

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 82400470.9

51 Int. Cl.³: **C 25 C 1/00**
C 25 C 1/12

22 Date de dépôt: 15.03.82

30 Priorité: 19.03.81 FR 8105512

43 Date de publication de la demande:
29.09.82 Bulletin 82/39

84 Etats contractants désignés:
DE SE

71 Demandeur: **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**
26, rue Boyer
F-75020 Paris(FR)

72 Inventeur: **Ammou-Chokroum, Michel**
Résidence Saint Sébastien Bat. A
F-54000 Nancy(FR)

74 Mandataire: **Mongrédien, André et al,**
c/o Brevatome 25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris(FR)

54 **Procédé et dispositif pour l'électrotraitement de matériaux composites pulvérulents.**

57 L'invention a pour objet un procédé et un dispositif pour l'électrotraitement de matériaux composites pulvérulents.

On utilise une cellule d'électrolyse (1) séparée par un diaphragme (3) en un compartiment anodique de dissolution (5) et en un compartiment cathodique d'électrodéposition (6), on met en circulation dans le compartiment de dissolution (5) une suspension de la poudre dans une solution électrolytique et on maintient le potentiel de l'électrode (7) du compartiment de dissolution à une valeur sensiblement constante pour dissoudre sélectivement certains constituants de la poudre; on récupère ensuite à la sortie du compartiment (5) la solution électrolytique et on l'introduit dans le compartiment (6) afin de déposer dans ce compartiment les éléments de valeur à récupérer.

Application au traitement de minerais sulfurés complexes.

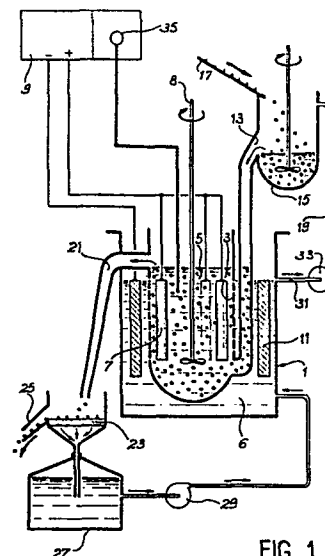


FIG. 1

La présente invention a pour objet un procédé et un dispositif pour l'électrotraitement de poudres de matériaux composites comportant au moins une phase conductrice ou semiconductrice de l'électricité, telles que les matériaux pulvérulents obtenus par broyage de minerais sulfurés complexes massifs.

De façon plus précise, elle concerne un procédé et un dispositif pour dissoudre électrochimiquement et sélectivement une ou plusieurs phases contenues dans des minerais, des concentrés minéralurgiques, sélectifs ou globaux, des concentrés pyrométallurgiques tels que des mattes, ou encore des résidus et des sous-produits industriels ou urbains.

On sait que l'exploitation des minerais sulfurés complexes pose certains problèmes car ces minerais sont difficiles à traiter par les procédés classiques.

En effet, dans ces minerais complexes, la très fine granulométrie des minéraux utiles contenant les éléments de valeur à récupérer et l'intimité de leur association entre eux et avec la gangue pyriteuse rend difficile l'obtention d'une séparation satisfaisante de ces minéraux utiles.

En raison des caractéristiques texturales de ces minerais, les problèmes se posent non seulement au niveau du broyage dont le coût croît très rapidement avec la finesse de la maille de libération, mais également au stade de la séparation sélective par flottation, dont l'efficacité décroît avec la granulométrie.

Aussi, depuis quelques années, on a envisagé de traiter les minerais de ce type par lixiviation pour solubiliser les éléments de valeur. Cepen-

dant, les procédés de lixiviation "in situ" ou "en tas" se sont révélés peu efficaces tant au niveau de la récupération qu'à celui de la sélectivité d'attaque.

5 De ce fait, pour obtenir la sélectivité souhaitée et améliorer le taux de récupération des éléments utiles, on a envisagé de réaliser la lixiviation en réacteur, le plus souvent par oxydation chimique. Cependant, les procédés de ce type utilisés jusqu'à présent sur des matériaux composites
10 n'ont pu conduire à l'obtention d'une sélectivité et d'une récupération satisfaisante des éléments de valeur.

La présente invention a justement pour
15 objet un procédé d'électrotraitement de poudres de matériau composite comportant au moins une phase conductrice ou semi-conductrice de l'électricité, par exemple de minerais sulfurés complexes, qui permet non seulement d'obtenir la sélectivité souhaitée
20 mais également d'assurer une bonne récupération des éléments de valeur dans le réacteur utilisé pour la dissolution sélective.

Le procédé, selon l'invention, se caractérise en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

25 a) - dissoudre certains des constituants de la poudre dans l'un des compartiments, dit compartiment de dissolution, d'une cellule d'électrolyse comportant au moins deux compartiments séparés par un diaphragme poreux et munis chacun
30 d'une électrode, en mettant en circulation dans ledit compartiment de dissolution une suspension de ladite poudre dans une solution électrolytique et en maintenant le potentiel de l'électrode dudit compartiment de dissolution
35 à une valeur sensiblement constante, et

- b) - déposer dans un autre desdits compartiments certains des éléments qui ont été dissous par la solution électrolytique dans ledit compartiment de dissolution, en équilibrant les courants cathodiques et anodiques de ladite cellule.

Selon un premier mode de réalisation du procédé de l'invention, particulièrement adapté au traitement d'une poudre obtenue à partir d'un minerai pyriteux sulfuré complexe :

- a) - on dissout certains des sulfures présents dans ledit minerai par oxydation anodique en opérant dans une cellule d'électrolyse comportant au moins un compartiment anodique et au moins un compartiment cathodique, séparés par un diaphragme poreux et munis respectivement d'une anode et d'une cathode, en mettant en circulation dans le ou les compartiments anodiques une suspension de ladite poudre dans une solution électrolytique et en maintenant le potentiel de l'anode à une valeur sensiblement constante,
- b) - on récupère la solution électrolytique sortant du ou des compartiments anodiques et on l'introduit dans le ou les compartiments cathodiques de façon à y déposer certains des éléments présents dans la solution électrolytique ainsi récupérée, et
- c) - on ajoute à la solution électrolytique introduite dans le ou les compartiments anodiques ou cathodiques des ions réductibles ou oxydables de façon à équilibrer électriquement la cellule d'électrolyse.

Dans ce cas, la solution électrolytique est avantageusement une solution chlorhydrique ayant un pH voisin de 1 et une concentration en ions chlorure de 3 à 4 M.

Cette concentration en ions chlorure est réglée par addition à la solution d'acide chlorhydrique de chlorures choisis dans le groupe comprenant les chlorures de métaux alcalins, les chlorures de métaux alcalino-terreux et leurs mélanges.

Dans ce mode de réalisation du procédé de l'invention qui est destiné à assurer la dissolution des éléments de valeur sans attaquer la pyrite, on maintient l'anode à un potentiel inférieur à +450 millivolts par rapport à l'électrode au calomel saturé, et on opère de préférence avec un potentiel d'anode maintenu à une valeur de +425 millivolts par rapport à une électrode au calomel.

De préférence, dans ce mode de réalisation, on équilibre électriquement la cellule en ajoutant à l'anolyte des ions réductibles constitués par des ions ferriques.

Ces ions ferriques peuvent être obtenus lors d'une étape de purification de la solution électrolytique avant son recyclage. Dans ce but, on traite la solution électrolytique pour éliminer une partie du fer qu'elle contient en le précipitant sous forme d'oxydes et/ou d'hydroxydes au moyen d'oxygène sous pression à chaud, et on recycle dans le compartiment anodique la solution électrolytique ainsi traitée qui contient le reste du fer sous forme d'ions ferriques.

La présente invention a également pour objet un dispositif d'électrotraitement de matériaux composites en poudre comportant au moins une phase conductrice ou semiconductrice de l'électricité, qui permet d'assurer dans de bonnes conditions une dissolution sélective de certains constituants de la poudre, puis de récupérer ensuite par électrodéposition les éléments de valeur qui ont été dissous.

A cet effet, le dispositif d'électrotraitement d'une poudre d'un matériau composite comportant au moins une phase conductrice ou semi-conductrice de l'électricité, se caractérise en ce qu'il

- 5 comprend :
- une cellule d'électrolyse séparée en au moins deux
compartiments par un diaphragme perméable aux
ions, lesdits compartiments constituant respecti-
vement au moins un compartiment cathodique et au
10 moins un compartiment anodique, l'un au moins des-
dits compartiments constituant un compartiment de
dissolution et l'un au moins desdits compartiments
cathodiques constituant un compartiment d'élec-
trodéposition ;
 - 15 - une anode disposée dans chacun des compartiments
anodiques ;
 - une cathode disposée dans chacun des compartiments
cathodiques ;
 - des moyens pour relier la ou les cathodes et la ou
20 les anodes à un générateur de courant électrique ;
 - des moyens pour mettre en circulation dans le ou
les compartiments de dissolution une suspension de
la poudre de matériau composite dans une solution
électrolytique ;
 - 25 - des moyens pour agiter les particules de poudre
présentes dans le ou les compartiments de dissolu-
tion afin de les projeter sur l'électrode ;
 - des moyens pour séparer la poudre de matériau com-
posite de la solution électrolytique à la sortie
30 du ou des compartiments de dissolution ;
 - des moyens pour mettre en circulation dans le ou
les compartiments cathodiques d'électrodéposition
la solution électrolytique ainsi séparée ;
 - des moyens pour récupérer la solution électrolyti-
35 que sortant du ou des compartiments d'électrodépo-
sition et la recycler dans au moins l'un des com-
partiments de dissolution; et

- des moyens pour maintenir le potentiel de l'électrode du ou des compartiments de dissolution à une valeur pratiquement constante.

Selon l'invention, le fait d'utiliser une cellule d'électrolyse séparée en au moins deux compartiments par un diaphragme perméable aux ions et de mettre en circulation dans le compartiment d'électrodéposition la solution électrolytique provenant du compartiment de dissolution, permet ainsi de réaliser la dissolution sélective d'au moins une phase de la poudre et de pouvoir ensuite récupérer certains des éléments ainsi dissous par dépôt électrolytique.

En opérant ainsi, on utilise au mieux l'énergie électrique mise en jeu puisqu'elle sert non seulement à solubiliser les éléments de valeur, mais également à les récupérer sous forme métallique par dépôt sur une cathode. De plus, on peut limiter le dégagement d'hydrogène gazeux à la cathode et simplifier de ce fait l'installation par équilibrage électrique de la cellule.

De plus, pour obtenir dans le compartiment de dissolution une attaque de la phase à dissoudre sans engendrer simultanément une électrolyse de la solution électrolytique, on réalise l'électrodissolution à un potentiel constant afin de rester dans la gamme des potentiels correspondant à l'attaque de la phase à dissoudre. Si l'on opérait au contraire avec une intensité de courant sensiblement constante, le potentiel de l'électrode varierait en raison, d'une part, de l'épuisement de la poudre en espèces électroactives et, d'autre part, de la passivation de ces dernières résultant de leur recouvrement par des produits de réaction solides protecteurs ; de ce fait, ce potentiel pourrait prendre une valeur telle

que la solution électrolytique serait électrolysée. Cette réaction parasite présente plusieurs inconvénients : tout d'abord, le rendement énergétique de l'opération diminue puisque le courant n'est pas
5 seulement utilisé pour la solubilisation de la phase solide à récupérer ; par ailleurs, les produits d'électrolyse de la solution électrolytique tels que le chlore si l'on opère par oxydation en milieu chlorhydrique, ou l'oxygène si l'on opère en milieu
10 basique ou sulfurique, constituent des agents oxydants qui peuvent être corrosifs pour l'installation et dissoudre certains produits de la gangue, altérant de ce fait la sélectivité de dissolution recherchée et accentuant le salissage des solutions.

15 Aussi, pour éviter les inconvénients liés aux variations du potentiel dans la cellule, on opère potentiostatiquement.

De plus, lors de l'attaque d'un matériau comportant plusieurs phases conductrices, le fait de
20 réaliser une électrodissolution potentiostatique permet de dissoudre sélectivement certaines phases par rapport aux autres.

En effet, compte tenu des courbes de polarisation ou courbes E-I des différentes phases conductrices présentes dans la poudre, on peut définir
25 différents intervalles de potentiel dans lesquels une seule, deux ou plusieurs phases peuvent être dissoutes.

De ce fait, en opérant à un potentiel situé dans l'intervalle où une seule phase est électrolysable et en maintenant tout au cours de l'opération le potentiel de l'électrode dans cette gamme,
30 on pourra assurer la dissolution de cette phase à l'exclusion des autres. De même, on peut attaquer
35 simultanément et sélectivement deux phases en im-

sant un potentiel commun à leurs deux domaines d'électroactivité.

Enfin, le fait de réaliser une électrodis-
solution potentiostatique permet de contrôler les
5 degrés d'oxydation des éléments solubilisés, qui dé-
termine le bilan énergétique de l'opération et peut
favoriser le traitement ultérieur de la solution.

Selon l'invention, la cellule d'électro-
lyse qui est séparée en au moins deux compartiments
10 par un diaphragme perméable aux ions, présente une
géométrie favorisant la cinétique des opérations de
dissolution et de dépôt.

Avantageusement, cette cellule est cylin-
drique et comprend deux compartiments concentriques
15 séparés par le diaphragme perméable aux ions ; pour
une dissolution par électrooxydation, le comparti-
ment interne constitue le compartiment anodique de
dissolution et le compartiment externe constitue le
compartiment cathodique d'électrodéposition. De
20 préférence, le compartiment anodique présente un
fond hémisphérique évitant les zones hydrodynamiques
mortes.

On peut aussi réaliser la cellule sous la
forme d'un ensemble modulaire comprenant une plura-
25 lité de compartiments anodiques disposés à l'inté-
rieur d'une cuve constituant le compartiment catho-
dique. Dans ce cas, les moyens pour mettre en circu-
lation dans les compartiments anodiques de dissolu-
tion une suspension de la poudre de matériau compo-
30 site dans une solution électrolytique, sont conçus
de façon à alimenter les compartiments anodiques en
série ; le débit d'alimentation qui détermine le
temps de séjour de la poudre dans les différents
compartiments, est fixé de façon telle que la poudre
35 soit épuisée en phase à attaquer à la sortie du der-
nier compartiment anodique.

Dans tous les cas, la cellule est réalisée en un matériau présentant une bonne résistance mécanique et une inertie chimique dans les conditions de fonctionnement du dispositif d'électrotraitement.

5 Avantageusement, cette cellule peut être réalisée en matériau renforcé par des fibres de verre.

10 Le diaphragme perméable aux ions qui sépare les différents compartiments de la cellule d'électrolyse est avantageusement constitué par une membrane poreuse, de faible épaisseur, réalisée par exemple en céramique ou en matière plastique telle que le polytétrafluoroéthylène. Tout matériau poreux suffisamment inerte dans les conditions de
15 fonctionnement du dispositif peut être utilisé. En effet, le diaphragme n'intervient pas sur la sélectivité de la diffusion des ions entre les compartiments anodique et cathodique ; sa fonction est seulement d'éviter que la poudre de matériau composite
20 présente dans l'un des compartiments ne pénètre dans le compartiment voisin afin de ne pas provoquer de réactions défavorables dans la solution électrolytique circulant dans ce compartiment, notamment
25 lorsque celui-ci est le compartiment d'électrodéposition afin de ne pas perturber le dépôt des éléments métalliques sur l'électrode de ce compartiment.

30 De préférence, lorsque le diaphragme est constitué par une membrane poreuse de faible épaisseur qui est relativement fragile, cette membrane est protégée du choc des particules de poudre mises en circulation dans le compartiment de dissolution par des moyens appropriés.

35 Par ailleurs, ce diaphragme poreux est disposé dans la cellule de façon telle qu'il ne soit

pas trop proche de l'électrode du compartiment d'électrodéposition afin d'éviter la cristallisation d'éléments métalliques dans le diaphragme.

Dans chacun des compartiments de dissolution, l'électrode a de préférence une structure tridimensionnelle afin d'augmenter la fréquence des contacts avec les particules de poudre circulant dans ce compartiment. En effet, pour obtenir l'électrodissolution des phases conductrices ou semiconductrices de la poudre, il est nécessaire que cette poudre puisse s'intégrer dans le circuit électrique de la cellule : lorsqu'une particule de poudre vient au contact de l'électrode, elle prend, si elle est conductrice, le potentiel de cette électrode et si ce potentiel correspond à son domaine d'électrodissolution, elle se dissout pendant un temps très court. Aussi, pour favoriser cette réaction, l'électrode doit présenter une forme telle qu'elle augmente la fréquence des contacts avec la poudre en suspension, cette fréquence de contacts étant par ailleurs favorisée par la turbulence de la solution circulant dans le compartiment de dissolution.

Cette électrode est avantageusement réalisée en matériau bon conducteur de l'électricité, par exemple en graphite.

Ainsi, on peut obtenir un potentiel relativement homogène et contrôlé, car l'ensemble de l'électrode est équipotentiel et toute sa surface travaille. Par ailleurs, la surface de contact offerte aux particules de poudre rapportée à l'encombrement de la cellule qui détermine le coût de l'installation, est élevée.

Ainsi, pour favoriser ces contacts, l'électrode tridimensionnelle peut être constituée par une grille déployée dans la totalité du volume

du compartiment de dissolution ou encore par un ensemble de barreaux répartis dans ce compartiment.

Selon l'invention, les moyens pour agiter les particules de poudre présentes dans le compartiment de dissolution peuvent être constitués par un agitateur de type classique comprenant un arbre muni de plusieurs pales réparties sur toute la hauteur du compartiment de façon à assurer une bonne turbulence de la poudre en suspension, cet arbre étant disposé de préférence selon l'axe du compartiment.

De préférence, l'électrode tridimensionnelle est constituée par un tube creux conducteur de l'électricité, disposé selon l'axe du compartiment de dissolution, ledit tube supportant une pluralité de plateaux perforés en matériau conducteur, en contact avec ledit tube creux, lesdits plateaux étant espacés les uns des autres dans le sens vertical et occupant pratiquement la totalité de la section transversale du compartiment de dissolution.

Dans ce cas, les moyens d'agitation sont constitués par des moyens pneumatiques. Le tube creux est percé d'orifices à sa partie supérieure et il est associé à un second tube disposé coaxialement à l'intérieur du tube creux, le second tube étant en communication par son extrémité supérieure avec une source d'air comprimé et étant ouvert à son extrémité inférieure de façon à constituer les moyens d'agitation de la suspension mise en circulation dans chaque compartiment de dissolution.

Le dispositif de l'invention comprend également des moyens pour recueillir la solution électrolytique sortant du compartiment de dissolution et la mettre en circulation dans le compartiment d'électrodéposition. Ces moyens comprennent avantageusement un dispositif de filtration pour sé-

parer les particules de poudre de la solution électrolytique sortant du compartiment de dissolution, et une pompe pour injecter la solution électrolytique ainsi séparée dans le compartiment d'électrodéposition.

Par ailleurs, le dispositif comprend de préférence des moyens pour recycler dans le compartiment de dissolution une partie de la solution électrolytique séparée à la sortie de ce compartiment.

Ainsi, lorsque le matériau composite à traiter a une faible teneur en élément de valeur, on peut obtenir, dans le compartiment de dissolution, une solution plus concentrée en éléments de valeur, avant de l'introduire dans le compartiment d'électrodéposition afin d'améliorer la cinétique de dépôt électrolytique de ces éléments.

Par ailleurs, on augmente également la vitesse d'électrodéposition en utilisant comme électrode dans les compartiments d'électrodéposition, une électrode de grande surface constituée par exemple, par une électrode poreuse percolante.

Selon l'invention, cette électrode poreuse percolante est de préférence une électrode poreuse percolante fixe. Celle-ci peut être constituée par un lit de grains conducteurs de l'électricité en contact les uns avec les autres et avec une amenée de courant. Cette amenée de courant peut être noyée dans le lit de grains conducteurs ou être constituée par deux grilles disposées respectivement à la base et au sommet du lit. Ainsi, on peut faire circuler la solution électrolytique au travers du lit et obtenir un lit équipotentiel dont toute la surface travaille.

Cependant, avec une électrode de ce type, le fonctionnement de la cellule est généralement

discontinu. En effet, lors du fonctionnement de la cellule, les grains conducteurs de l'électrode poreuse percolante se recouvrent d'un dépôt métallique et le lit se colmate progressivement. Aussi, pour
5 limiter la chute de pression de la solution électrolytique dans le lit et le coût de pompage qui augmente au fur et à mesure que la porosité diminue, il est nécessaire d'arrêter l'opération à partir d'un certain stade. A ce stade, on peut, soit retirer
10 le lit de grains conducteurs pour récupérer les éléments déposés et regarnir la cellule avec un nouveau lit de grains conducteurs, soit régénérer le lit en dissolvant le dépôt métallique, par exemple en inversant la polarité de la cellule. Cependant,
15 dans les deux cas, le mode opératoire est discontinu, ce qui peut être gênant.

Aussi, il peut sembler plus intéressant d'utiliser une électrode poreuse percolante fluidisée.

20 Cependant, étant donné que les conditions de fonctionnement optimales d'une électrode poreuse percolante fluidisée se trouvent réalisées au minimum de fluidisation, soit dans des conditions voisines de celles d'une électrode poreuse percolante
25 fixe, on utilise de préférence une électrode fixe poreuse ou non qui présente l'avantage d'être équipotentielle.

Avantageusement, on dispose l'électrode dans le compartiment d'électrodéposition de façon à
30 ce que ses éléments conducteurs ne soient pas en contact avec le diaphragme pour éviter que le dépôt ne puisse avoir lieu dans les pores du diaphragme.

Lorsque le dépôt formé est un dépôt pulvérulent, on peut utiliser avantageusement une électrode poreuse percolante fixe dont les grains con-
35

ducteurs ont un diamètre suffisamment important pour que le dépôt pulvérulent puisse être entraîné par le courant de solution électrolytique percolant dans le lit de grains conducteurs.

5 Par ailleurs, pour favoriser cet entraînement du dépôt pulvérulent, on peut périodiquement pulser le lit. Ainsi, on peut récupérer le dépôt pulvérulent qui décante par gravité à la base du compartiment d'électrodéposition en réalisant un
10 simple soutirage. De préférence dans ce cas, la base du compartiment cathodique est munie d'un revêtement conducteur porté au même potentiel que l'amenée de courant, de façon à éviter une attaque chimique éventuelle de la poudre métallique par la solution
15 électrolytique. Après extraction du dépôt métallique pulvérulent entraîné par la solution, on sépare ce dépôt rapidement par filtration et on le lave.

 Lorsque le dépôt formé dans le compartiment d'électrodéposition est constitué par un matériel
20 riau qui adhère à l'électrode, on peut récupérer ce matériau par redissolution électrochimique dans un faible volume de solution pour obtenir directement une solution concentrée. Ce matériau électrodéposé peut être constitué par une phase métallique immédiatement utilisable ou encore par une phase composite
25 qui doit être soumise à un traitement complémentaire en vue d'en séparer les éléments. Dans ce cas, on peut dissoudre chimiquement ou électrochimiquement le dépôt composite dans un faible volume de solution pour obtenir une solution concentrée et
30 ainsi pouvoir la traiter par des techniques de séparation onéreuses mais performantes telles que l'extraction par solvant, la précipitation par l'hydrogène sous pression, etc...

35 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, donnée bien entendu à titre

illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé sur lequel :

5 - la figure 1 est une représentation schématique en coupe verticale d'un dispositif d'électrotraitement selon l'invention ;

- la figure 2 est une représentation schématique en coupe verticale d'une variante de réalisation d'une cellule d'électrotraitement de l'invention ;

10 - la figure 3 représente des courbes illustrant la sélectivité de dissolution anodique de la chalcoppyrite par rapport à la pyrite pour différents potentiels de l'anode (courbes 1 à 4) en fonction de l'avancement de la réaction, et

15 - les figures 4 et 5 sont des courbes illustrant les résultats obtenus pour le même traitement du mélange pyrite chalcoppyrite, en ce qui concerne l'évolution du rendement pondéral (figure 4) et électrique (figure 5) de solubilisation de la
20 chalcoppyrite en fonction du potentiel de l'anode.

En se reportant à la figure 1, on voit que le dispositif de l'invention comprend une cellule d'électrolyse 1 séparée en deux compartiments concentriques par un diaphragme 3 perméable aux ions,
25 le compartiment interne 5 constituant le compartiment anodique de dissolution et le compartiment externe 6 constituant le compartiment cathodique d'électrodéposition.

Une anode 7 et un agitateur 8 sont disposés à l'intérieur du compartiment anodique 5 ;
30 l'anode 7 est constituée par un ensemble de barreaux de graphite qui sont reliés au pôle positif d'un dispositif potentiostatique 9. La cathode 11 disposée dans le compartiment d'électrodéposition 6, est
35 constituée par des barreaux de graphite 11 qui sont

reliés au pôle négatif du dispositif 9. La suspension de poudre à traiter ou pulpe peut être introduite dans le compartiment anodique par la conduite 13, cette pulpe est préparée dans le dispositif 15 qui est alimenté, d'une part, en solide à traiter par la trémie de décharge 17 et, d'autre part, en solution électrolytique par la conduite 19.

La pulpe s'évacue du compartiment anodique par un système de trop-plein 21, puis est filtrée sur un filtre poreux 23, les particules solides étant évacuées de l'installation en 25 et la solution électrolytique étant recueillie dans un réservoir 27 puis mise en circulation par l'intermédiaire d'une pompe 29 dans le compartiment cathodique 6 de la cellule d'électrolyse.

La solution électrolytique est ensuite évacuée du compartiment cathodique 6 par la conduite 31, puis recyclée par la pompe 33 dans le compartiment anodique 5 par l'intermédiaire du dispositif 15 de préparation de la pulpe.

Le dispositif comprend de plus un système pour maintenir l'anode 7 à un potentiel constant par rapport à l'électrode de référence 35.

Sur la figure 2, on a représenté une variante de réalisation de la cellule du dispositif représenté sur la figure 1. Sur cette figure, on a repris les mêmes références pour désigner les constituants de la cellule qui sont identiques à ceux décrits sur la figure 1. Selon cette variante de réalisation, on utilise comme amenée de courant, un tube creux 51 qui supporte une pluralité de plateaux perforés 53 en matériau conducteur de l'électricité, qui occupent pratiquement la totalité de la section transversale du compartiment anodique. Ces plateaux sont espacés les uns des autres dans le sens verti-

cal et ils constituent avec le tube 51 une anode ayant une structure tridimensionnelle qui permet d'obtenir une grande surface d'électrode par volume de cellule. Par ailleurs, le tube 51 constitue l'un
5 des éléments d'un système du type "Air Lift", qui assure le brassage des particules de poudre en suspension dans la solution électrolytique qui circule dans le compartiment anodique. Dans ce but, le tube 51 est associé à un second tube 55 disposé coaxialement à l'intérieur du tube 51, ce tube 55 est en
10 communication à son extrémité supérieure avec une source d'air comprimé et il est ouvert à son extrémité inférieure 55a qui débouche à un niveau légèrement supérieur à l'extrémité inférieure du tube 51.
15 Par ailleurs, le tube 51 est percé d'orifices 51a dans sa partie supérieure de façon que lors de l'injection d'air dans le tube 55, le mélange pulpe-air qui s'élève à l'intérieur du tube 51 puisse être déversé par ces orifices et assurer l'agitation de
20 la suspension qui circule dans le compartiment anodique dans lequel les particules heurtent les plateaux de l'électrode avant d'être à nouveau aspirées par "l'Air Lift". On précise que l'appoint de solution électrolytique et de poudre à traiter est effectué par une conduite 56 qui débouche dans la partie supérieure du tube 51. La suspension de poudre
25 de minéral est évacuée du compartiment anodique 5 par la conduite de sortie munie d'une vanne 57 de réglage de débit, et elle est dirigée sur un système de filtration comme dans le cas de la figure 1.
30

Le dispositif de l'invention peut être utilisé pour traiter un mélange pyrite (Py)-chalcopyrite (Cp) dans une solution électrolytique d'acide chlorhydrique ayant un pH sensiblement égal à 1
35 et une concentration en ions chlorure de 3M, en

opérant à 50°C. Pour choisir le potentiel d'électro-oxydation sélective de la chalcopryrite, le potentiel de l'anode a été fixé à différentes valeurs allant de +400 à +500 millivolts par rapport à l'électrode de référence au calomel. Dans chaque expérience, on suit l'évolution de la sélectivité de dissolution de la chalcopryrite que mesure le rapport cuivre/fer solubilisés (il y a sélectivité lorsque Cu/Fe est égal à 1), en fonction de l'avancement de la réaction mesurée par la quantité d'électricité Q ayant traversé le circuit.

La figure 3 illustre les résultats obtenus pour un potentiel de +400 et +425 millivolts (courbe 1), pour un potentiel de +450 millivolts (courbe 2), pour un potentiel de +475 millivolts (courbe 3) et pour un potentiel de +500 millivolts (courbe 4).

Au vu de cette figure, on constate que au-delà de +425 mV/ECS la sélectivité diminue au fur et à mesure que le potentiel augmente. Aussi, il est préférable d'utiliser un potentiel de +425 millivolts pour réaliser l'électrooxydation sélective de la chalcopryrite à partir de mélanges pyrite-chalcopryrite tels que les minerais appelés pyrites cuprifères.

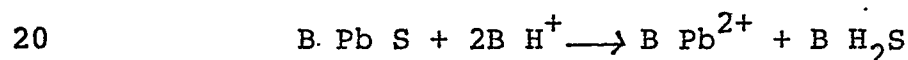
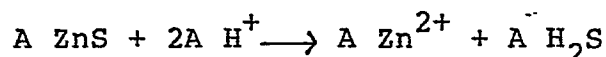
Sur les figures 4 et 5, on a représenté l'évolution du rendement pondéral P en poids % (figure 4) et du rendement électrique en Q % (figure 5) de la solubilisation de la chalcopryrite par rapport à la totalité des sulfures en fonction du potentiel de l'anode.

De même, ces courbes confirment que les meilleurs résultats sont obtenus avec un potentiel de l'anode de +425 Millivolts.

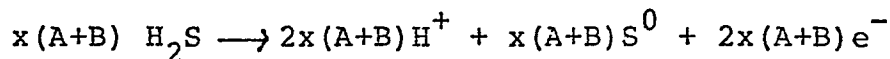
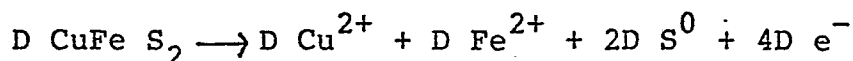
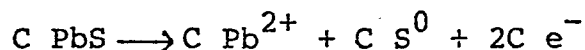
De la même manière, on traite un concentré global pyriteux contenant du cuivre, du plomb et du zinc. Dans ce cas, on opère à une température allant de 50°C à 80°C et on introduit le concentré global dans le compartiment anodique sous la forme de pulpe dans une solution d'acide chlorhydrique ayant un pH voisin de 1 et une concentration en ions chlorure d'environ 4M, qui a été réglée par adjonction de chlorure de sodium et de chlorure de calcium. Pour oxyder cette pulpe, le potentiel de l'anode est fixé à +425 millivolts/ECS, potentiel auquel la pyrite n'est pas attaquée.

Dans ces conditions, les réactions qui s'effectuent dans le compartiment anodique sont les suivantes :

a) - réactions acides :



b) - réactions d'électrooxydation :



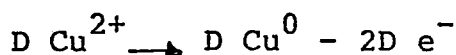
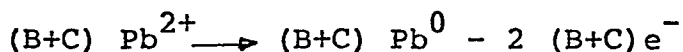
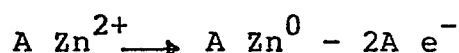
On précise que x correspond à la fraction de H₂S collectée par l'anode, et qu'il est compris entre 0 et 1.

Ainsi, on obtient dans le compartiment anodique la solubilisation de A Zn²⁺, (B+C) Pb²⁺, D Cu²⁺ et D Fe²⁺ sans compter les ions ferreux pro-

venant de la sphalérite et solubilisés par attaque acide.

La quantité de soufre produite est $(xA + xB + C + 2D)S^0$ et la quantité de courant utilisée à l'anode correspond à $2(xA + xB + C + 2D)e^-$.

Après cette opération, la solution électrolytique est évacuée par le système de trop-plein puis filtrée ; après filtration, elle est introduite dans le compartiment cathodique 6 où il se produit schématiquement les réactions suivantes :



La quantité de courant utilisée est de $2(A+B+C+D)e^-$.

On remarque ainsi que la quantité de courant utilisée à la cathode est inférieure à celle qui est utilisée à l'anode. De ce fait, pour équilibrer électriquement la cellule, on introduit des ions Fe^{3+} réductibles dans ces conditions dans le compartiment anodique : $(D+(1-x)A + (1-x)B)$ ions Fe^{3+} doivent être réduits en Fe^{2+} sur l'anode pour équilibrer les courants anodiques et cathodiques en diminuant le courant anodique global. Par ailleurs, l'introduction d'ions Fe^{3+} permet d'oxyder la fraction de H_2S qui n'est pas électrooxydée.

Cette adjonction d'ions ferriques peut être effectuée en utilisant des ions Fe^{3+} récupérés à partir de la solution ferrique qui sort de l'étape de purification de la solution. En effet, la solution issue du compartiment cathodique contient des ions ferreux qui proviennent de la solubilisation du

fer de la chalcopryrite et de la sphalérite présentes dans les minerais sulfurés pyriteux. Pour éviter une accumulation de fer dans le circuit de traitement, on doit éliminer une partie de celui-ci en soumet-
5 tant à un traitement par de l'oxygène sous pression la solution électrolytique qui sort du compartiment cathodique 6.

Ainsi, on précipite environ le tiers du fer sous la forme de Fe_2O_3 et l'on peut recycler
10 dans le compartiment anodique une solution contenant le reste du fer sous la forme d'ions ferriques, ce qui permet d'équilibrer la cellule.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'électrotraitement d'une poudre d'un matériau composite comportant au moins une phase conductrice ou semi-conductrice de l'électricité, ladite poudre étant obtenue à partir d'un minerai pyriteux sulfuré complexe, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) - on dissout certains des sulfures présents dans ledit minerai par oxydation anodique en opérant dans une cellule d'électrolyse comportant au moins un compartiment anodique et au moins un compartiment cathodique, séparés par un diaphragme poreux et munis respectivement d'une anode et d'une cathode, en mettant en circulation dans le ou les compartiments anodiques une suspension de ladite poudre dans une solution électrolytique et en maintenant le potentiel de l'anode à une valeur sensiblement constante,
- b) - on récupère la solution électrolytique sortant du ou des compartiments anodiques et on l'introduit dans le ou les compartiments cathodiques de façon à y déposer certains des éléments présents dans la solution électrolytique, ainsi récupérée, et
- c) - on ajoute à la solution électrolytique introduite dans le ou les compartiments anodiques ou cathodiques des ions réductibles ou oxydables de façon à équilibrer électriquement la cellule d'électrolyse.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution électrolytique est une solution chlorhydrique ayant un pH voisin de 1 et une concentration en ions chlorure de 3 à 4 M.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on règle la concentration en ions chlorure de ladite solution en lui ajoutant des chlorures choisis dans le groupe comprenant les chlorures de métaux alcalins, les chlorures de métaux alcalino-terreux et leurs mélanges.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on maintient l'anode à un potentiel inférieur à +450 millivolts par rapport à une électrode au calomel saturé.

5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on ajoute à l'anolyte des ions réductibles constitués par des ions ferriques.

10 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les ions ferriques sont obtenus lors d'une étape de purification de la solution électrolytique avant son recyclage.

15 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on traite la solution électrolytique pour éliminer une partie du fer qu'elle contient en le précipitant sous forme d'oxydes et/ou d'hydroxydes au moyen d'oxygène sous pression à chaud, et en ce que l'on recycle dans le compartiment anodique la solution électrolytique ainsi traitée qui contient des ions
20 ferriques.

8. Dispositif d'électrotraitement d'une poudre d'un matériau composite comportant au moins une phase conductrice ou semiconductrice de l'électricité, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 25 - une cellule d'électrolyse (1) séparée en au moins deux compartiments par un diaphragme (3) perméable aux ions, lesdits compartiments constituant respectivement au moins un compartiment cathodique (6) et au moins un compartiment anodique (5), l'un au moins
30 desdits compartiments constituant un compartiment de dissolution et l'un au moins desdits compartiments cathodiques constituant un compartiment d'électro-
déposition ;
- une anode (7) disposée dans chacun des compartiments
35 anodiques ;

- une cathode (11) disposée dans chacun des compartiments cathodiques ;
- des moyens pour relier la ou les cathodes et la ou les anodes à un générateur de courant électrique (9) ;
- 5 - des moyens (15) pour mettre en circulation dans le ou les compartiments de dissolution une suspension de la poudre de matériau composite dans une solution électrolytique ;
- des moyens (8) pour agiter les particules de poudre
- 10 présentes dans le ou les compartiments de dissolution afin de les projeter sur l'électrode ;
- des moyens (23) pour séparer la poudre de matériau composite de la solution électrolytique à la sortie du ou des compartiments de dissolution ;
- 15 - des moyens (29) pour mettre en circulation dans le ou les compartiments cathodiques d'électrodéposition la solution électrolytique ainsi séparée ;
- des moyens (33) pour récupérer la solution électrolytique sortant du ou des compartiments d'électrodé-
- 20 position et la recycler dans au moins l'un des compartiments de dissolution ; et
- des moyens pour maintenir le potentiel de l'électrode du ou des compartiments de dissolution à une valeur pratiquement constante.

25 9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'électrode (7) de chaque compartiment de dissolution a une structure tridimensionnelle.

10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'électrode tridimensionnelle

30 (7) est constituée par des barreaux de graphite répartis dans le compartiment de dissolution.

11. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'électrode tridimensionnelle est constituée par un tube creux (51) conducteur de

35 l'électricité, disposé selon l'axe du compartiment de

BAD ORIGINAL

dissolution, ledit tube supportant une pluralité de plateaux perforés (53) en matériau conducteur, en contact avec ledit tube, lesdits plateaux étant espacés les uns des autres dans le sens vertical, et occupant
5 pratiquement la totalité de la section transversale du compartiment de dissolution.

12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit tube creux est percé d'orifices (51a) à sa partie supérieure et en ce qu'il est
10 associé à un second tube interne (55) disposé coaxialement à l'intérieur dudit tube creux, ledit tube interne (55) étant en communication par son extrémité supérieure avec une source d'air comprimé et étant ouvert à son extrémité inférieure de façon à constituer
15 les moyens d'agitation de la suspension mise en circulation dans chaque compartiment de dissolution.

13. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que la ou les électrodes (11) du ou des compartiments d'électro-
20 déposition sont des électrodes poreuses percolantes fixes, constituées par un lit de grains conducteurs de l'électricité en contact avec une amenée de courant reliée au générateur de courant électrique.

14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend
25 des moyens pour recycler dans le ou les compartiments de dissolution une partie de la solution électrolytique sortant de ce ou de ces compartiments.

BAD ORIGINAL 



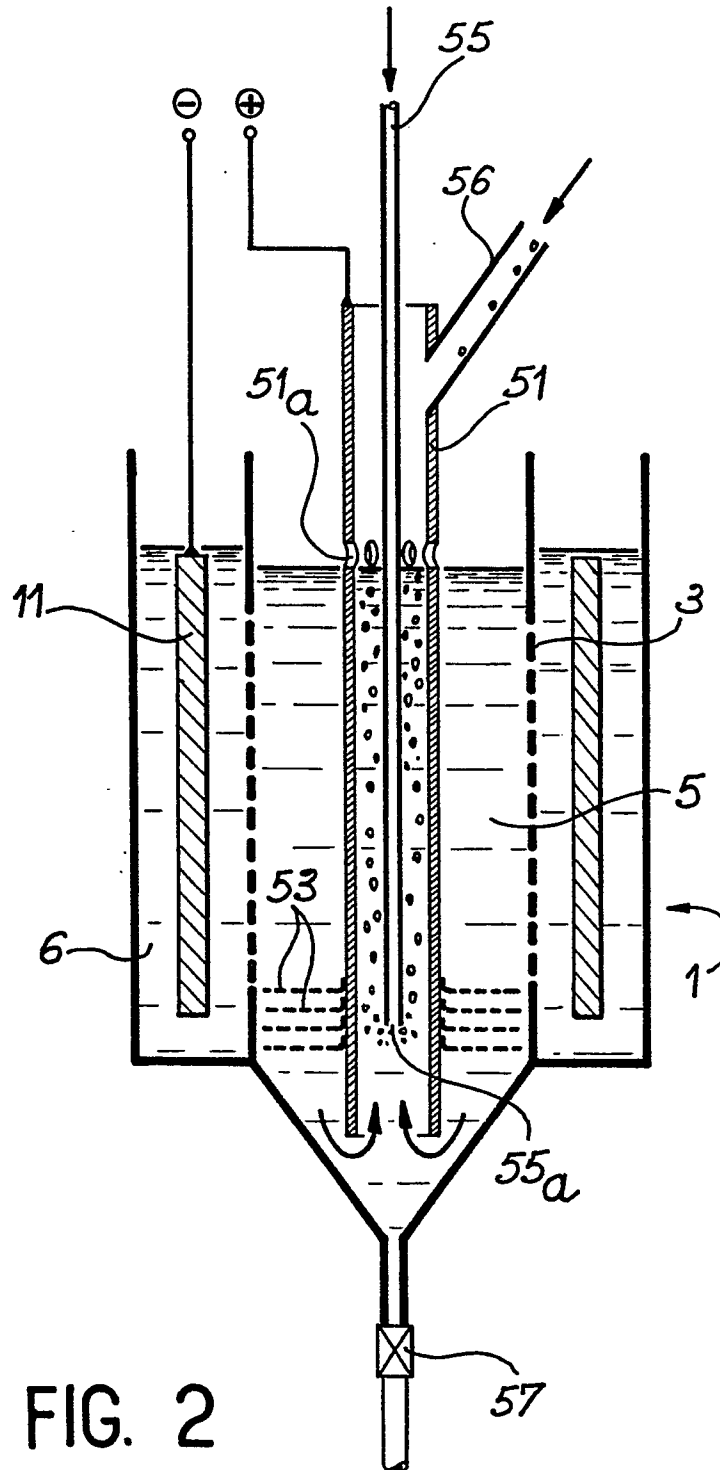
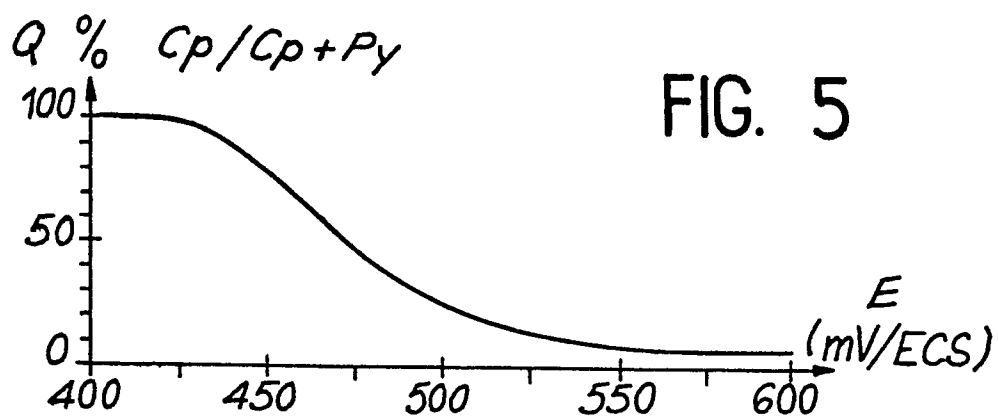
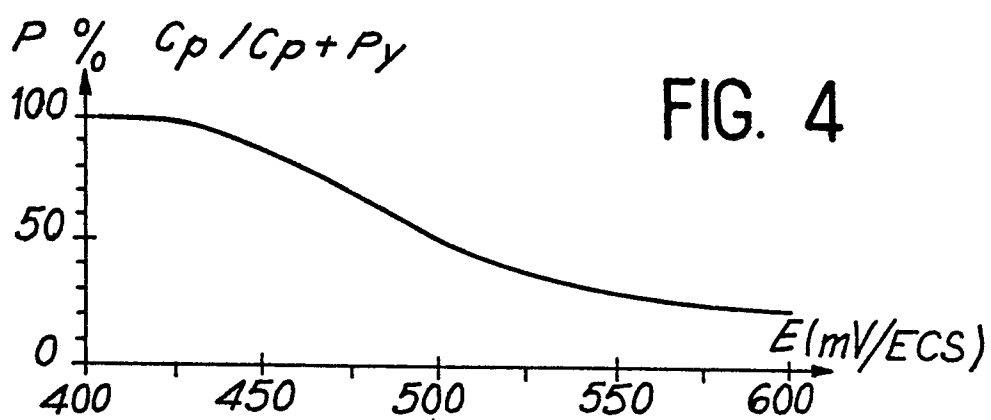
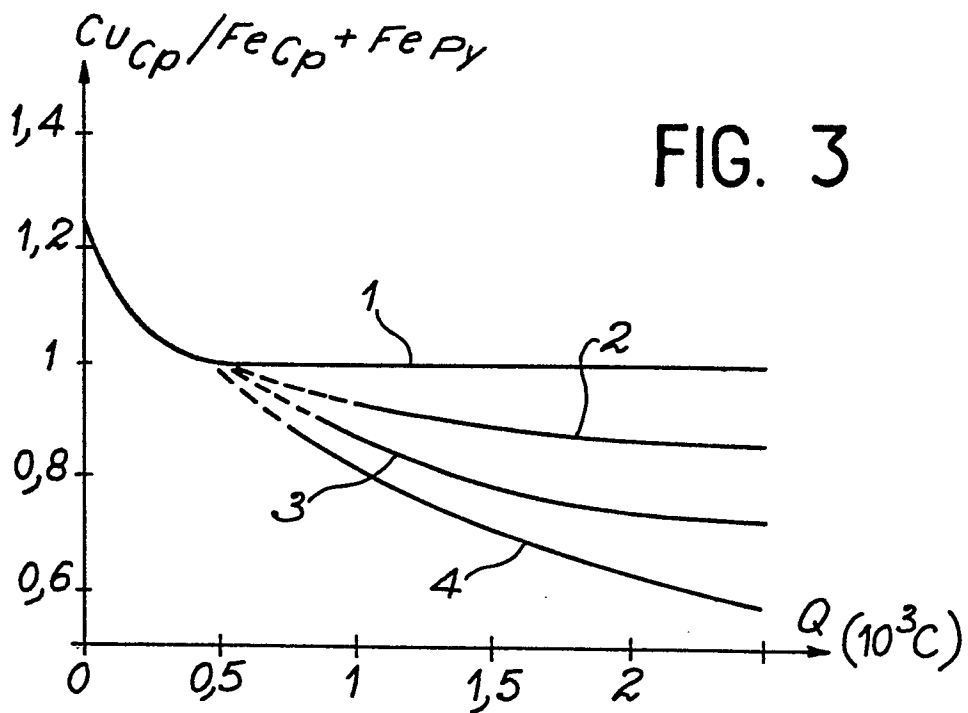


FIG. 2

3/3





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0061392

Numéro de la demande

EP 82 40 0470

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)		
A	<u>US - A - 3 736 238</u> (P.R. KRUESI et al.) * colonne 2, ligne 50 - colonne 3, ligne 20; colonne 5, lignes 32-66 *	1-3,5	C 25 C 1/00 C 25 C 1/12		
A	<u>US - A - 4 197 181</u> (C. PORTAL et al.) * colonne 2, lignes 23-32 *	13			
A	<u>GB - A - 2 009 789</u> (THE BROKEN HILL PROPRIETARY CO., LTD) * page 2, ligne 13 - page 3, ligne 31 *	1-3, 8-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3) C 25 C 1/00		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications					
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 25-06-1982	Examineur DEL PIERO		
<table border="0"><tr><td>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</td><td>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</td></tr></table>				CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant				