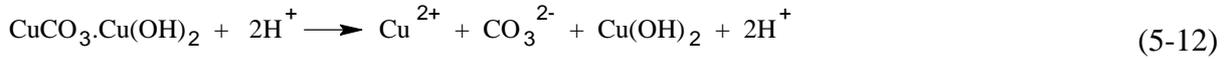
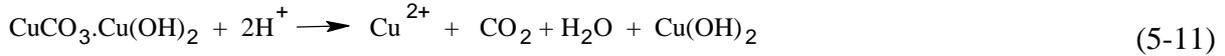


Figure 5. 15- Diagramme Eh-pH du système Co-Cu-S (sulfate)-H₂O

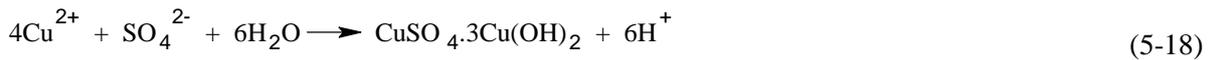
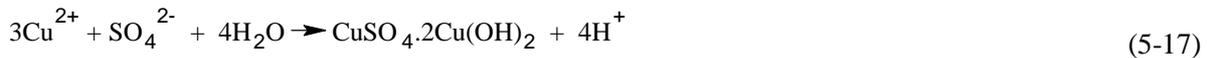
Les résultats repris à la figure 5.7 montrent que la récupération finale du cuivre dans le concentré ébauché avoisine celle d'une flottation des minerais sans apport de l'ion sulfate. C'est au début de la flottation des minerais que l'ion sulfate déprime la malachite et l'hétérogénite. Cette dépression est due à leur dissolution exagérée dans l'eau (figures 5.8 et 5.9). En effet, lorsque 1 g de malachite est agitée (3 min) à vitesse constante (250 rpm) dans l'eau déminéralisée (100 mL) contenant l'ion sulfate (10.000 mg/L), la concentration du cuivre dû à sa dissolution est multipliée par 78. Quant au cuivre et au cobalt libérés par l'hétérogénite, traité dans les mêmes conditions, leurs concentrations sont multipliées par 10 et par 9 respectivement.

L'ion sulfate favorise donc la dissolution de la malachite et de l'hétérogénite en rendant la pulpe oxydante dès le début de la flottation des minerais comme cela s'observe à la figure 5.10. Cela a pour conséquence, la hausse de la consommation des réactifs par les ions métalliques libérés en pulpe par la malachite et l'hétérogénite comme le confirme l'augmentation d'environ 70% de l'aire délimitée par les courbes et leurs lignes de base de la figure 5.11 et les tests de sulfuration de la malachite et de l'hétérogénite conditionnés avec une eau sulfatée (figures 5.12 et 5.13). Cette dissolution poussée de la malachite et de l'hétérogénite renforce leur hydrophilie. En effet, les diagrammes de Pourbaix des systèmes Cu-S-H₂O et Cu-Co-S-H₂O à 25°C (figures 5.14 et 5.15) montrent que l'hydroxyde cuivrique et le sulfate de cobalt II seraient les formes thermodynamiquement stables sous lesquelles

peuvent se trouver le cuivre et le cobalt. Le comportement de la malachite et de l'hétérogénite dans l'eau sulfatée peut-être décrit à l'aide des réactions chimiques suivantes :



D'après des études réalisées sur la formation des sulfates basiques du cuivre par Barton et Bethke (1960) et Yoder et al. (2007), un contact prolongé de la malachite avec l'ion sulfate (figure 5.14) déboucherait sur la formation de la chalcantite, l'antlérite et brochantite lesquels, sont des minéraux oxydés plus solubles que la malachite elle-même :



Nous émettons donc l'hypothèse que le ralentissement de la cinétique de récupération du cuivre et du cobalt, observé au début de la flottation des échantillons des minerais oxydés de Luiswishi, est dû à la dépression de la malachite et de l'hétérogénite engendrée par leur dissolution poussée en présence de l'ion sulfate. Cette dissolution détériorerait leur flottabilité suite à l'accroissement de leur caractère hydrophile qui favorise la libération des ions cuivre et cobalt lesquels, consommeraient inutilement le NaSH et le KAX en solution comme Bessière et al. (1991) et Reyes et al. (2009) l'ont indiqué dans leurs études. Le spectre IR de la malachite (figures 5.16 et 5.17) soumise aux tests de lixiviation et conditionnée dans l'eau sulfatée avec le NaSH et le KAX appuie l'explication avancée des faits observés.

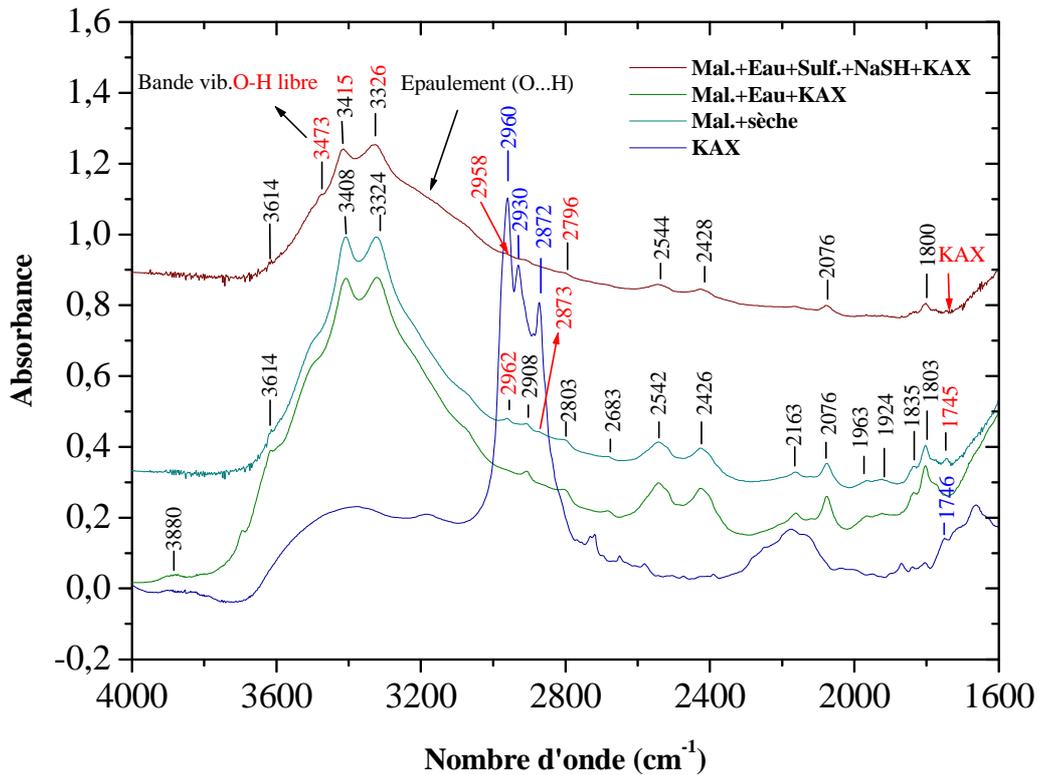


Figure 5. 16 - Impact de l'ion sulfate sur les bandes IR de la zone spectrale des fonctions de la malachite

Dans cette région spectrale de la malachite (figure 5.16), on note l'apparition d'une nouvelle bande IR (3473 cm^{-1}) attribuable aux vibrations caractéristiques des liaisons O-H libres. De plus, on y observe autour de 3200 cm^{-1} un épaulement caractéristique des vibrations des liaisons O-H de l'eau, l'élargissement de l'une des bandes IR (3415 et 3326 cm^{-1}) dues aux vibrations des liaisons dans les complexes hydroxylés de la malachite ainsi que la diminution de leurs aires. Ces quatre phénomènes indiquent la formation de l'hydroxyde cuivrique, la dissolution exagérée de la malachite et l'adsorption de l'eau sur sa surface. Les bandes IR observées à $2958_{[v_3]}$, $2796_{[v_1]}$, 1745 cm^{-1} attestent de l'adsorption du KAX sur la malachite reconnaissable par les groupements méthyles de sa chaîne carbonée. Cette attribution des bandes IR observées sur le spectre de la malachite a été faite en se servant des données spectroscopiques extraites des publications faites par Coates (2000) et Frost et al. (2004).

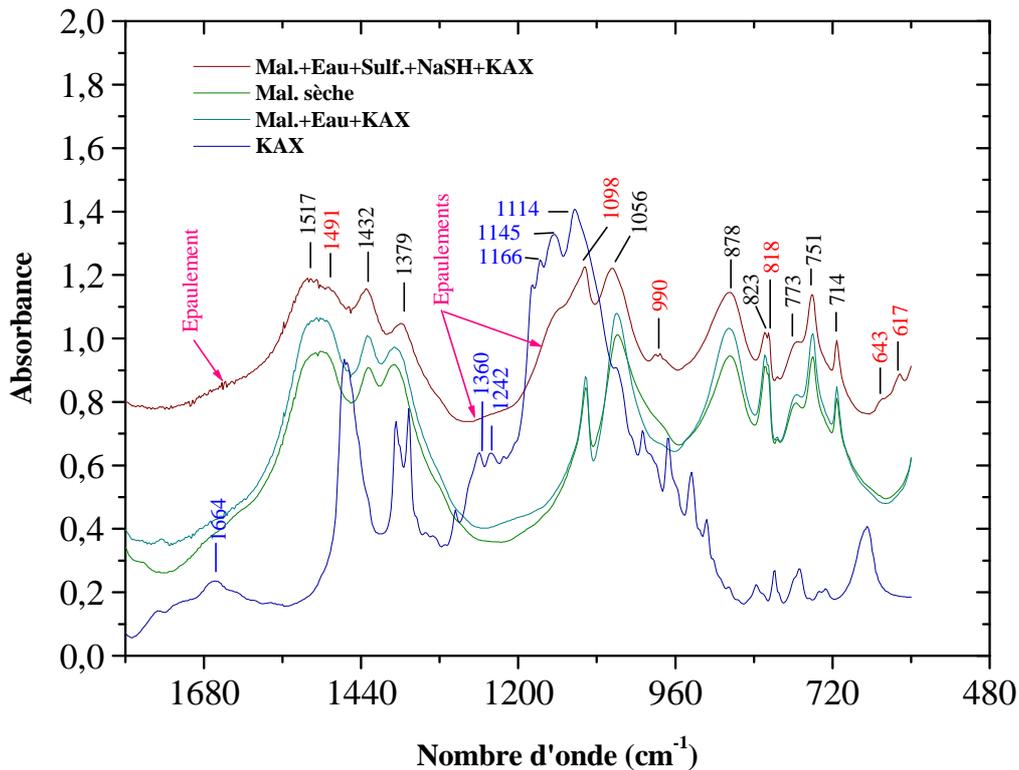


Figure 5. 17 - Impact de l'ion sulfate sur les bandes IR d'identification spectroscopique de la malachite

Dans la région du spectre fournissant la signature spectroscopique de la malachite (figure 5.17), on observe trois épaulements respectivement autour de 1645, 1247 et 1180 cm^{-1} . Comme Frost et al. (2004) l'on affirmé dans leurs études, le premier atteste de la présence d'une bande IR associée aux mouvements de balancement hors du plan des liaisons O-H de l'eau. Quant aux deux autres bandes, elles sont caractéristiques des vibrations des liaisons C-O et C=S du dixanthogène et du xanthate conformément aux résultats des recherches de Shankaranarayana et Patels (1961) et de Mielczarski et Mielczarski (2005). De plus, on note un élargissement des bandes IR associées aux vibrations antisymétriques des liaisons C-O des groupements carbonates de la malachite (1517, 1432, 1379 cm^{-1}) avec une diminution d'aires ainsi qu'un déplacement significatif de la dernière bande vers les petits nombres d'ondes (1389 à 1379 cm^{-1}). Par ailleurs, les bandes IR attribuables aux mouvements de balancement des liaisons O-H (1056 et 878 cm^{-1}) ont connu un élargissement ainsi qu'une augmentation d'intensité ou d'absorbance.

Les modifications de la forme, de la position et de l'intensité des bandes IR observées dans cette région spectrale attestent de l'hydratation de la malachite suite à une dissolution accompagnée d'une substitution de certains de ses groupements carbonates par les hydroxyles. Le collecteur s'y est adsorbé à la fois sous forme de xanthate et de dixanthogène. En s'inspirant des études réalisées par Frost et al. (2002), Lane (2007) et Schmidt et Lutz (1993), les bandes IR observées à 1098 [v3], 990 [v1], 617 et 643 [v4] cm^{-1} ont été attribuées aux mouvements de vibration et déformation caractéristiques des liaisons S-O des sulfates. Leur présence révèle l'adsorption ou la présence d'oxysulfures sur la malachite, c'est-à-dire des changements significatifs dans ses propriétés superficielles à la base de sa mauvaise flottabilité malgré l'adsorption du collecteur.

5.3.2. Comportement de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'ion thiosulfate

Cette étude du comportement de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'ion thiosulfate a été réalisée en utilisant la même procédure que dans le cas de l'ion sulfate. Les résultats auxquels elle a conduit sont présentés dans les figures 5.18 à 5.23.

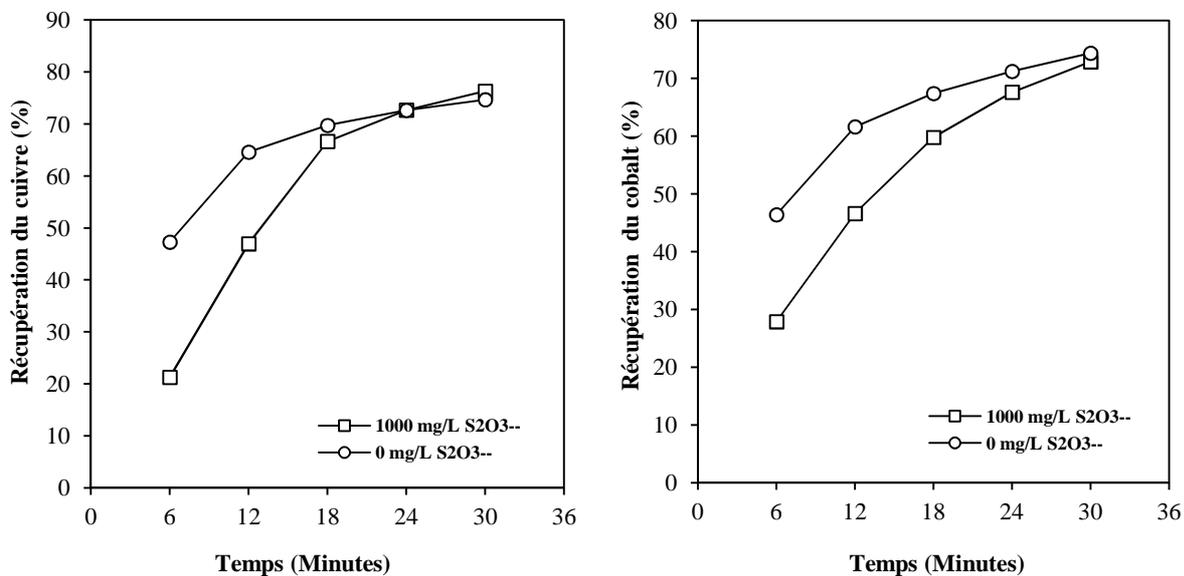


Figure 5. 18 - Récupération du cuivre et du cobalt en l'absence et en présence de l'ion thiosulfate

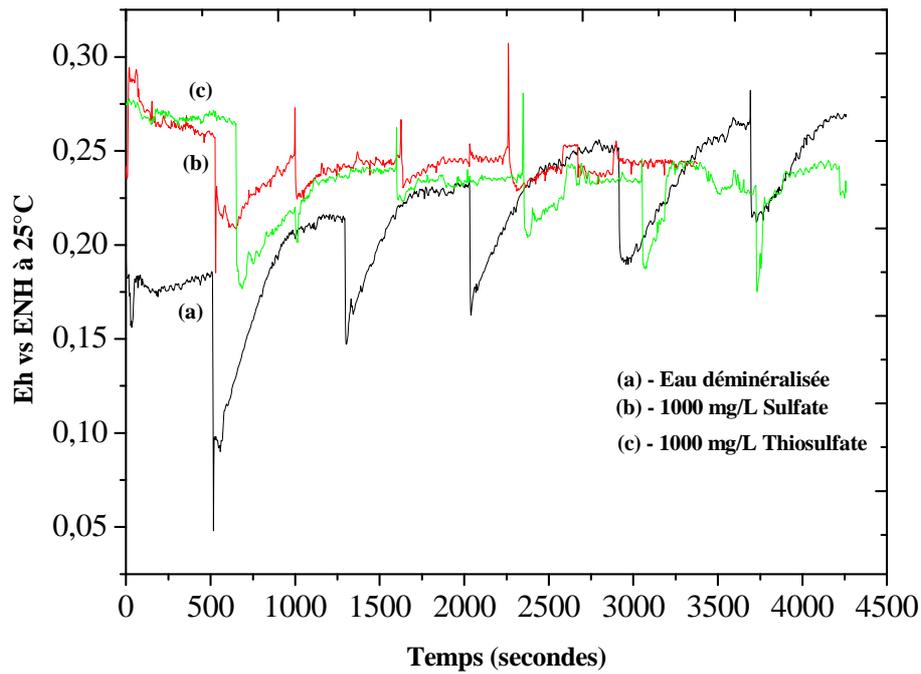


Figure 5. 19 - Potentiel redox de la pulpe en fonction du temps de flottation en l'absence et en présence des ions sulfate et thiosulfate

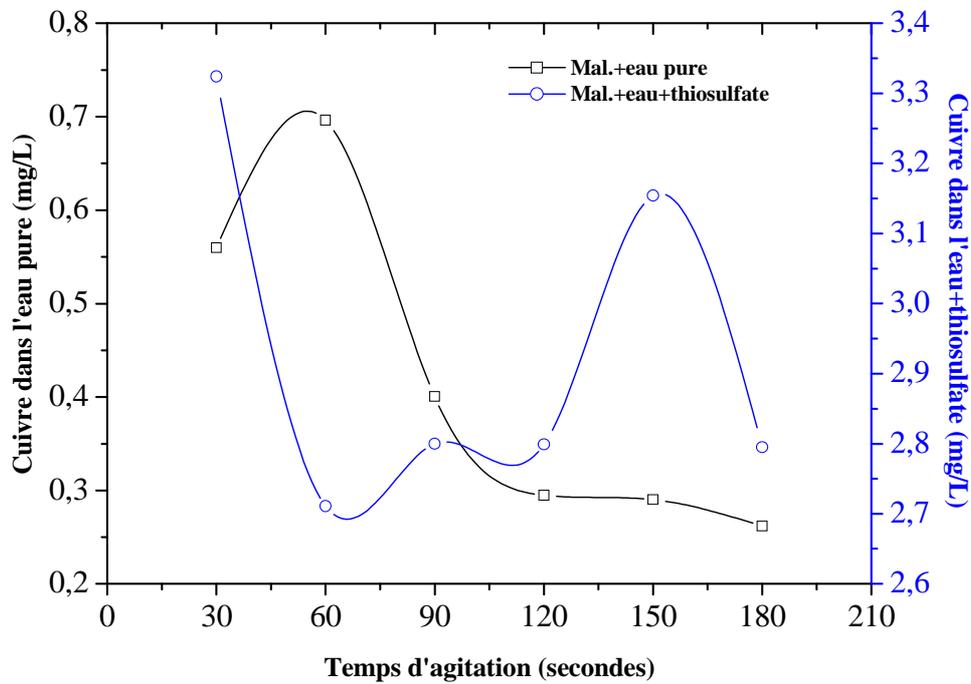


Figure 5. 20 - Dissolution de la malachite en l'absence et en présence de l'ion thiosulfate

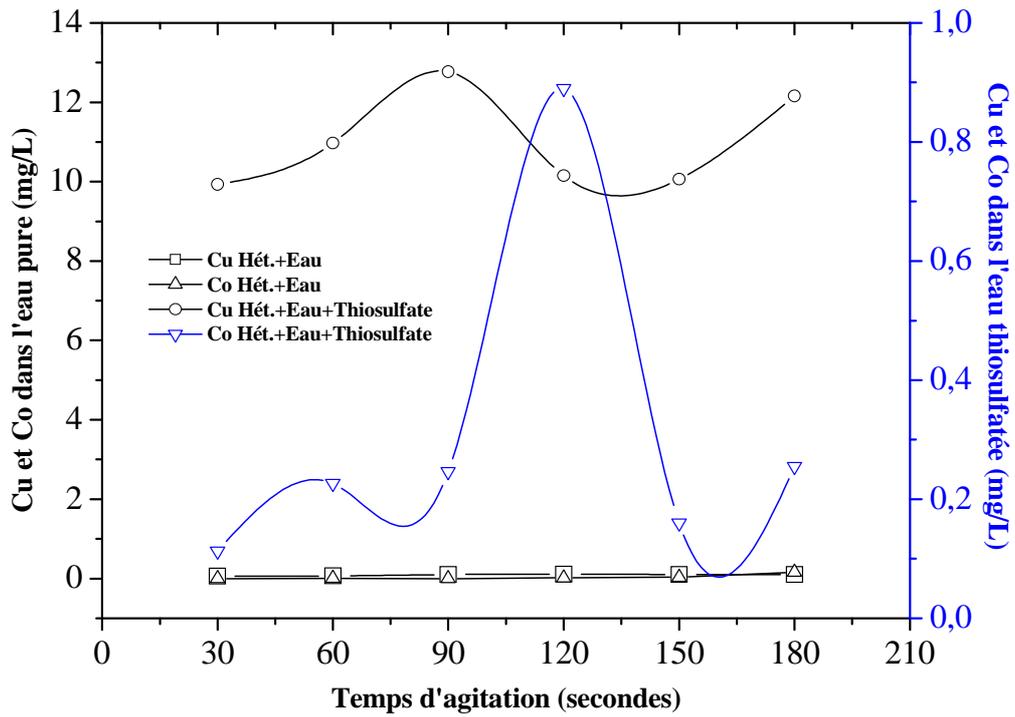


Figure 5. 21 - Dissolution de l'hétérogénite en l'absence et en présence de l'ion thiosulfate

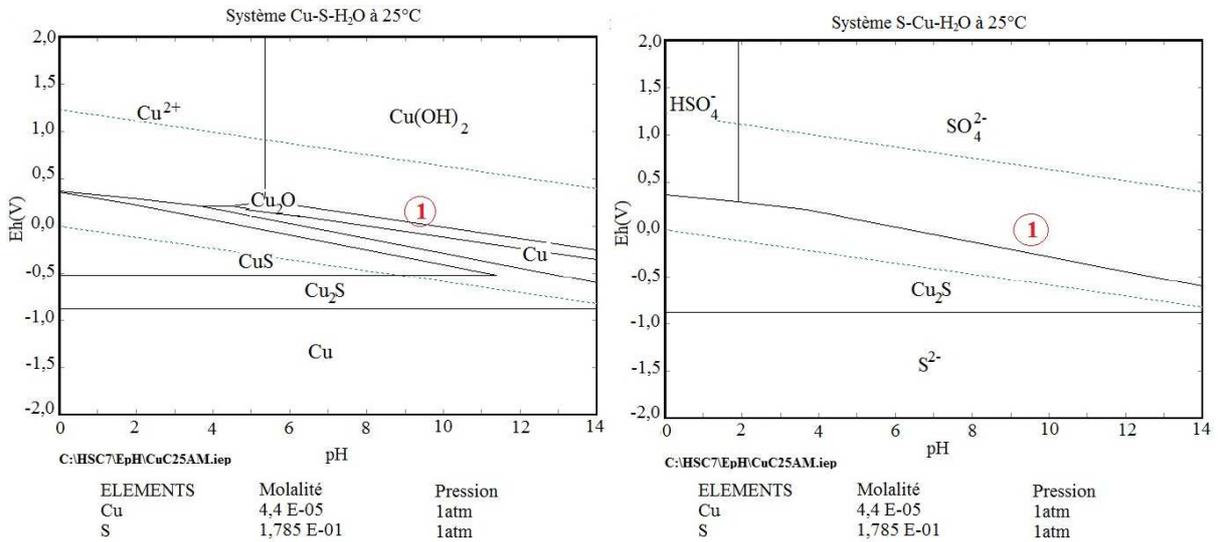


Figure 5. 22 - Diagramme Eh-pH du système Cu-S (thiosulfate) -H₂O

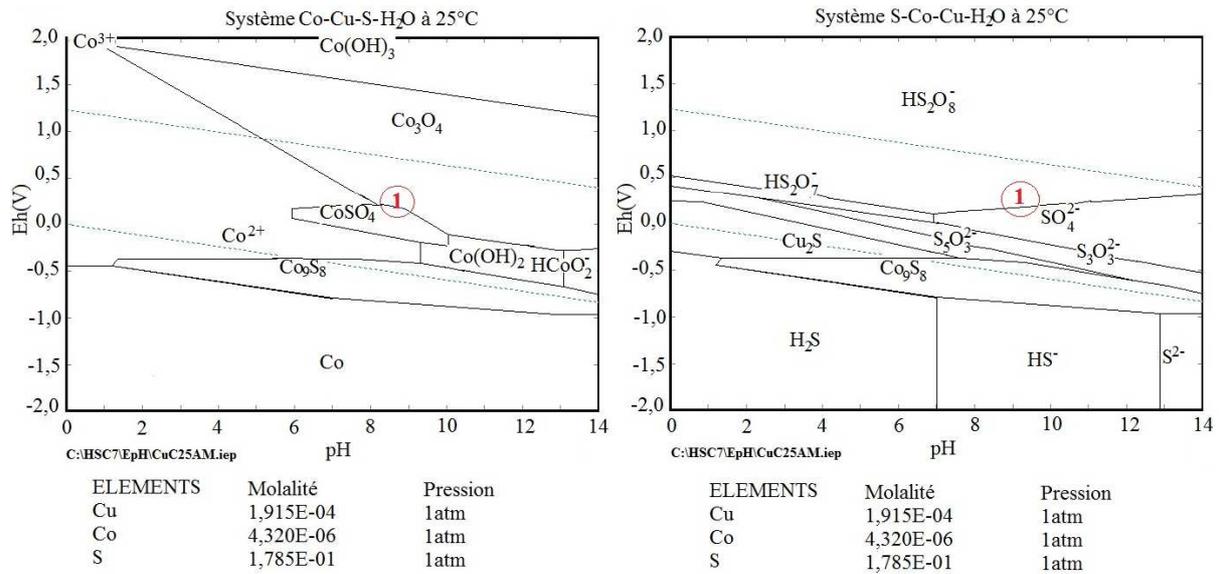
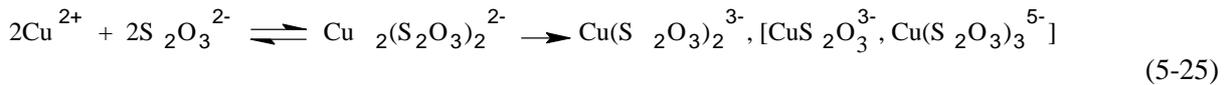
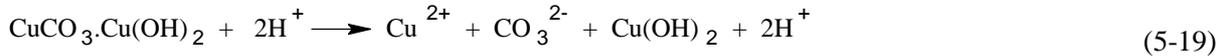


Figure 5. 23 - Diagramme Eh-pH du système Cu-Co-S (thiosulfate) - H₂O

Les résultats repris à la figure 5.18 montrent que l'ion thiosulfate ralentit la cinétique de récupération du cuivre et du cobalt en déprimant la malachite et l'hétérogénite. L'amélioration de la cinétique de récupération du cuivre et du cobalt, observée à mesure que le temps de flottation augmente (figure 5.18), signifie que l'ion thiosulfate s'est oxydé en ion sulfate. En effet, l'on a observée de frappantes similitudes dans l'évolution du potentiel redox de la pulpe lorsque des échantillons des minerais de Luiswishi sont broyés dans l'eau thiosulfatée et dans l'eau sulfatée (figure 5.19). Cela suppose que l'ion thiosulfate peut également engendrer une dissolution exagérée de la malachite et de l'hétérogénite. Cette hypothèse a été vérifiée par les tests de lixiviation dont les résultats ont indiqué une multiplication par 11 de la concentration du cuivre libéré par la malachite dans l'eau distillée (figure 5.20). Dans le cas de l'hétérogénite (figure 5.21), les mêmes tests ont montré que les concentrations du cuivre et du cobalt libérés en présence de $S_2O_3^{2-}$ étaient multipliées par 121 et 1,6 respectivement.

Par ailleurs, le diagramme de Pourbaix du système Cu - S (thiosulfate) - H₂O (figure 5.22) prévoit la conversion totale de l'ion thiosulfate en ion sulfate ainsi que la formation de la chalcosine - Cu₂S et de la covelline - CuS sur la malachite. Dans le cas de l'hétérogénite, les espèces chimiques thermodynamiquement stables sous lesquelles peut se trouver le cobalt sont le sulfate - CoSO₄ et l'hydroxyde cobalteux - Co(OH)₂ ainsi que l'oxyde

cobaltique - Co_3O_4 (figure 5.23). De plus, il est attendu que l'ion thiosulfate se convertisse en ions polythionate et sulfate. Ces prévisions thermodynamiques ainsi que le profil de concentration du cuivre présentés à la figure 5.20 permettent décrire le comportement de la malachite en présence de l'ion thiosulfate par les réactions chimiques suivantes :



Les réactions chimiques, ci-dessus, supposent une dissolution de la malachite suivie de la complexation et de la réduction des ions cuivre de sa surface ou libres en solution. Elles suggèrent également une tendance à l'épuisement de l'oxygène dissout dans la pulpe comme l'on indiqué Pourbaix et al. (2001), Ungureşan et Niac (2007) et Zhang (2004). L'anoxie de la pulpe et les complexes chargés négativement que pourrait engendrer l'ion thiosulfate sur la surface de la malachite gêneraient sa sulfuration et l'adsorption du collecteur (Bulatovic, 2007 ; Matveeva et Gromova, 2006 ; Zhang, 2004). Cette hypothèse a été validée par le suivi de l'évolution de la concentration en oxygène dissout dans la pulpe pendant la flottation des échantillons des minerais de Luiswishi avec l'eau thiosulfatée et des tests de sulfuration de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'ion thiosulfate (figures 5.24 à 5.26).

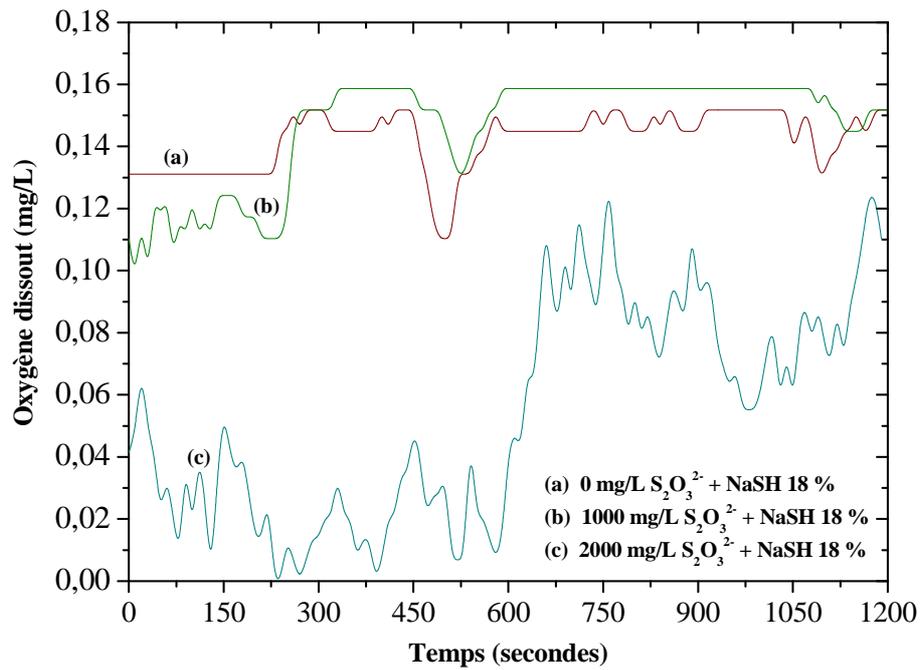


Figure 5. 24 - Oxygène dissout dans la pulpe en fonction du temps de flottation en l'absence et en présence de l'ion thiosulfate

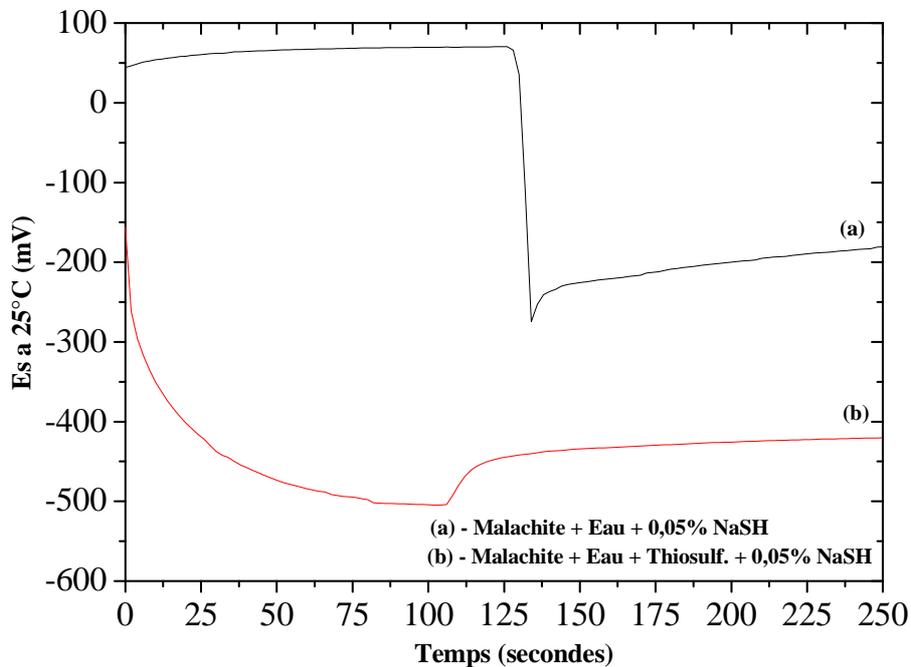


Figure 5. 25 – Potentiel E_s en fonction du temps de sulfuration de la malachite en l'absence et présence de l'ion thiosulfate

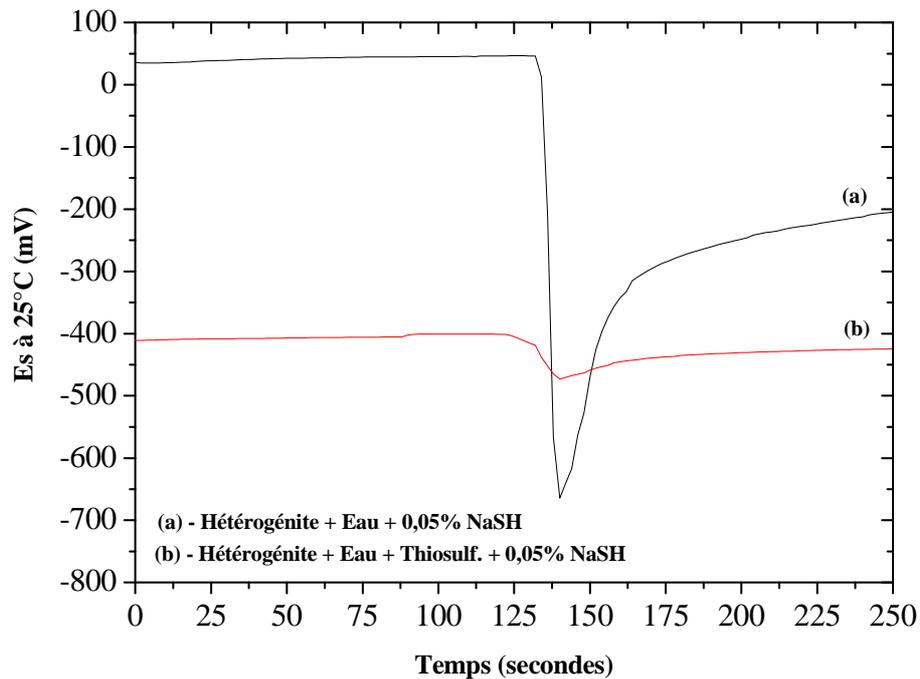


Figure 5. 26 – Potentiel E_s en fonction du temps de sulfuration de l'hétérogénite en l'absence et en présence de l'ion thiosulfate

Concernant l'hétérogénite, sa dépression proviendrait également de sa dissolution exagérée en présence de l'ion thiosulfate suite à la réduction du cobalt III en cobalt II, la complexation des ions libres de sa surface ainsi que l'excès du sulfurant engendré dans la pulpe par la consommation exagérée de l'oxygène dissout (figure 5.26).

L'interprétation du spectre infrarouge enregistré lors de l'analyse par réflexion diffuse ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) de la malachite conditionnée avec le NaSH et le KAX en présence de l'ion thiosulfate confirme l'hypothèse d'une complexation des ions cuivre libres de sa surface évoquée plus haut pour expliquer les perturbations sur sa sulfuration. Les données spectroscopiques infrarouges confirment également l'hypothèse selon laquelle un excès du sulfurant engendré par la consommation ou l'épuisement de l'oxygène dissout dans la pulpe suite à l'oxydation de l'ion thiosulfate en ions polythionate et sulfate bloquerait l'adsorption du collecteur sur la surface de la malachite et de l'hétérogénite (figures 5.27 et 5.28).

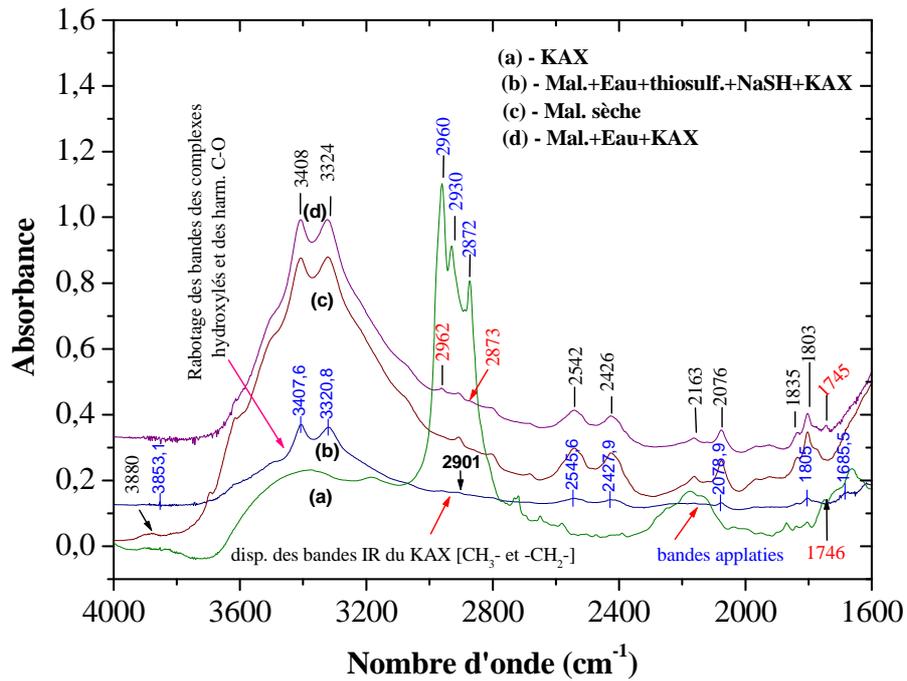


Figure 5.27 - Impact de l'ion thiosulfate sur bandes IR de la région des fonctions de la malachite

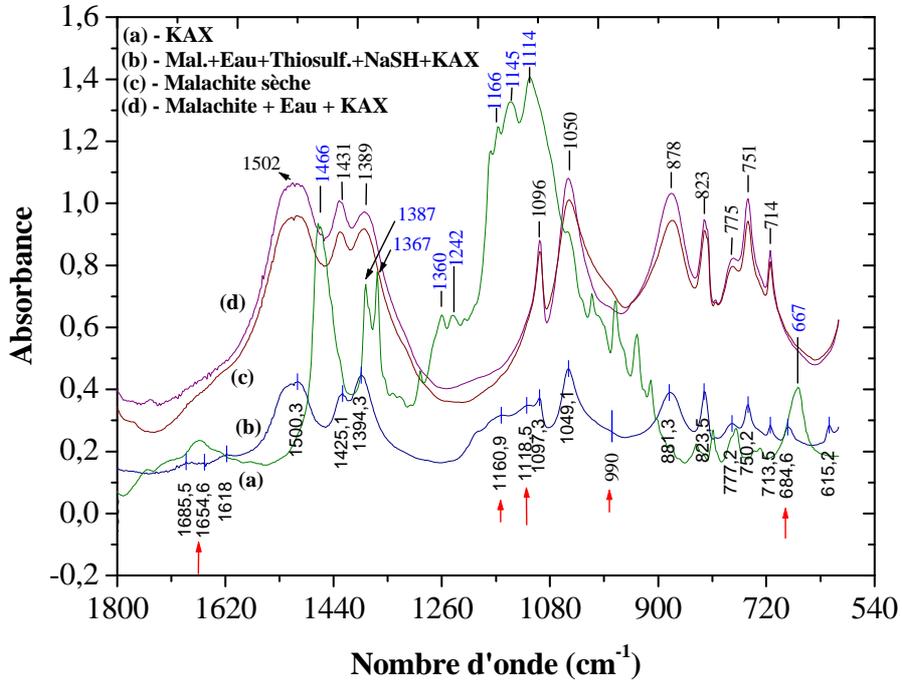


Figure 5.28 - Impact de thiosulfate sur les bandes IR de la région d'identification spectroscopique de la malachite

Dans la région spectrale réservée aux groupements fonctionnels (figure 5.27), la dissolution exagérée de la malachite se perçoit nettement à travers la réduction significative d'aires des bandes IR associées aux vibrations des liaisons O-H dans les complexes hydroxylés. L'évanouissement des harmoniques des bandes IR associées aux vibrations des liaisons C-O dans les groupements carbonates de la malachite est une autre manifestation de sa dissolution exagérée. La diminution de l'absorbance des radiations IR, observée dans toute cette région spectrale, révèle une faible hydrophobisation de la malachite dont l'hydratation est confirmée par la formation des liaisons *ponts d'hydrogène* sur ses liaisons O-H. En effet, l'une des bandes IR représentatives des vibrations exécutées par ces liaisons s'est déplacée de 3324 à 3321 cm^{-1} (Frost et al.2004). L'adsorption du collecteur sur la malachite est difficile en présence de l'ion thiosulfate vu la disparition sur le spectre des bandes IR (2960, 2930 et 2873 cm^{-1}) associées aux vibrations des liaisons C-H des groupements méthyles et méthylènes de la chaîne carbonée du KAX. De plus, l'absence des bandes IR caractéristiques des liaisons du xanthate (1182 cm^{-1}) et du dixanthogène (1262 et 1242 cm^{-1}) tels que définies par Mielczarski et Mielczarski (2005) est indicatrice d'une perturbation sur l'adsorption du KAX dans un excès d'ions SH^- et S^{2-} (Gupta et al. 2003). Par ailleurs, on note une tendance à disparaître de l'ensemble des bandes IR du spectre de la malachite, la présence des nouvelles bandes IR (1655, 1161, 1119_[v3], 990_[v1], 684 et 615 cm^{-1}) dans la région (1600 – 400 cm^{-1}) réservée à son identification spectroscopique (figure 5.28) et plus particulièrement, la présence des bandes attribuables aux vibrations des liaisons S-O caractéristiques des oxysulfures (Lefèvre, 2004). Ces différents faits constituent des indications irréfutables d'une profonde modification des propriétés superficielles de la malachite suite à sa dissolution exagérée, la complexation des ions libres de sa surface et la formation et/ou l'adsorption d'entités chimiques étrangères. Sur base du diagramme de Pourbaix de la figure 5.22 et des données spectroscopiques de la figure 5.28, on peut affirmer que les oxysulfures observés à la surface de la malachite proviennent aussi de l'oxydation du Cu_2S et du CuS par l'air.

5.3.3. Comportement de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'ion bicarbonate

Les résultats de l'étude du comportement de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'ion bicarbonates sont présentés dans les figures 5.29 à 5.34.

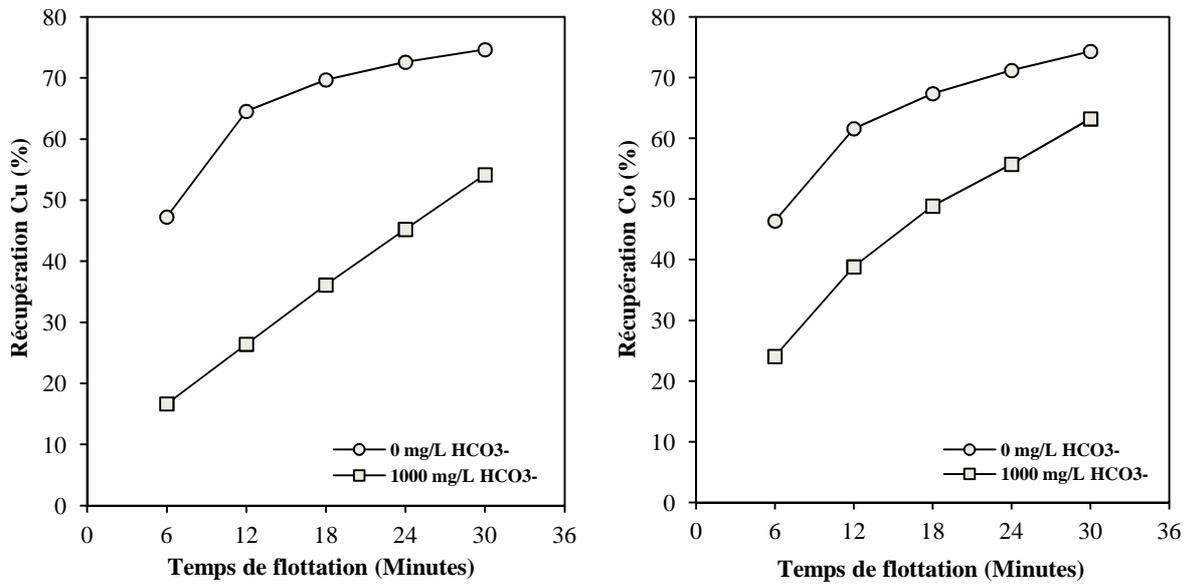


Figure 5. 29 - Récupération du cuivre et du cobalt en fonction du temps de flottation en l'absence et en présence de l'ion bicarbonate

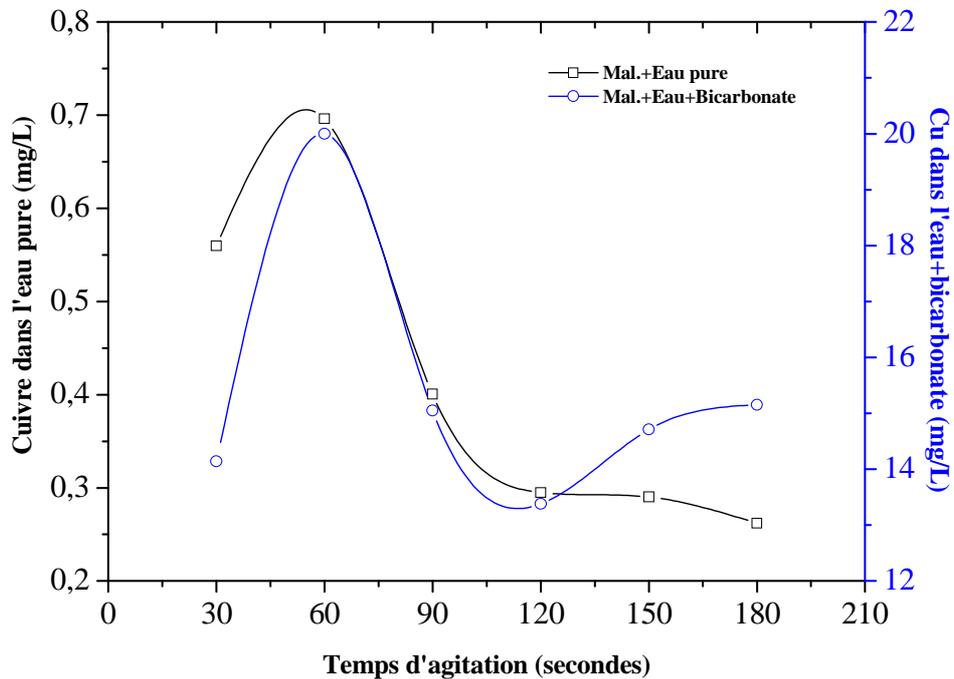


Figure 5. 30 - Dissolution de la malachite dans l'eau distillée en l'absence et en présence de l'ion bicarbonate

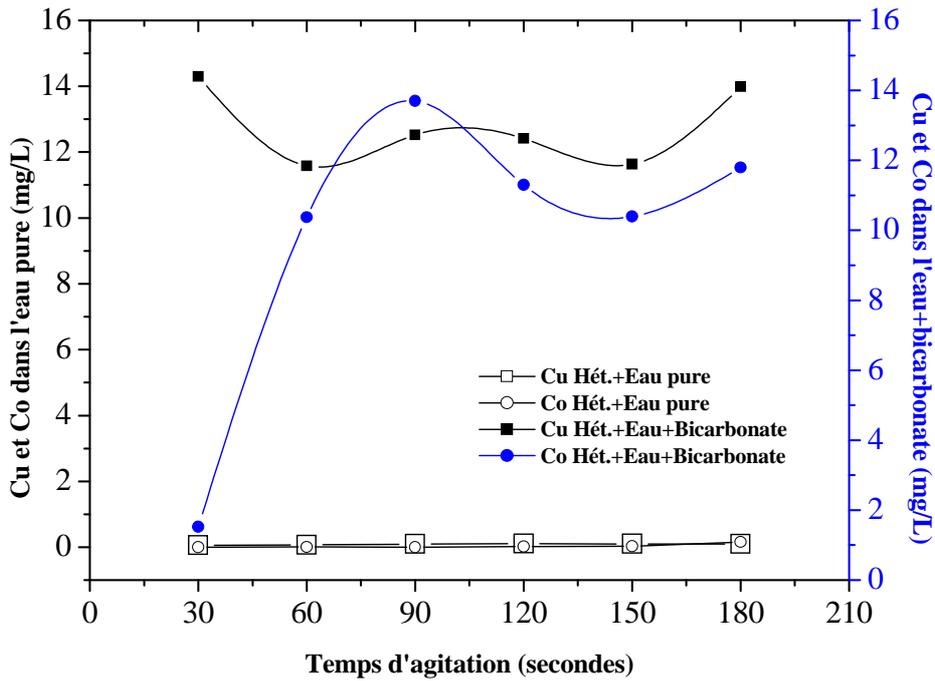


Figure 5. 31 - Dissolution de l'hétérogénite dans l'eau distillée en l'absence et en présence de l'ion bicarbonate

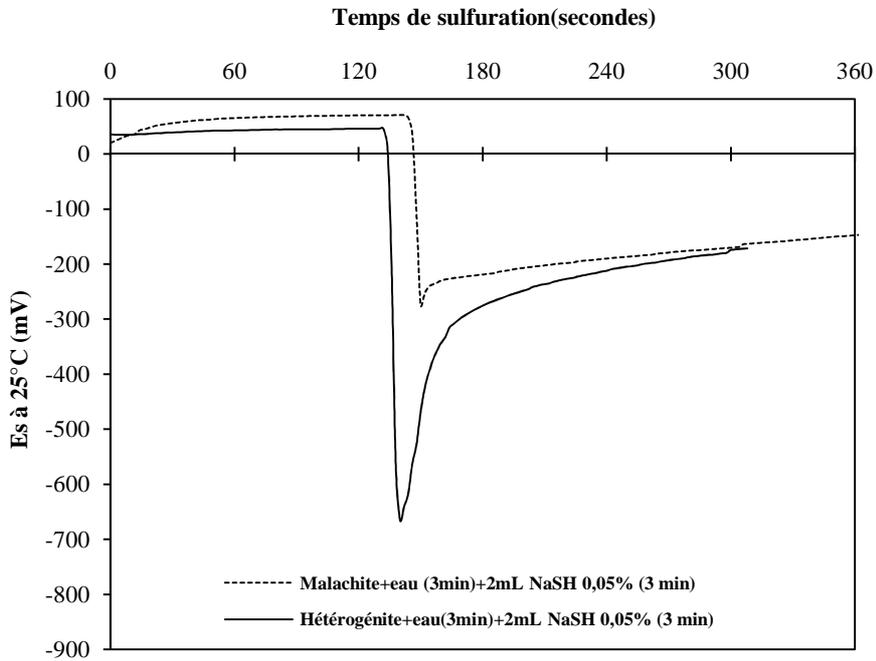


Figure 5. 32 – Potentiel Es en fonction du temps de sulfuration de la malachite et de l'hétérogénite en l'absence de l'ion bicarbonate

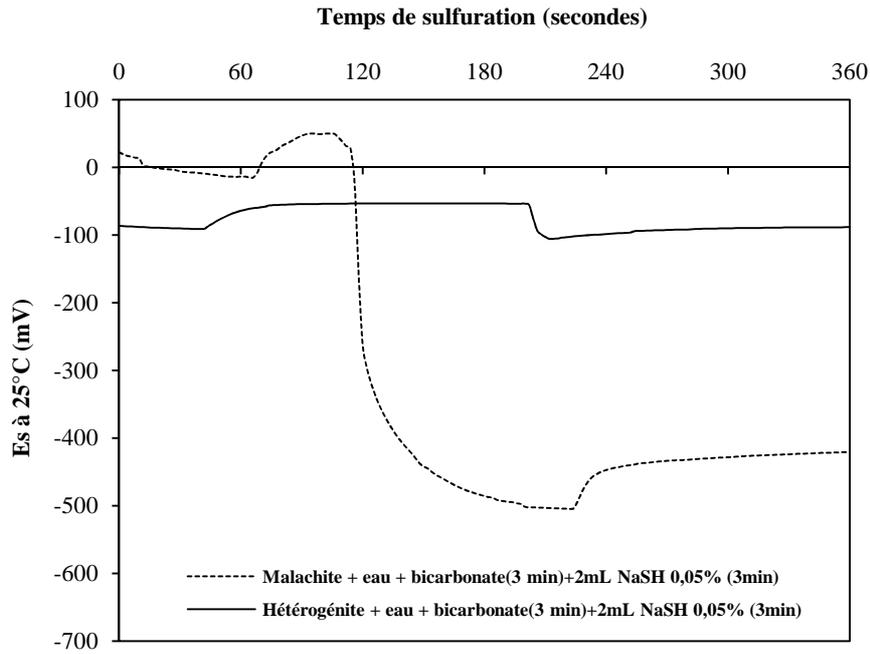


Figure 5. 33 – Potentiel Es en fonction du temps de sulfuration de la malachite et de l’hétérogénite en présence de l’ion bicarbonate

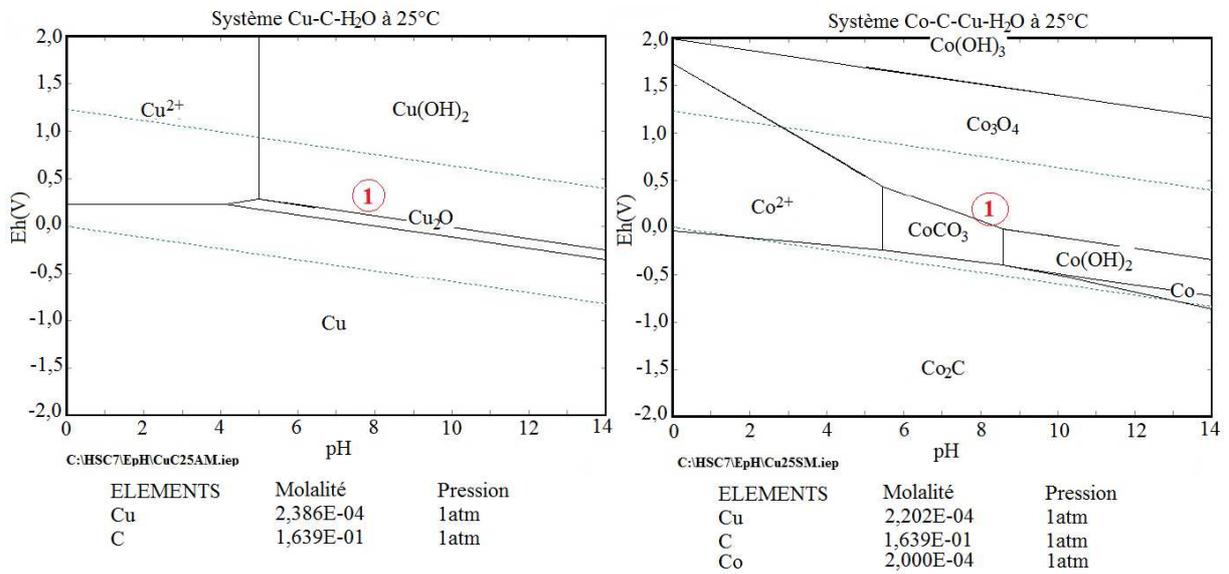


Figure 5. 34 - Diagrammes Eh-pH des systèmes Cu-C (bicarbonate) -H₂O et Cu-Co - C (bicarbonate) - H₂O

Les résultats repris à la figure 5.29 montrent que l’ion bicarbonate déprime la malachite et l’hétérogénite vu qu’il engendre des baisses de la récupération d’environ 27%

pour le cuivre et 15% pour le cobalt. Son effet déprimant plus prononcé sur la malachite est dû à une dissolution exagérée de la malachite et de l'hétérogénite (figures 5.30 et 5.31). En effet, les tests de lixiviation ont montré que la concentration du cuivre libéré par la malachite dans l'eau distillée est multipliée par 58 en sa présence. Celles du cuivre et du cobalt libérés par l'hétérogénite sont multipliées par 139 et par 75 respectivement. Cette dissolution exagérée de la malachite et de l'hétérogénite se perçoit via la surconsommation du sulfurant observée pendant leurs tests de sulfuration (figures 5.31 et 5.33). Elle a été confirmée par la mesure du potentiel Es pendant la flottation des échantillons des minerais de Luiswishi avec l'eau bicarbonatée (figure 5.34).

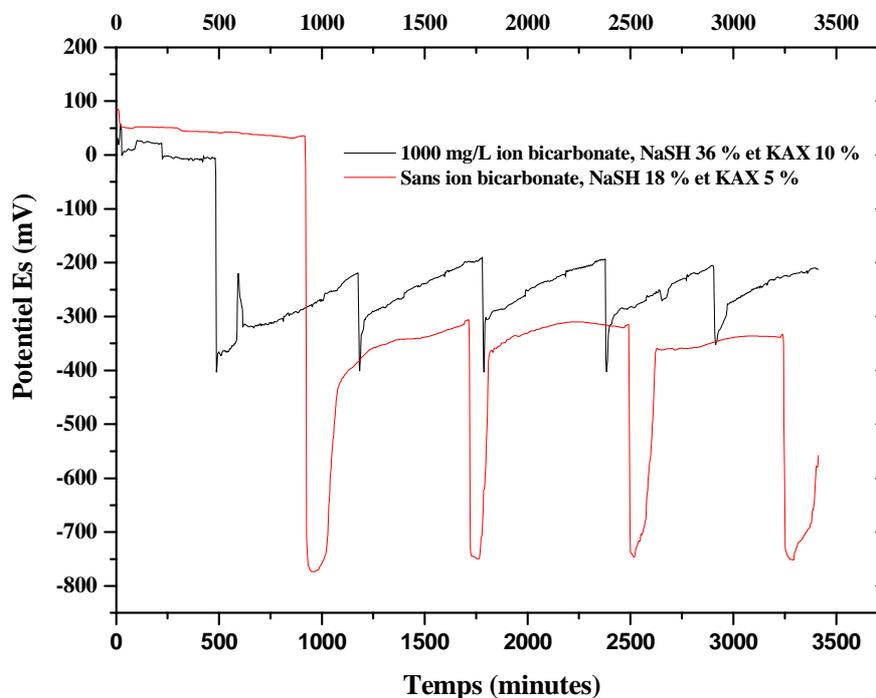


Figure 5. 35 -Potentiel Es en fonction du temps de flottation en l'absence et en présence de l'ion bicarbonate

De plus, le diagramme de Pourbaix de la figure 5.34, construit avec les données des tests de lixiviation de la malachite et de l'hétérogénite dans une eau bicarbonatée (10.000 mg/L), permet de prédire que $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{CoCO}_3/\text{Co}(\text{OH})_2$ en équilibre avec Co_3O_4 seraient les espèces chimiques thermodynamiquement stables sous lesquelles peuvent se trouver le cuivre et le cobalt libérés par la malachite et l'hétérogénite. La formation de ces espèces chimiques à la surface de la malachite et de l'hétérogénite suppose une augmentation de leurs

solubilités naturelles, c'est-à-dire une affinité prononcée pour l'eau conduisant à un accroissement de leur hydrophilie. Cette hypothèse a été validée par l'augmentation de la récupération du cuivre et du cobalt observée lorsque les échantillons des minerais de Luiswishi sont broyés et flottés dans l'eau bicarbonatée (1000 mg/L) avec des doses croissantes du KAX (figures 5.36 et 5.37). Les résultats obtenus signifient qu'en présence de l'ion bicarbonate, des doses plus importantes du collecteur sont requises pour vaincre l'hydrophilie de la malachite et de l'hétérogénite et améliorer leur flottabilité. Cela se traduit par une augmentation significative de la récupération du cuivre et du cobalt malgré la présence de l'ion bicarbonate chaque fois que la concentration du collecteur est augmentée.

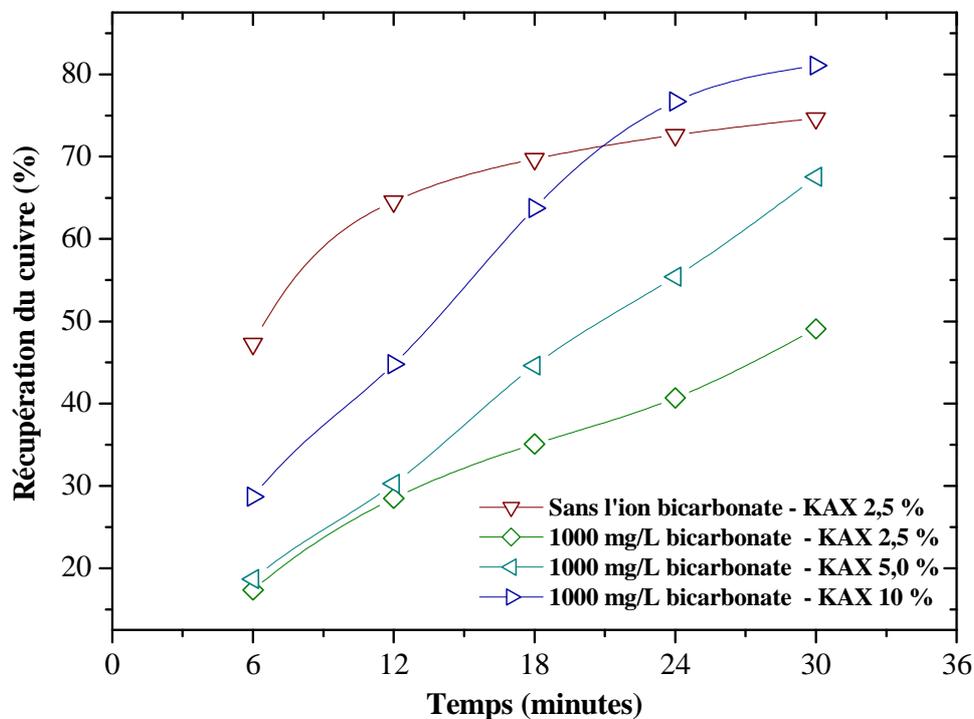


Figure 5. 36 – Récupération du cuivre en fonction du temps de flottation et de la concentration du collecteur en présence de l'ion bicarbonate

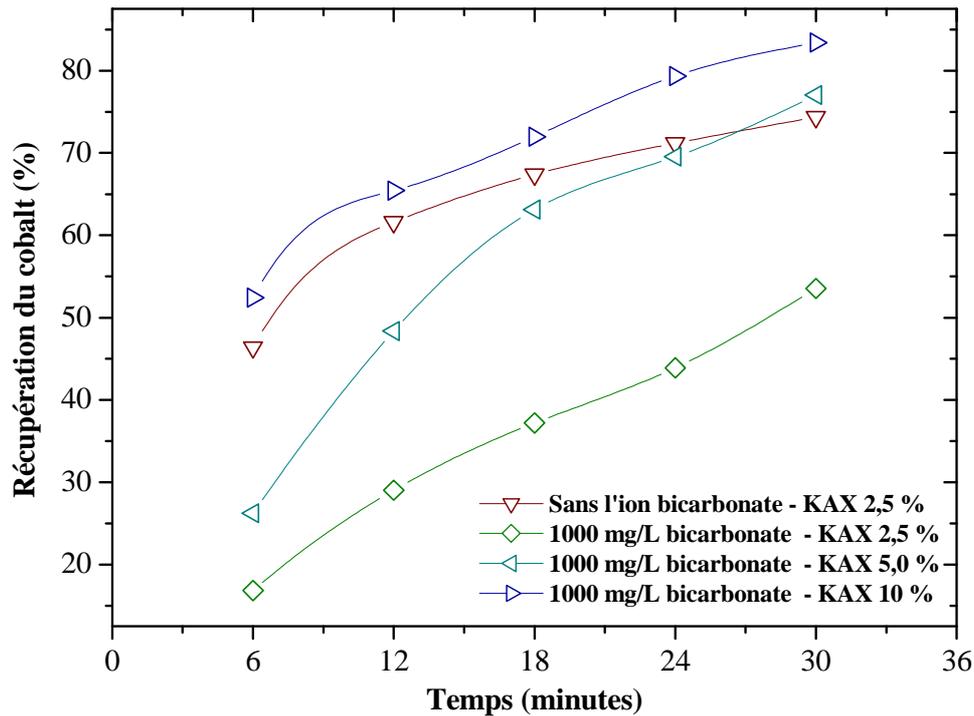


Figure 5. 37 – Récupération du cobalt en fonction du temps de flottation et de la concentration du collecteur en présence de l'ion bicarbonate

L'amélioration de la récupération du cobalt est plus grande par rapport à celle du cuivre même aux premiers instants de la flottation des minerais de Luiswishi. Cela est une expression de la faible sensibilité de l'hétérogénite à l'action déprimante de l'ion bicarbonate. L'hypothèse de la dépression de la malachite et de l'hétérogénite par l'ion bicarbonate suite à l'accroissement de leur hydrophilie a été également validée par l'analyse de la malachite, par réflexion diffuse dans le domaine spectral allant de 4000 à 400 cm^{-1} à l'aide des radiations infrarouges, après son conditionnement avec le NaSH et le KAX (figures 5.38 et 5.39) dans l'eau bicarbonatée (10.000 mg/L).

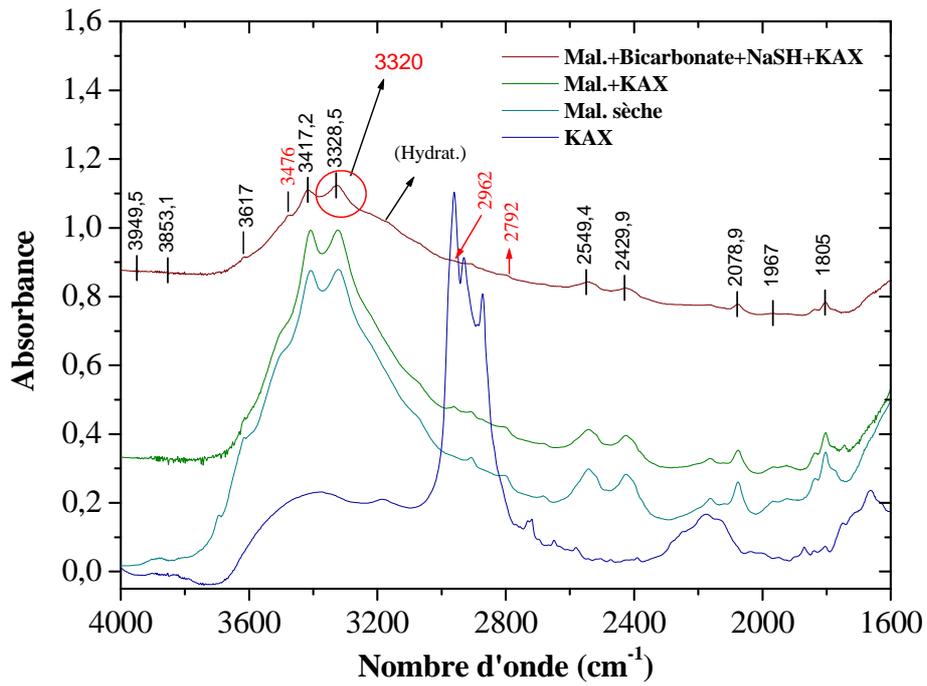


Figure 5. 38 - Impact de l'ion bicarbonate sur les bandes IR de la région des fonctions de la malachite

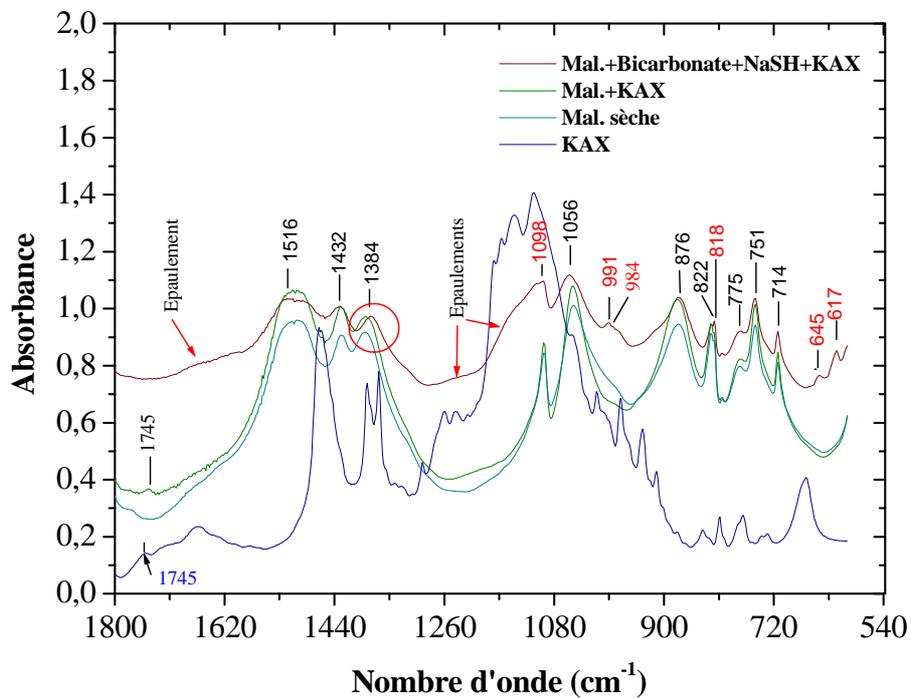


Figure 5. 39 - Impact de l'ion bicarbonate sur les bandes IR d'identification spectroscopique de la malachite

Le collecteur s'est donc adsorbé sur la malachite étant donné la présence dans le spectre des bandes IR (2962 et 2792 cm^{-1}) associées aux vibrations des liaisons C-H des groupements méthyles du KAX. Les épaulements observés à 1240 et 1166 cm^{-1} révèlent que le KAX s'est fixé sur la malachite sous forme de dixanthogène et de xanthate. Quant à la bande IR observée à 3476 cm^{-1} , elle est caractéristique des vibrations associées aux liaisons O-H libres et fortes, c'est-à-dire sans liaisons *ponds d'hydrogène*. Celle observée autour de 3320 cm^{-1} , est attribuable aux vibrations des liaisons O-H avec des *ponds d'hydrogène* caractéristiques de l'hydroxyde cuivrique hydraté comme indiqué dans les études réalisées par Balintova (2012) et Rath et al. (2001). Son autre bande IR, c'est-à-dire celle associée aux mouvements de balancement en dehors du plan des liaisons O-H (1382 cm^{-1}), est certainement masquée par la bande décrivant les vibrations antisymétriques des liaisons C-O dans les groupements carbonates de la malachite.

Les épaulements observés autour de 3200 et 1640 cm^{-1} sont dues à l'adsorption de l'eau sur la malachite. Ces épaulements, l'élargissement observé au niveau des bandes associées aux vibrations [v3] des liaisons C-O dans les groupements carbonates ainsi que le déplacement de l'une d'elles vers les petits nombres d'ondes (1389 à 1384 cm^{-1}) corroborent l'hypothèse de l'accroissement de l'hydrophilie de la malachite évoquée afin d'expliquer sa dépression par l'ion bicarbonate. Par ailleurs, l'élargissement des bandes IR observées sur le spectre à 1516 et 1056 cm^{-1} d'une part et d'autre part, l'augmentation de l'absorbance de la dernière d'entre elles sont les preuves supplémentaires d'un renforcement de l'hydratation de la malachite par la formation des *ponds d'hydrogène* sur ses groupements carbonates et hydroxyles naturelles et ceux dues à son hydroxylation. Quant aux nouvelles bandes observées (1493, 1098, 991, 984, 646 et 617 cm^{-1}) sur le spectre IR de la malachite, elles sont dans leur majorité associées aux vibrations et déformations caractéristiques des liaisons S-O typiques des oxysulfures. Ces derniers résulteraient de l'oxydation des réactifs de flottation libres ou adsorbés sur la malachite. L'hypothèse selon laquelle les oxysulfures observés sur le spectre IR de la malachite proviendraient de la dégradation des réactifs de flottation a été vérifiée en mesurant le potentiel redox et la concentration en oxygène dissout dans la pulpe (figure 5.40 et 5.41) pendant la flottation des échantillons des minerais de Luiswishi avec l'eau bicarbonatée (1000 mg/L).

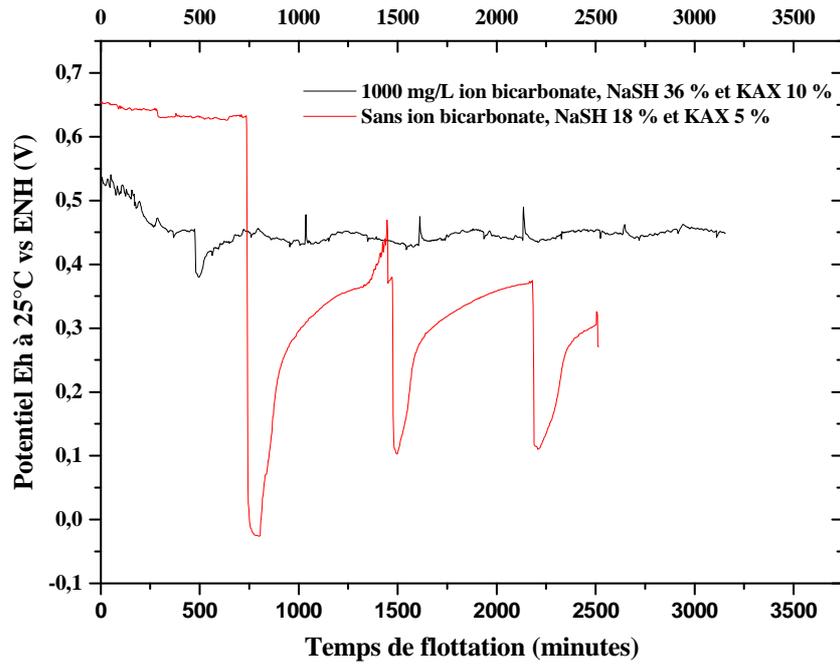


Figure 5. 40 - Potentiel redox de la pulpe en fonction du temps de flottation en l'absence et en présence de l'ion bicarbonate

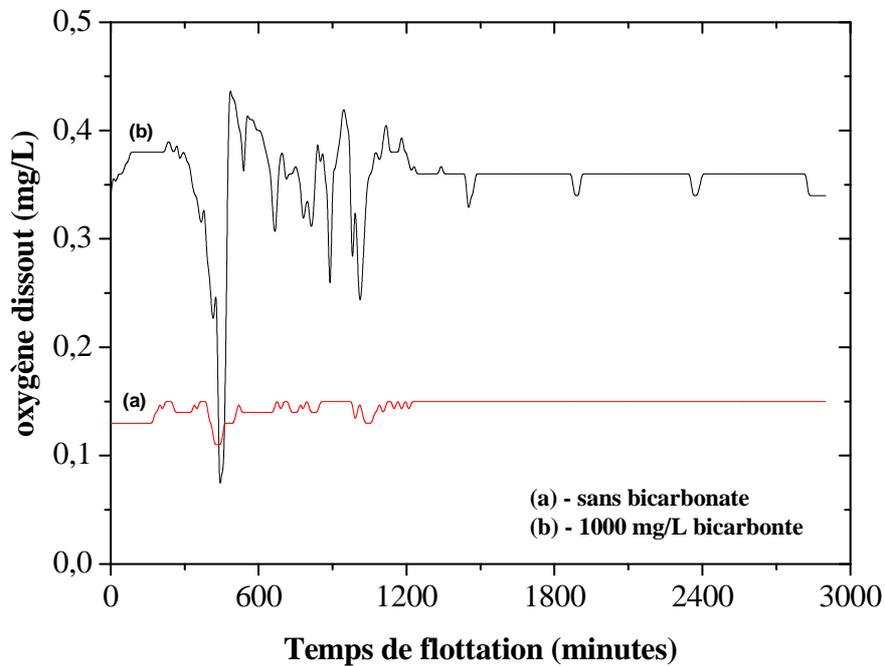
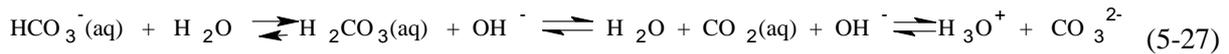


Figure 5. 41 - Concentration en oxygène dissout dans la pulpe en fonction du temps de flottation en l'absence et en présence de l'ion bicarbonate

L'importante dissolution de l'oxygène dans la pulpe observée (figures 5.40 et 5.41) à travers l'évolution du potentiel redox et de la concentration en oxygène dissout serait due au remplacement du dioxyde de carbone dissout dans l'eau suite à la réaction d'hydrolyse de l'ion bicarbonate :



Ce remplacement du dioxyde de carbone dissout dans l'eau par l'oxygène de l'air injecté dans la pulpe pendant la flottation des minerais est la cause de la présence marquée des minéraux de la gangue dans le concentré (figures 4.19 à 4.21) observée lorsque l'eau d'alimentation renferme une quantité appréciable de l'ion bicarbonate. Elle est effectivement due à une désorientation de l'action du collecteur via son oxydation en dixanthogène (Wills et Napier-Munn, 2006) et à un entrainement mécanique des *slimes* (figure 4.21). La dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau de la pulpe a été confirmée par le suivi de l'évolution du pH pendant le conditionnement de la malachite et de l'hétérogénite dans l'eau distillée avec le NaSH et le KAX (figures 5.42 et 5.43) en présence de l'ion bicarbonate.

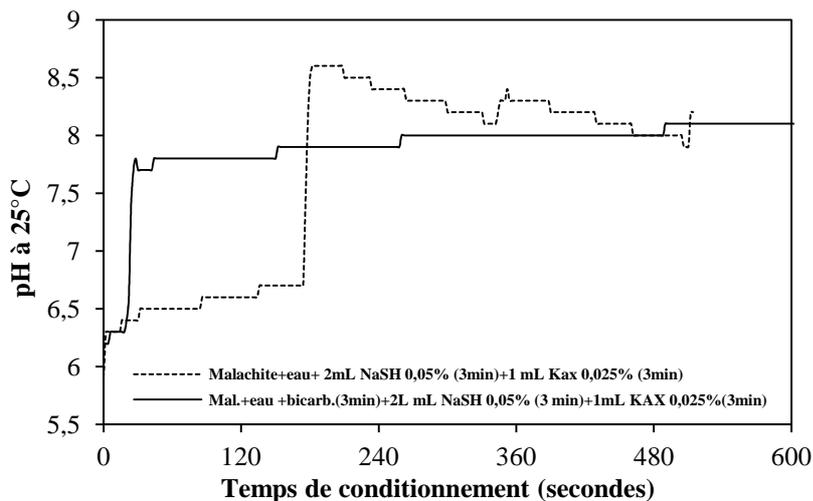


Figure 5. 42 – pH en fonction du temps de conditionnement de la malachite avec le NaSH et le KAX en l'absence et en présence de l'ion bicarbonate

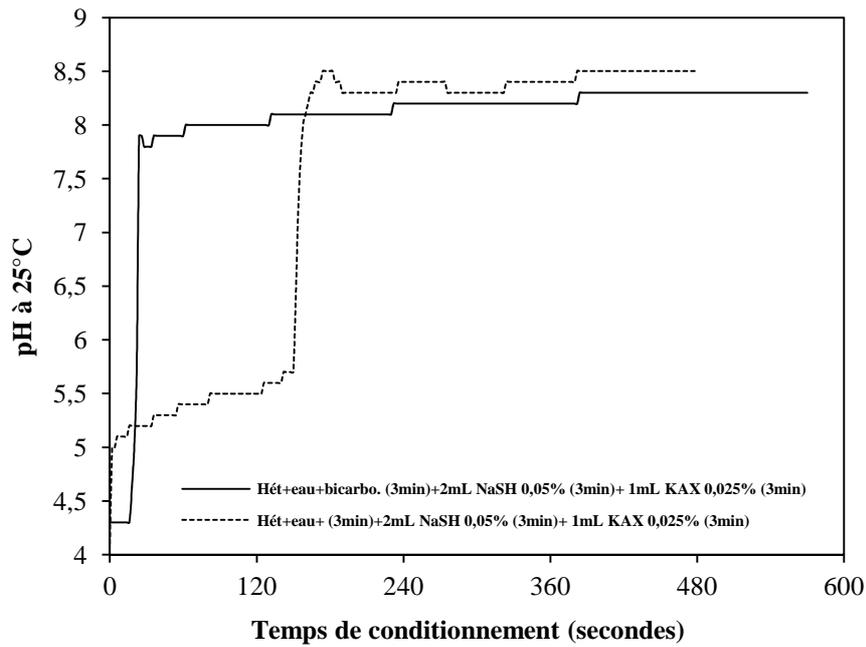


Figure 5. 43 – pH en fonction du temps de conditionnement de l'hétérogénite avec le NaSH et le KAX en présence de l'ion bicarbonate

Le pH de la pulpe est donc contrôlé par la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau comme le montrent les équilibres (5-27) et (5-28). L'influence de la dissolution du dioxyde de carbone sur le pH de la pulpe a été également observée pendant la flottation d'un échantillon des minerais de Luiswishi avec une eau bicarbonatée (figure 5.44).

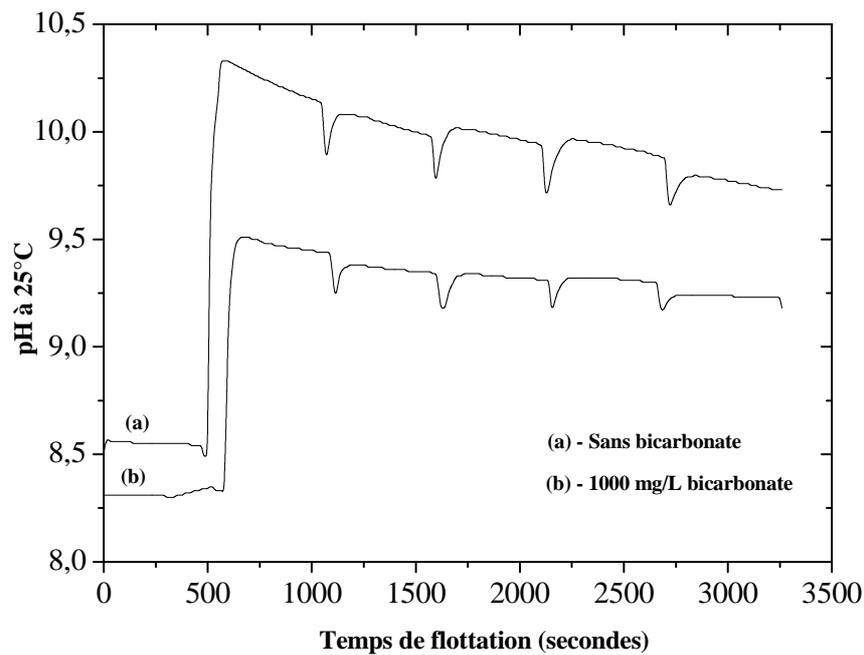


Figure 5. 44 - Évolution du pH de la pulpe en fonction du temps de flottation en l'absence et en présence de l'ion bicarbonate

5.4. Conclusion

De l'analyse des résultats de cette étude, on retiendra que la dépression de la malachite et de l'hétérogénite observée pendant le recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des échantillons des minerais de Luiswishi est due :

- à des perturbations sur l'action du NaSH et du KAX, leur déstabilisation chimique et surconsommation provoquées par des brusques variations du pH de la pulpe, les réactions secondaires incontrôlées avec les polythionates contenus dans l'eau recyclée et les ions cuivre et cobalt libérés par la dissolution exagérée de la malachite et de l'hétérogénite ainsi que l'oxygène dissout exagérément dans la pulpe en présence de l'ion bicarbonate. La résultante de tous ces phénomènes étant une sulfuration insuffisante de la malachite et de l'hétérogénite ainsi qu'une faible adsorption du collecteur ;

- à une modification des propriétés superficielles de la malachite et de l'hétérogénite provoquée par les réactions de décarbonatation-hydroxylation et l'adsorption d'ions oxysulfures lesquelles, accroissent leur hydrophilie et augmentent la consommation du NaSH et du KAX ;
- et au blocage de la sulfuration de la malachite et de l'hétérogénite et de l'adsorption du KAX provoqués par les réactions de complexation des ions libres de leurs surfaces ainsi que l'épuisement de l'oxygène dissout en présence de l'ion thiosulphate rendant la pulpe plus réductrice et créant un excès du NaSH.

Conclusion générale

La présente recherche qui suggère le recyclage comme méthode d'amélioration de la gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais au Katanga s'est efforcée de déterminer la proportion optimale d'eau recyclable dans la flottation des minéraux oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi et d'élucider les mécanismes des phénomènes de dépression de la malachite et de l'hétérogénite en présence de l'eau résiduaire en adoptant l'approche méthodologique suivante :

- La caractérisation des échantillons des minerais oxydés de Luiswishi prélevés sur le circuit de broyage et classification du NCK du point de vue chimique et minéralogique par la spectrophotométrie d'absorption atomique, la microscopie optique et la diffraction des rayons x et du point de vue granulométrique et de la broyabilité ;
- La détermination de la composition physicochimique des échantillons d'eau d'alimentation du NCK et d'eau résiduaire extraite par décantation des rejets industriels par la spectrophotométrie d'absorption atomique, la potentiométrie et l'électrophorèse capillaire d'ions ;
- La réalisation des essais de flottation des échantillons des minerais oxydés de Luiswishi en introduisant dans l'alimentation une proportion variable de l'eau résiduaire industrielle à l'ébauchage et pendant les essais de flottation avec l'étape de finissage ;
- L'étude des effets des espèces chimiques majeures de l'eau résiduaire industrielle (Sulfate, thiosulfate, bicarbonate, calcium et magnésium) sur la flottation de la malachite et de l'hétérogénite en flottant les échantillons des minerais de Luiswishi avec l'eau déminéralisée et l'analyse minéralogique des concentrés ébauchés par la microscopie optique couplée à la diffraction des rayons x et la microscopie électronique à balayage;

- La détermination de l'impact de l'accumulation des espèces chimiques étudiées dans la pulpe et leurs effets combinés sur la flottation de la malachite et de l'hétérogénite à l'aide des essais de flottation cycliques avec recyclage de l'eau résiduaire synthétique ;
- L'explication des phénomènes à la base de la promotion et de la dépression de la malachite et de l'hétérogénite via des mesures en continu des paramètres physicochimiques de la pulpe à l'aide des sondes électrochimiques pendant des essais de flottation des échantillons des minerais oxydés de Luiswishi broyés dans l'eau résiduaire industrielle et dans l'eau d'alimentation du NCK dopée avec les espèces chimiques choisies (Sulfate, thiosulfate et bicarbonate) ;
- Et enfin, l'étude du comportement de la malachite et de l'hétérogénite à la flottation en présence de l'eau résiduaire sur base des tests de lixiviation et de sulfuration en présence des ions sulfate, thiosulfate et bicarbonate ainsi que sur base de la construction des diagrammes de Pourbaix des systèmes Cu(Cu-Co)-Espèce chimique-Eau à 25°C et de l'analyse par la spectroscopie infrarouge de la malachite conditionnée avec le KAX et le KAX en présence des ions thiosulfate, sulfate et bicarbonate.

Les résultats de différentes essais de flottation des minerais de Luiswishi et des mesures électrochimiques réalisées dans la pulpe et des tests auxquels ont été soumis la malachite et l'hétérogénite ont montré que :

- Le recyclage dans l'alimentation d'une grande proportion de l'eau résiduaire conduit à l'augmentation des concentrations des ions sulfate, thiosulfate, bicarbonate, calcium et magnésium dans la pulpe lesquels, handicapent la flottation des minerais à cause de :
 1. *L'altération de la qualité de l'eau d'alimentation qui devient incrustante et corrosive ;*
 2. *L'entraînement mécanique ou l'activation des minéraux de la gangue (talc, quartz, muscovite, mica, chlorites, hématite et goethite) dont les proportions augmentent dans le concentré ;*

3. *La dépression de la malachite et de l'hétérogénite ainsi que la hausse de la consommation du NaSH et du KAX.*

- Le recyclage de l'eau résiduaire dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi est avantageuse si les concentrations dans la pulpe des espèces chimiques les plus gênantes comme l'ion bicarbonate ne dépassent pas 100 mg/L afin de ne pas perturber la cinétique de flottation de la malachite et de l'hétérogénite ainsi que l'efficacité du NaSH et du KAX.

C'est pour les raisons évoquées, ci haut, qu'un taux de recyclage de 20% a été proposé pour une flottation des minerais de Luiswishi limitée à l'ébauchage étant donné qu'il permet de récupérer 80% du cobalt dans un concentré titrant 2%, c'est-à-dire doubler la teneur du cobalt contenu dans l'alimentation avec une récupération optimale.

Pour un meilleur recyclage de l'eau résiduaire pendant un test complet de flottation des minerais de Luiswishi comme cela est réalisée au NCK, c'est-à-dire pousser la concentration des minerais de Luiswishi jusqu'à l'étape de finissage et obtenir un concentré marchand titrant au moins 7% Co qui est le métal économiquement valorisable le plus visé par l'industriel, un taux de recyclage de l'eau résiduaire de 10% a été suggéré comme optimal. En effet, il permet de récupérer 82% Cu et 83 % Co dans un concentré ébauché titrant 6% Cu et 1,7% Co conduisant à un concentré final renfermant 28% Cu et 9,5% Co avec des rendements de récupération respectifs de 52 et 63%.

Nous suggérons que les études à venir s'orientent plus vers la recherche des réactifs chimiques capables d'amoindrir les méfaits des espèces chimiques majeures de l'eau résiduaire sur la chimie de la pulpe. Les traitements par dessalement, aération forcée ou biodégradation sélective des espèces chimiques gênantes peuvent être suggérés parmi les options envisageables de conditionnement de l'eau résiduaire à recycler dans la flottation des minerais oxydés cuprocobaltifères du gisement de Luiswishi.

Références bibliographiques

- Abramov, A.A., 2005. *Russian perspective on indicator of sustainability for flotation processing of minerals*, Villas Boas, R.C. et al. (Eds.), *A review on indicators of sustainability for the minerals extraction industries*, CETEM/MCT/CNPq/CYTED/IMPC, Rio de Janeiro, pp. 209-226.
- Ali, H., 2004. *Froth flotation studies of copper ores*, A thesis submitted to the University of Peshawar in partial fulfillment of the required degree of Doctor of Philosophy in Physical Chemistry, The National Centre of Excellency in Physical Chemistry, University of Peshawar, p. 4.
- Álvarez, L.M., 2002. *The socioeconomic impacts of the Bajo la Alumbreira project and an approach to the economic indicators of sustainability* in Roberto Villas-Bôas, R. and Beinhoff, C. (Eds.): *Indicators of sustainability for the mineral extraction industries*, CYTED/MAA/UNIDO, Carajas, pp. 331-338.
- Andrews, C., Bocoum, B., and Tshimena, D., 2008. *Democratic Republic of Congo, Growth with governance in the mining sector*, The World Bank Report No. 43402-ZR, May 2008, Oil/Gas, Mining and Chemicals Department, AFCC2, Africa Region, pp. 1-140.
- Atmaca, T. et Kuyumcu, H.Z., 2003. *Investigations on water consumption in mineral processing plants*, *Erzmetall* 56, N°9, p. 558.
- Balintova, M., Holub, M. et Singovszka, E., 2012. *Study of Iron, Copper and Zinc Removal from Acidic Solutions by Sorption*, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 28, p.4.
- Barbaro, M., Herrera Urbina, R., Cozza, C., Fuerstenau, D. et Marabini, A., 1997. *Flotation of oxidized minerals of copper using a new synthetic chelating reagent as collector*, *International Journal of Mineral Processing* 50, pp. 275-287.
- Barskii, L.A., Rybas, V.V., Fat'yanova, M.A. et Ponomarev, G. P., 1986. *Influence of sulfur-containing ions on selective flotation of copper-nickel ores*, IPKON, Academy of Sciences of the USSR, Moscow. Translated from *Fiziko-Tekhnicheskie Problemy Razrabotki Poleznykh Iskopaemykh*, N° 4, pp. 99-106.

- Barton, P.B. et Bethke, P.M., 1960. *Thermodynamic properties of some synthetic zinc and copper minerals*, American Journal of Science, Bradley Volume, Vol. 258-A, pp. 21-34.
- Batisteli, G.M.B. et Peres, A.E.C., 2008. *Residual amine in iron ore flotation*, Minerals Engineering 21, pp. 873-876.
- Batumike, M.J., Cailteux, J.L.H. et Kampunzu, A.B, 2007. *Lithostratigraphy, basin development, base metal deposits, and regional correlations of the Neoproterozoic Nguba and Kundelungu rock successions, central African Copperbelt*, Gondwana Research 11, pp. 432-447.
- Behrouzi, K., Fard, M.V., Raeiszadeh, A., Faeghi nia, A., 2011. *Water recycling at processing plants in water scarce regions – A case study of thickener design for the Mansour Abad processing plant*, Proceedings Tailings and Mine Waste 2011, Vancouver, BC, November 6 to 9, 2011.
- Bell, D.T., 2011. Flotation of cobalt bearing minerals from a mixed copper-cobalt oxidized ore, A dissertation submitted to the Department of Extraction Metallurgy, Faculty of Engineering and Built Environment, University of Johannesburg, South Africa, for fulfilment of the degree of Magister Technologiae: Extraction Metallurgy, p.1.
- Bessière, J., El Housni, A. et Prédali, J.J., 1991. *Dielectric study of activation and deactivation of malachite by sulfide ions*, International Journal of Mineral Processing 33, pp.165-183.
- Bıçak, Ö., Ekmeççi, Z. , Can,M. and Öztürk, Y., 2012. *The effect of water chemistry on froth stability and surface chemistry of the flotation of a Cu–Zn sulfide ore*, International Journal of Minerals Processing 102–103, 32–37.
- Bila, K.M., 2006. *Étude de la flottabilité des minerais cuprocobaltifères en vue de leur alimentation au Concentrateur de Kambove, Cas des minerais oxydés dolomitiques du gisement de Shanguruwe*, Inédit, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Lubumbashi, pp. 3, 23-35.
- Bosse, M.A., Schneider, H., Cortina J.L., 2007. *Treatment and reutilization of liquid effluents of copper mining in desert zones*, Water Sustainability and Integrated Water Resource Management, The Preliminary Program for 2007 Annual Meeting, Available from:

http://aiche.confex.com/aiche/2007/preliminaryprogram/abstract_101082.htm (accessed 12.01.2014).

- Brantes, A.R. et Olivares, G., 2008. *Best practices and efficient use of water in the mining industry*, Under the directorate of Zúñiga, A. I., The Chilean Copper Commission (COCHILCO), A Quebecor World printing, p. 1-71.
- Bulatovic, S.M., 2007. *Handbook of Flotation Reagents, Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores*, Elsevier Science & Technology Books, pp.1, 13-14, 31, 61-62, 107, 133-134, 143, 159-160, 166-167, 172-178, 235-291, 308, 316, 338, 403.
- Bunyak, D., 1998. *Frothers, Bubbles and Flotation, A survey of flotation milling in the twentieth-century metals industry*, National Park Service, Intermountain Support Service, Denver, Colorado, pp.1-98.
- Chabuka, C. et Witika, L.K., 2001. *Optimisation of the Baluba East ore treatment*, African Journal of Science and Technology, Science and Engineering Series, Vol. 1, N° 4, pp. 36-42.
- Chadwick, J., 2007. *Water management: Minimizing water use and its pollution*, International Mining, July 2007, pp.38-47.
- Chadwick, J., 2008. *CAMEC-The cobalt champion*, Reports on what is today probably the leading cobalt miner in the world, International Mining, pp. 8-16.
- Chadwick, J., et Cattaneo, B., 2005. *Tails of the DRC*, International Mining, Vol. 1, N° 3, Friary Press, Dorset, UK, pp.23-27.
- Chander, S., 2003. *A brief review of pulp potentials in sulfide flotation*, International Journal of Mineral Processing 72, pp. 141-150.
- Chen, J-M., Lui, R-Q., Sun, W., and Qiu, G-Z, 2009. *Effect of mineral processing wastewater on flotation of sulfide minerals*, Trans. Nonferrous Metal Society of China 19, pp.454 - 457.
- Cheng. H., Lin, H., Huo, H., Dong, Y., Xue, Q., Cao, L., 2012. *Continuous removal of ore flotation reagents by an anaerobic-aerobic biological filter*, Bioresource Technology 114, pp. 255-261.

- Chockalingam, E., Subramanian, S. et Natarajan, K.A., 2003. *Studies on biodegradation of organic flotation collectors using Bacillus polymyxa*, Hydrometallurgy 71, pp. 249–256.
- Clark, D.W., Newell, A.J.H., Chilman, G.F. et Capps, P.G., 2000. *Improving flotation recovery of copper sulphides by nitrogen gas and sulphidisation conditioning*, Minerals Engineering, Vol. 13, N°12, pp. 1197-1206.
- Coakley, G.J., 2001. *The mineral industry of Congo (Kinshasa)*, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook-2001, pp. 27.1-27.7.
- Corcoran, E., Nellesmann, C., Baker, E., Bos, R., Osborn, D. et Savelli, H. (eds), 2010. *Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development*, A Rapid Response Assessment, United Nations Environment Programme, UN-HABITAT, GRID-Arendal. www.grida.no, Printed by Birkeland Trykkeri AS, Norway, pp. 5-82.
- Crowson, P., 2007. *The copper industry 1945-1975*, Resources Policy, 23(1-2), pp.1-18.
- Cytec Industries Inc, 2006. *Application of AERO® XD900 and AERO XD902 promoters for flotation of copper oxide ores*, Technology note, Mineral processing, pp.1-8.
- Davidson, M.S., 2009. *An investigation of copper recovery from a sulphide oxide ore with a mixed collector system*, A thesis submitted to the Department of Mining Engineering in conformity with the requirements for the degree of Master of Science in Engineering, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, pp. 1-32.
- Drzymala, J., 2007. *Mineral Processing, Foundations of theory and practice of minerallurgy*, 1st English edition, Wroclaw University of Technology, 271, 347, 361-362.
- Echevarría, I.M.R., 2007. *Applications of surface ligand design to flotation*, Doctor of Philosophy thesis, The University of Edinburgh, pp.5-16.
- Economics Consulting Services, 2004. *Water and the Western Australian Minerals and Energy Industry: Certainty of Supply for Future Growth*, Report prepared for The Chamber of Minerals and Energy of Western Australia, Australian Government, Department of Industry, Tourism and Resources, pp.1-46.

- EEA, 2009. *Water resources across Europe - confronting water scarcity and drought*, European Environmental Agency Report N° 2/2009, Copenhagen, pp.9-55.
- EPA, 1982. *Development document for effluent limitations guidelines and standards for the ore mining and dressing point source category*, Effluents Guidelines Division, Office of Water, US Environmental Protection Agency, Washington DC 20460, pp. 54-110, 161-222.
- Everard, L., De Cuyper, J., 1975. *Flotation of Copper-Cobalt Oxide Ores with Alkylhydroxamates*. Proceeding of the 11th International Minerals Processing Congress, Instituto di Arte Mineraria, Cagliari, pp. 655–669.
- Exall, K., 2004. *A review of water reuse and recycling, with reference to Canadian practice and potential: 2. Applications*, Water quality research journal of Canada, Vol. 39, pp.13-28.
- Exall, K., Marsalek, J., Schaefer, K., 2006. *Water reuse in Canada: Opportunities and challenges*, In Integrated Urban Water Resources Management, ed. P. Hlavinek, et al., Canadian Crown, The Netherlands, pp. 253–262.
- Farrokhpay, S. et Zanin, M., 2011. *Effect of water quality on froth stability in flotation*, Chemeca 2011, Engineering a Better World Sydney, New South Wales, Australia, 18–21 September 2011, pp.1-8.
- Fatta, D., et Kythreotou, N., 2005. *Water as valuable water resource- concerns, constraints and requirements related to reclamation, recycling and reuse*, Proceedings of IWA International Conference on Water Economics, Statistics, and Finance, Rethymno, Greece, pp.8-10.
- Fleming, C.A., McMullen, J., Thomas, K.G. et Wells, J.A., 2003. *Recent advances in the development of an alternative to the cyanidation process: Thiosulfate leaching and resin in pulp*, Minerals and Metallurgical Processing, Vol. 20, N°1, pp.1-9.
- Frost, R. et Erickson, K., 2004. *Vibrational spectroscopy of stichtite*, Spectrochimica acta, Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy, Vol. 60, N°13, pp. 3001-3005.
- Frost, R., Williams, P., Martens, W., et Kloprogge, T., 2002. *Raman spectroscopy of the polyanionic copper (II) minerals buttgenbachite and connellite: implications for studies*

- of ancient copper objects and bronzes*, Journal of Raman Spectroscopy, Vol.33, N°9, pp. 752-757.
- Frost, R.L., Williams, P.A., Martens, W., Leverett, P. et Kloprogge, J.T., 2004. *Raman spectroscopy of basic copper (II) and some complex copper (II) sulfate minerals: Implications for hydrogen bonding*, Vol.89, pp.1130-1137.
- Fuerstenau, D.W., Herrera-Urbina, R. et McGlashan, D.W., 2000. *Studies on the applicability of chelating agents as universal collectors for copper minerals*, International Journal of Mineral Processing 58, pp.15-33.
- Gupta, C.K., 2003. *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 53-54,185-209.
- Gupta, V.K., Ali, I. Saleh,T.A. Nayak, A. and Agarwal, S., 2012. *Chemical treatment technologies for waste-water recycling - an overview*, RSC Advances 2, pp. 6380 – 6388.
- Gush, J.D.C., 2005. *Flotation of oxide minerals by sulphidization - the development of a sulphidization control system for laboratory testwork*, J.S. Afr. I. Min. Metall. 105, March 2005, pp. 193-198.
- Harvey, D., 2000. *Modern analytical chemistry*, McGraw-Hill Higher Education, Library of Congress, Toronto, pp.386-394, 412-422, 465-496, 597-609.
- Hochstrat, R., Wintgens, T., et Melin, T., 2008. *Development of integrated water reuse strategies*, Desalination 218, 208–217.
- Hughes, T.C., 2005. *AM₂ – a hydroxamates flotation collector reagent for oxides and oxidized mineral systems*, Flotation feature - Technical paper, Australian Journal of Mining, 58-59.
- Ikumapayi, F., Makitalo, M., Johansson, B. et Hanumantha Rao K., 2012a. *Recycling process water in sulfide flotation, Part A: Effect of calcium and sulfate on sphalerite recovery*, Minerals and Metallurgical Processing, Vol. 29, N°4, pp. 183-191.
- Ikumapayi, F., Hikmet, Sis, Johansson, B. et Hanumantha Rao K., 2012b. *Recycling process water in sulfide flotation, Part B: Effect of H₂O₂ and process water components on*

- sphalerite flotation from complex sulfide*, Minerals and Metallurgical Processing, Vol. 29, N°4, pp. 192-198.
- Jing Xu, Runqing Liu, Wei Sun, Yuehua Hu and Jingping Dai., 2012. *Effect of Mineral Processing Wastewater on Electrochemistry of Galena*, Journal of Environmental Science and Engineering, A1, pp. 279-285.
- Johnson, R., 2003. *Water use in industries of the future: Steel industry*, U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Industrial Technologies Program, pp.62-96.
- Kalenga, N.M., Frenay, J., Mukendi, K., De Donato, P. & Kaniki, T.A., 2006. *Inventaire des sites de production, de stockage et de décharge des rejets minéraux au Katanga et évaluation des impacts environnementaux*, Rapport scientifique du projet de coopération scientifique interuniversitaire 2005.N°6312PS508 dans le cadre de la tripartite Université de Lubumbashi (UNILU), Université de Liège (ULg) et Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) et financé par l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF), pp.41 -74.
- Kalenga, K.K.J., 2012. *Contribution à l'optimisation de la sulfuration dans la valorisation par la flottation du minerai de cuprocobaltifère de Ruashi I au Katanga (R.D. Congo)*, Thèse de doctorat, Faculté Polytechnique de Mons, Service de Génie Minier, Université de Mons, p.38-47,146.
- Kanda, N.J.M., 2012. *Étude de la flottabilité de la malachite à l'aide de l'amylxanthate de potassium et des acides gras, Cas de la flottation des minerais oxydes du gisement de Kamfundwa en République Démocratique du Congo*, Thèse de doctorat, Département d'ArGEnCo, Faculté des Sciences Appliquées, Université de Liège, pp.1-219.
- Kanku, M.C., 2007. *Étude des possibilités de traitement des effluents liquides du Concentrateur de Kambove en vue de leur recyclage*, Inédit, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Lubumbashi, pp. 22-23, 32-61.
- Katwika, N.C., 2012. *Contribution à l'amélioration des performances du Nouveau Concentrateur de Kipushi en RDC, Application de la concentration gravimétrique*,

- Thèse de doctorat, Faculté Polytechnique de Mons, Service de Génie Minier, Université de Mons, p.4-16, 23-37.
- Kilumba, M.F., 2010. Étude comparative des performances des machines Agitair et Ultimate utilisées dans la flottation des minerais au Concentrateur de Kakanda, Travail de fin d'études, Département de Chimie, Facultés des Sciences, Universités de Lubumbashi, pp. 1-30.
- Kitenge, S. 2008. *Sustainable management of water in the metallurgical industry*, A case study achieved at the South Katanga Mining Company, Project report, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Lubumbashi. pp. 32-61.
- Kitobo, S.W., 2009. *Dépollution et valorisation des rejets miniers sulfurés du Katanga, Cas des tailings de l'Ancien Concentrateur de Kipushi*, Thèse de doctorat en Sciences de l'Ingénieur, Facultés des Sciences Appliquées, Université de Liège, pp.1-3, 38-218.
- Klimpel, R.R., Hansen, R.D., Leonard, D.E. et Fee, B.S., 1995. *Depression of the flotation of silica or siliceous gangue in mineral flotation*, European patent N°90304633.2 du 24-04-1990, European Office Patent - EP 0453677 B1, pp. 1-12.
- Kongolo, K., Kipoka, M., Minanga, K. et Mpoyo, M., 2003. *Improving the efficiency of oxide copper-cobalt ores flotation by combination of sulphidisers*, Minerals Engineering 16, pp. 1023-1026.
- Kordosky, G., 2007. *The Copperbelt of Africa – A renaissance in copper hydrometallurgy*, IV International Copper Hydrometallurgy Workshop (Hydrocopper 2007), May 16-18, 2007, Vina del Mar, Chile, pp. 1-54.
- Krstev, B., Golomeov, B., Krstev, A., Golomeova, M., Ivanov, S. et Zendelska, A., 2011. *New performance and decision for recycling technical water from Tailings ponds in the Bucim Copper Mine*, in S. Masic(Eds.), Proceedings of the XIV Balkan Mineral Processing Congress, Volume II, 761-763.
- Kuyucak, N., 2006. *Selecting suitable methods for treating mining effluents*, Report prepared for the "PerCan Mine Closure" course, Lima (Peru), July 13-26, 2006, pp.1-34.

- Kuyucak, N. et Yaschyshyn, D., 2007. *Managing thiosalts in mill effluents, Studies conducted at the Kidd metallurgical site*, Paper presented at Mining and the Environment IV Conference, Sudbury, Ontario, Canada, October 19-27, pp. 1-16.
- Lane, M.D., 2007. *Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals*, American Mineralogist, Vol.92, pp.1-18.
- Lee, J.S., Nagaraj, D.R. et Coe, J.E., 1998. *Practical aspects of oxide copper recovery with alkyl hydroxamates*, Minerals Engineering, Vol. 11, N°10, pp. 929-939.
- Lefèvre, G., 2004. *In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides*, Advances in Colloid and Interface Science 107, pp.109-123.
- Levay, G., Smart, R.St.C. and Skinner, W.M., 2001. *The impact of water quality on flotation performance*, J.S. Afr. I. Min. Metall., March/April 2001, pp.69-76.
- Libowitzky, E., 1999. *Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals*, Monatshefte für Chemie 130, pp.1047-1059.
- Liu, W., Moran, C.J. and Sue Vink., 2013. *A review of the effect of water quality on flotation*, Minerals Engineering 53, pp. 91-100.
- Lutandula, M.S. et G.N. Kashala, 2013. *Zinc oxide production through reprocessing of the electric arc furnace flue dusts*, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 1, pp.600–603.
- Lutandula, M.S. et Maloba B., 2013. *Recovery of cobalt and copper through reprocessing of tailings from flotation of oxidised ores*, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 1/4, pp.1085–1090.
- Lutz, H.D.,1995. *Hydroxide ions in condensed materials- correlation of spectroscopic and structural data*, Structure and Bonding, Vol. 82, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp.86-101.
- Matveeva, T.N. et Gromova, N.K., 2006. *Influence of sodium thiosulphate on sulphide minerals during selective flotation of copper-nickel ores*, Journal of Mining Science, Vol.42, N°4, 387-392.

- Mawson West Ltd., 2011. *Technical Report on the Dikulushi Open Pit Project, Democratic Republic of Congo – September 16, 2011*, pp. 103, 108-110.
- McIntyre, J.P., 2006. *Industrial Water Reuse and Wastewater Minimization*, GE Water and process technologies technical report, General Electric Company, pp.1-7.
- Mielczarski, J.A. and Mielczarski, E., 2005. *Monitoring mineral surface phenomena by infrared reflection spectroscopy*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 39, 33-46.
- Miller, G.W., 2006. *Integrated concepts in water reuse: managing global water needs*, *Desalination* 187, pp. 65–75.
- Molina, G.C., Cayo, C.H., Radrigues, M.A.S., et Bernades, A.M., 2013. *Sodium isopropyl xanthate degradation by advanced oxidation processes*, *Minerals Engineering*, 45, pp. 88-93.
- Mpongo, M. K. et Siame, E., 2006. *Effect of collector, frother and depressant addition on the copper recovery and concentrate grade of the Nchanga underground scavenger circuit of Konkola copper mine – Zambia*, *African Journal of Science and Technology (AJST), Science and Engineering Series Vol. 7, N°1*, pp. 8-11.
- Mudd, G.M., 2008. *Sustainability reporting and water resources: A preliminary assessment of embodied water and sustainable mining*, *Mine water and environment*, Vol. 27, pp.136-144.
- Mukudi, L.E. et Shengo, L.M., 2011. *Rapport préliminaire sur l'amélioration des méthodes de gestion de l'eau résiduaire de la flottation des minerais oxydés Cu-Co au Nouveau Concentrateur de Kipushi (NCK)*, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Lubumbashi, RDC, pp. 1-20.
- Mulaba-Bafubiandi, A.F. et Bell, D.T., 2005. *Some aspects of laboratory flotation of Co-Cu minerals from mixed oxide ores*, *The Third Southern African Conference on Base Metals*, The South African Institute of Mining and Metallurgy, pp.191-199.
- Muzenda, E., 2010. *An investigation into the effect of water quality on flotation performance*, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 69, pp.237-241.

- Mwenesongole, E., 2008. *A Raman and XDR study of the crystal chemistry of blue cobalt*, Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (Chemistry) in the Faculty of Natural and Agriculture Sciences, University of Pretoria, pp.32-68.
- Namita D., Natarajan, K.A., 1998a. *Biological removal of some flotation collector reagents from aqueous solutions and mineral surfaces*, Minerals Engineering 11, pp. 717-738.
- Namita, D. and Natarajan, K.A., 1998b. *Biodegradation of some organic flotation reagents by Bacillus polymyxa*, Bioremediation Journal 2, pp. 205-214.
- NCK, 2008. Notes techniques internes de la cellule d'Analyse et de Recherche Analytique de la Compagnie Minière du Sud Katanga, pp. 1-6.
- Ndalamo, J., 2008. *Aqueous behaviour of cobalt in the presence of copper, iron and sulphur dioxide with and without microwave processing*, Dissertation in fulfillment of the requirement for degree Master of Technology in Chemistry, The Faculty of Science, University of Johannesburg, pp. 1-2, 9-17.
- Nedved, M. et Jansz, J., 2006. *Waste water pollution control in the Australian mining industry*, Journal of cleaner production, Vol. 14, pp.1118-1120.
- New South Wales Minerals Council, 2007. *Water use in the NSW minerals industry*, Factsheet - Minerals: part of your life every minute, every day, Sydney, pp.1-2.
- Newton, J. et Wilson, C.L., 1942. *Metallurgy of copper*, New York, John Wiley & Son Inc., London, Chapman & Hall Ltd, pp.1-541.
- Ng'andu, D.E., 2001. *The effect of underground mine water on performance of the Mufulira flotation process*, J.S. Afr. I. Min. Metall. , October 2001, pp.367-380.
- Nobel, C. E. et Allen, D. T., 2000. *Using geographic information systems (GIS) in industrial water reuse modelling*, Trans IChemE, Vol 78, Part B, July 2000, pp.295-303.
- Nordbrand, S., et Bolme, P., 2007. *Powering the mobile world: Cobalt production for batteries in the DR Congo and Zambia*, Report is published in November, 2007 by SwedWatch as part of the "makeITfair campaign": a European wide project on consumer electronics with the financial assistance of European Union, 1-79.

- Norgate, T. et Lovel, R., 2004. *Water use in metal production: A life cycle perspective*, Report DMR-2505, CSIRO Minerals, September 2004, pp.15-16.
- Nyrenda, M. 2006. *Impact du déversement des effluents liquides du Nouveau Concentrateur de Kipushi sur la qualité de l'eau de la rivière Kafubu*, Projet de recherche, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Lubumbashi, pp.16-21.
- OCHA, 2002. Carte des Districts et Territoires du Katanga – DRC, Geographic (WGS84) April 2002.
- Omarov, B.N., Bekturganov, N.S., Yusupov, T.S. et Antonov, V.A., 1994. *Role of iron in sulfidization of oxidized copper minerals under grinding conditions*, Russian Journal of Mining Sciences, Vol. 30, N°4, pp. 409-411.
- Orona, G., Gillermana, L., Bickd, A., Mnaore, Y., Buriakovskya, N., et Haginc, J., 2007. *Advanced low quality waters treatment for unrestricted use purposes: imminent challenges*, Desalination 213, pp.189-198.
- Oudshoorn, H., 1997. *The pending water crisis*, Geo Journal, Vol. 42, pp.27-38.
- Phetla, T.P. et Muzenda, E., 2010. *A multistage sulphidisation flotation procedure for a low grade malachite copper ore*, World Academy of Science, Engineering and Technology 69, pp. 255-261.
- Poling, G.W., 1973. *Flotation of oxidized copper*. First South American Congress of Mineral Processing, Santiago, Chile.
- Pourbaix, A., Kissel, J. et Ligier, V., 2001. *On the oxidizing effect of sulfite and its consequences in mixed steel and copper heat exchange circuits*, Rapports techniques Cebelcor, RT.324, CELBEC, Belgium, pp.1-11.
- Queensland Government, 1999. *Industry water recycling background study*, Prepared on behalf of Queensland Water Recycling Strategy by Kinhill Pty Ltd, Brisbane, pp.1-29.
- Rao, S.R. et Finch, J.A., 1989. *Review of water re-use in flotation*, Miner.Eng. 2, pp.65-85.
- Rao, S.R. et Finch, J.A., 2003. *Base metal oxide flotation using long chain xanthates*, International Journal of Mineral Processing 69, pp. 251-258.

- Rath, R.K., Subramanian, S., Sivanandam, V. et Pradeep, T., 2001. *Studies on the interaction of guar gum with chalcopyrite*, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 40, N°1, pp.1-12.
- Rio Tinto, 2006. *Report to stakeholders 2007, Rössing Uranium Mine*, the World factory (éd), John Melnert printing, Namibia, pp.1-40.
- Rodrigues, R. et Rubio J., 2007. *DAF-dissolved air flotation: potential applications in the mining and mineral processing industry*, International Journal of Mineral Processing, Vol. 82, pp.1-13.
- Rouessac, F. et Rouessac, A., 2007. *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd, UK, pp. 145-161, 207-238, 285-305.
- Rubio, J., Carissimi E. Et Rosa, J., 2007. *Flotation in water and waste-water treatment and reuse: recent trends in Brazil*, International Journal of Environment and Pollution, Vol. 30, pp.193-207.
- Rulkens, W.H., 2007. *Sustainable development in industry by closing cater loops: technological aspects and expected future developments*, In: Mournighan, R. et al. (Eds.), *Chemistry for the Protection of the Environment Vol. 4* (pp.223-253), Environmental Science Research, Vol. 59, Springer.
- Saleh, A-H.M., Ramadan, A.M. et Moharam, M.R., 2008. *Beneficiation of Egyptian Abu-Swayel copper ore by flotation*, Physicochemical Problems of Mineral Processing 42, pp. 119-130.
- Sam, M., 2013. *Impact of Cu/Co ratio on the Kambove Concentrator metallurgical performances*, Interim rapport, Chemical Department, University of Lubumbashi, p.1-45.
- Samsonova, N.S., Gutsalyuk, T.G. et Aitalieva, S.G., 1974. *Flotation of azurite*, Fiziko-Tekhnicheskie Problemy Razrabotki Poleznykh Iskopaemykh, N°1, pp. 113-116.
- Schmidt, M. et Lutz, H.D., 1993. *Hydrogen Bonding in Basic Copper Salts: a Spectroscopic Study of Malachite, $Cu_2(OH)_2CO_3$, and Brochantite, $Cu_4(OH)_6SO_4$* , Physics and Chemistry of Minerals 20, pp. 27-32.

- Schneeweiss, R. et Müller, S., 2009. *Conservation of scarce water resources at Rössing Uranium Mining*, [Accessible via le lien: <http://www.iied.org/pubs/pdfs/G02461.pdf> et lu le 10.01.2014].
- Schoengold, K. et Zilberman, D., 2008. *Creating a policy environment for sustainable water use*, In: Wiegandt E. (ed.), *Mountains: Sources of Water, Sources of Knowledge*, Springer, pp.305-326.
- Schonerckee, M., 2008. *Advances in managing Austria's water resources*, in I.E. Gonenc et al. (eds.), *Sustainable Use and Development of Watersheds*, pp. 21-49.
- Shankaranarayana, M.L. et Patel, C.C., 1961. *Infrared spectra and the structures of xanthates and dixanthogens*, *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 39, pp.1633-1637.
- Silver, M., 1985. *Parameters for the operation of bacterial thiosalt oxidation ponds*, vol. 50, N° 3, *Applied and environmental microbiology*, pp. 663 - 669.
- Singh, M., 2010. *Water consumption at copper mines in Arizona*, Special report 29, Department of Mines & Mineral Resources, State of Arizona, Phoenix, pp. 1-16.
- Slatter, K.A., Plint, N.D., Cole, Dilsook, M.V., De Vaux, D., Palm, N. et Oostendorp, B., 2009. *Water management in Anglo Platinum process operations: Effects of water quality on process operations*, Abstracts of the International Mine Water Conference organized by Cilla Taylor Conferences, 19th – 23rd October 2009, Pretoria (South Africa), pp.46-55.
- SNC-Lavalin International, 2003. *Étude sur la restauration des mines de cuivre et de cobalt en République Démocratique du Congo*, Rapport d'étude initiale N M-6708 (603082), Montréal (Canada), pp. 26, 64-65, 48-57, 79, 81-87, 92-99, 102, 126, 160-163, 169,173 180-196, 206.
- Snoeyink, V.L. et Jenkins, D., 1980. *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, p.46.
- Stapelfeldt, F. et Fernandes Lima, R.M., 2001. *Recycling of process water containing amines in the reverse flotation of iron ores*, Proceedings of the International Mine Water Association Symposium (IMWA), Belo Horizonte, Brazil, pp.1-10,

- Sychkov, V. et Bochkarev, G., 1976. *Use of water in flotation of transbaikal fluorite ores*, Translated from *Fiziko-Tekhnicheskie Problemy Razrabotki Poleznykh Iskopaemykh*, Vol. 4, July-August 1976, 66-72.
- Trudgett, M., 2005. *The ultra-trace level analysis of xanthates by high performance liquid chromatography*, A thesis submitted to the University of Western Sydney in partial fulfillment of the requirements for admission to the degree of Master of Science (honours), pp. 1-36.
- Umpula, E. et Amisi, J-C., 2012. *Transparence des revenus miniers en RDC : Cas de la province du Katanga*, Action Contre l'Impunité pour les Droits Humains (ACIDH), Lubumbashi, pp. 14-15, 28-29.
- UNESCO, 2003. *The water crisis: how has it come to this?*, A World of Science, N°5, p. 2-5.
- Ungureşan, M.L. et Niac, G., 2007. *Composition of the intermediate of the fast interaction between copper (II) and thiosulfate ions in aqueous solution*, Revue Roumaine de Chimie, Vol. 52, N°5, 481-485.
- Van der Bruggen, B., 2010. *The global water recycling situation*, Sustainability Science and Engineering, Vol. 2, 41-61.
- Verheve, D., 1986. Les ressources minières de la CEEAC, Revue Tiers Monde, Vol.27, N° 106, pp. 457 - 465.
- Verlinden, P. et Cuypers, L., 1956. *Union Minière du Haut Katanga 1906-1956*, Ouvrage publié à l'occasion du cinquantième anniversaire de sa création, Texte et impression des cartes réalisés par les Établissements VROMANT S.A., Établissements Généraux d'Imprimerie de Bruxelles, Belgique, pp. 89-131,148.
- Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Chaudhary, D.S. et Hung, Y-T., 2007. *Physicochemical treatment processes for water reuse*, in Wang, L. K., Hung, Y.-T. et Shammas, N.K. (Eds.), 2007. *Handbook of Environmental Engineering, Volume 3: Physicochemical Treatment Processes*, The Humana Press Inc., Totowa, NJ, pp. 635-676.
- Wills, B.A. et Napier-Munn, T., 2006. *Mineral processing technology, An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*, 7th Edition, Elsevier Science & Technology Books, p.4-7,12,108-109,272-279, 318, 325-332.

- Wimberley, F., Onley, P., Van der Schyff, W., Cunningham, E., Eckstein, S., Lotheringen, J., Nieuwenhuys, J. et Johnstone, K., 2011. *Mineral report's expert: Kamoto Copper Company (KCC), Report Number 12971-10169-2 prepared by Golder Associates Africa (Pty) on behalf of Glencore International PLC, GAA Library, pp.87,90, 97-103,109-111.*
- World Bank Group, 1999. *Pollution prevention and abatement handbook 1998 - Towards Cleaner Production*, The International Bank for Reconstruction, The World Bank, Washington D.C., USA, pp. 267-277.
- Xingyu, L., Bowei, C., Wenjuan L., Yongsheng, S., Jiankang, W. and Dianzuo, W., 2013. *Recycle of wastewater from lead-zinc sulfide ore flotation process by ozone/BAC technology*, Journal of Environmental Protection, 4, pp. 5-9.
- Yoder, C.H., Agee, T.M., Ginion, K.E., Hofmann, A.E., Ewanichak, J.E., Schaeffer, C. D. , Carroll M. J. Jr, Schaeffer, R.W. et Mccaffrey, P. F., 2007. *The relative stabilités of the copper hydroxyl sulphates*, Mineralogical Magazine, Vol. 71, N°5, pp. 571–577.
- Yuehua Hu, Wei Sun et Dianzuo Wang, 2009. *Electrochemistry of flotation of sulphide minerals*, Tsinghua University Press, Beijing and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 1-6.
- Zeman, C., Rich, M. et Rose, J., 2006. *World water resources: Trends, challenges, and solutions*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 5, pp. 333–346
- Zhan-fang, C., Hong, Z., Guang-yi, L. et Shu-juan, Z., 2009. *Techniques of copper recovery from Mexican copper oxide ore*, Mining Science and Technology 19, pp.45-48.
- Zhang, S., 2004. *Oxidation of refractory gold concentrates and simultaneous dissolution of gold in aerated alkaline solutions*, Thesis presented for the degree of Doctor of Philosophy of Murdoch University, Western Australia, pp. 22-27, 158-160.
- Zhou, R., et Chander, S., 1993. *Kinetics of sulphidization of malachite in hydrosulphide and tetrasulphide solutions*, International Journal of Mineral Processing 37, pp. 257-272.
- Ziyadanogullari, R. et Aydin, F., 2005. *A new application for flotation of oxidized copper ore*, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 4, N°2, pp. 67-73.