



Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) a obtenu l'autorisation de la personne autrice de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans [Depositum](#), site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous. L'autrice ou l'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) obtained the permission of the author to use a copy of this document for nonprofit purposes in order to put it in the open archives [Depositum](#), which is free and accessible to all. The author retains ownership of the copyright on this document.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

**Séparation des éléments critiques et stratégiques présents dans un lixiviat
alcalino-sulfureux provenant du pré-traitement de concentrés de sulfures de
cuivre**

SAÏD EL MABTOUTI

Département des génies civil, géologique et des mines

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie minéral

Avril 2026

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé :

Séparation des éléments critiques et stratégiques présents dans un lixiviat alcalino-sulfureux provenant du pré-traitement de concentrés de sulfures de cuivre

Présenté par **Saïd EL MABTOUTI**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Eric ROSA, président

Lucie COUDERT, membre et directrice de recherche

Jean-Francois BOULANGER, membre et codirecteur de recherche

Mehrez HERMASSI, membre et codirecteur de recherche

Jean-Francois BLAIS, membre

DÉDICACE

À toi, ma grand-mère, âme bienveillante désormais auprès du Très-Haut. Tes prières, ton amour et ta sagesse continuent d'éclairer mon chemin et de m'accompagner au quotidien.

REMERCIEMENTS

C'est avec une profonde gratitude et une grande émotion que je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire et m'ont accompagné tout au long de cette étape déterminante de mon parcours académique et personnel.

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'Institut de recherche en mines et en environnement (IRME) de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT). Je souhaite tout d'abord adresser mes plus vifs remerciements à la professeure Lucie Coudert, directrice de recherche, pour son encadrement rigoureux, sa disponibilité constante et la qualité de ses conseils. Son regard critique, ses remarques constructives et son accompagnement tout au long de ce projet ont été essentiels à l'approfondissement de ma réflexion scientifique et à la qualité de ce travail. Je tiens également à exprimer ma sincère reconnaissance au professeur Jean-François Boulanger, codirecteur de recherche, pour m'avoir offert l'opportunité d'entreprendre cette maîtrise en génie minéral. Sa confiance, son soutien et son expertise en métallurgie ont joué un rôle clé dans mon intégration dans ce domaine, qui m'était initialement peu familier. Je le remercie également pour son accompagnement au-delà du cadre académique, notamment pour son implication dans ma vie universitaire et mon intégration à Rouyn-Noranda, contribuant ainsi grandement à mon épanouissement personnel et professionnel. Mes remerciements vont aussi au professeur Mehrez Hermassi, codirecteur de recherche, pour son encadrement, sa rigueur scientifique et la pertinence de ses retours.

Je souhaite remercier chaleureusement Kelly Gamboa, collègue et collaboratrice précieuse, avec qui j'ai travaillé étroitement tout au long de ma maîtrise. Son soutien scientifique, son esprit d'équipe et sa disponibilité ont grandement contribué à l'avancement de ce projet. Je la remercie tout particulièrement pour son accueil et son accompagnement lors de mon stage de deux semaines chez 5N+. À ce titre, j'adresse également mes sincères remerciements à l'ensemble de l'équipe de 5N+ pour l'opportunité offerte et l'ouverture dont ils ont fait preuve. Je remercie également Reem Safira, collègue avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, pour son aide précieuse au laboratoire, notamment lors de la réalisation de mes essais expérimentaux. Son soutien, sa rigueur et sa disponibilité ont été d'un grand apport à mes travaux.

Je remercie chaleureusement mes collègues de l'ICM-UQAT et de l'ICM Rouyn-Noranda pour leur confiance, leur collaboration et les moments marquants partagés lors des événements organisés ensemble. Mon rôle de trésorier de l'ICM-UQAT a constitué une expérience humaine et professionnelle particulièrement enrichissante. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers mes amis, dont le soutien et les moments partagés tout au long de cette aventure ont profondément marqué mon parcours et contribué à mon développement personnel et professionnel.

Enfin, mes pensées les plus sincères et les plus profondes vont à ma famille, et plus particulièrement à ma mère et à ma grand-mère, que j'ai laissées derrière moi au Maroc afin de poursuivre mon parcours académique. Leur soutien moral, leurs sacrifices et leur amour inconditionnel ont été une source constante de motivation tout au long de ce parcours. Cette maîtrise est aussi le fruit de leur patience et de leur force.

L'obtention de cette maîtrise en génie minéral représente une étape déterminante de mon parcours. Issu d'une formation initiale en génie chimique, m'engager dans un projet de recherche en hydrométallurgie et en métallurgie extractive a constitué un véritable défi. Ce défi m'a permis de me spécialiser dans un nouveau domaine et de contribuer à un projet ambitieux et innovant, renforçant ainsi mes compétences scientifiques et mon intérêt pour la recherche appliquée.

RÉSUMÉ

Dans le contexte actuel de la transition énergétique, l'électrification des transports occupe une place importante afin de réduire l'utilisation des combustibles fossiles au profit de l'énergie durable. Cette transition entraîne une augmentation de la demande en cuivre, un métal essentiel à la fabrication de composants électriques et électroniques ainsi qu'au transport de l'électricité. Les concentrés de sulfures de cuivre constituent aujourd'hui la principale source de cuivre. Cependant, ces concentrés contiennent également des éléments mineurs tels que l'As, le Sb, le Bi et le Te, qui posent des défis environnementaux et métallurgiques lors du traitement en raison de leur toxicité et de leur volatilité. Les fonderies imposent donc des pénalités sur les concentrés riches en impuretés, ce qui réduit leur valeur commerciale. Afin de limiter la présence de ces éléments, la lixiviation alcalino-sulfureuse (LAS) est une approche prometteuse qui permet de solubiliser sélectivement les éléments mineurs tout en laissant le cuivre sous forme de sulfures dans la phase solide. L'intégration d'une étape de LAS en amont du traitement pyrométallurgique favoriserait la production de concentrés plus propres, tout en ouvrant la voie à la valorisation des métaux critiques et stratégiques (MCS) contenus dans le lixiviat, tels que le Sb et le Te, ainsi qu'à la récupération de l'As sous une forme stable.

Dans cette optique, ce mémoire de maîtrise vise à développer un procédé de récupération sélective du Sb et du Te à partir d'un lixiviat issu de la LAS appliquée à des concentrés de sulfures de Cu. La méthodologie adoptée a consisté à travailler d'abord sur un lixiviat synthétique représentatif des conditions de lixiviation établies lors d'essais préliminaires de lixiviation : $[\text{Na}_2\text{S}] = 60 \text{ g/L}$, $[\text{NaOH}] = 75 \text{ g/L}$, $T = 80^\circ\text{C}$. À partir des résultats obtenus, la composition en éléments d'intérêt établie pour le lixiviat synthétique est de 93 mg/L d'As, 430 mg/L de Sb et 300 mg/L de Te. Une première approche de récupération non sélective évaluée était la précipitation à l'aide de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sans changement d'état d'oxydation des éléments dissous, alors qu'une deuxième procédait via deux étapes : i) une oxydation visant la précipitation sélective du Sb sous forme de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ suivie ii) d'une étape de réduction afin de récupérer le Te sous forme de Te élémentaire. Lors de l'étape d'oxydation, trois agents oxydants ont été testés : le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'air et l'oxygène pur. L'étape de réduction a été réalisée par l'ajout de Na_2S et de Na_2SO_3 et visait la récupération du Te sous sa forme élémentaire. L'influence de la température (contrôlée par un système de refroidissement) et de la quantité d'agent oxydant sur la cinétique des réactions et sur

la récupération des éléments d'intérêt ont été étudiées afin d'évaluer le potentiel de ce procédé à récupérer sélectivement et efficacement le Sb et le Te. Enfin, les conditions optimales déterminées à partir du lixiviat synthétique ont été appliquées sur des lixiviats réels issus de la LAS appliquée à des concentrés de sulfures de Cu afin d'évaluer la robustesse du procédé développé.

La précipitation non sélective à l'aide de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s'est avérée inefficace pour la co-précipitation des éléments d'intérêt avec des rendements de précipitation négligeables ($\sim 0\%$ pour As, $\sim 0\%$ pour Sb et $\sim 0\%$ pour Te). En revanche, l'oxydation au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a montré des résultats de récupération sélective du Sb satisfaisants (65-80% de récupération du Sb avec une faible co-précipitation du Te à 18-23%), aux conditions testées. L'étude paramétrique a mis en évidence que le contrôle de la température (refroidissement) lors de l'ajout de H_2O_2 afin de limiter l'élévation de température due aux réactions d'oxydation exothermiques a permis d'obtenir de meilleurs résultats de récupération du Sb (68%) contrairement à 55% sans refroidissement. Les résultats de l'étude portant sur l'effet du ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ ont montré que la précipitation du Sb atteint un maximum d'environ 80% pour des ratios compris entre 0,6/1 et 0,9/1. Cependant, le ratio molaire de 1/1 a permis d'obtenir un meilleur rendement de récupération du Te lors de l'étape de réduction subséquente. Dans les conditions d'oxydation identifiées comme les plus performantes, à savoir l'utilisation d'un système de refroidissement pour contrôler la température ne dépassant pas les 55°C et un ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ de 1/1, le rendement de récupération du Sb a atteint 68% avec une co-précipitation de 20% du Te après 60 minutes de réaction. La récupération subséquente du Te par réduction et précipitation sous forme de Te élémentaire a permis de valoriser plus de 90% de cet élément d'intérêt. L'utilisation de l'air comme agent oxydant alternatif n'a pas permis de précipiter efficacement les éléments d'intérêt, vu son faible pouvoir oxydant comparé au H_2O_2 (Eh final de -561 mV lors de l'ajout d'air vs. -11 mV lors de l'ajout de H_2O_2). L'utilisation d'oxygène pur a montré une excellente efficacité de récupération du Sb avec un rendement de précipitation du Sb $>95\%$. En ce qui concerne la récupération subséquente du Te élémentaire, les conditions opératoires optimales ont été identifiées comme suit : un ratio molaire de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te}$ de 1/1 et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te}$ de 3/1, à une température de 70°C et un temps de réaction de 1 h. Dans ces conditions, plus de 90% du Te encore présent en solution après l'étape d'oxydation a pu être précipité sous forme de Te élémentaire.

Les conditions optimales déterminées à partir du lixiviat synthétique ont ensuite été appliquées à deux lixiviats réels issus de la LAS de deux mélanges de concentrés de sulfures afin d'évaluer l'effet de la composition du lixiviat sur la récupération des éléments cibles (i.e., robustesse du procédé de récupération sélective des MCS d'intérêt). Les essais ont été réalisés en utilisant un ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ de 1/1 pour l'étape d'oxydation et de précipitation du Sb, suivi de l'étape de réduction pour la précipitation du Te. Le premier lixiviat, caractérisé par une forte concentration en Sb (1 400 mg/L) et en As (383 mg/L), mais présentant de faibles teneurs en Te (7 mg/L) et Bi (0,7 mg/L), a permis la précipitation d'environ 95% du Sb, sous la forme de NaSb(OH)_6 , tandis que la faible concentration en Te n'a pas permis d'obtenir une récupération de ce dernier lors de l'étape subséquente de réduction. Le second lixiviat, plus riche en Te (165 mg/L) et en Bi (115 mg/L) mais pauvre en Sb (32 mg/L) et en As (5 mg/L), a conduit à une précipitation quasi complète du Bi (> 99%) sous forme de Bi_2S_3 et presque nulle du Sb (en raison de sa faible teneur) lors de l'étape d'oxydation, démontrant le potentiel de récupération de cet élément. De plus, près de 90% du Te restant en solution a pu être précipité lors de l'étape de réduction subséquente sous forme de Te élémentaire.

Les travaux réalisés dans le cadre de ce mémoire ont permis d'explorer la récupération sélective du Sb et du Te à partir de lixiviats alcalino-sulfureux issus de concentrés de sulfures de Cu, un sujet encore très peu documenté dans la littérature. Les résultats obtenus constituent une base solide pour le développement futur d'un procédé intégré permettant à la fois de produire des concentrés de sulfures de cuivre plus « propres » et de valoriser les MCS tels que l'antimoine, le bismuth et le tellure qu'ils contiennent.

ABSTRACT

The accelerating energy transition is driving a substantial increase in global copper demand, as this metal remains essential for the development of electrical and electronic technologies. Currently, copper sulfide concentrates represent the primary source of copper exploited worldwide. However, these concentrates also contain minor elements such as As, Sb, Bi, and Te, which pose serious environmental and metallurgical challenges during pyrometallurgical processing due to their toxicity and volatility. Therefore, smelters impose penalties on copper sulfide concentrates enriched in impurities, thereby reducing their commercial value. To limit the presence of these deleterious elements, alkaline sulfide leaching (ASL) has emerged as a promising approach that selectively solubilizes minor elements, while retaining copper in the solid phase as sulfides. Integrating an ASL step upstream of pyrometallurgical processing would promote the production of “cleaner” concentrates, while simultaneously creating opportunities for the valorization of critical and strategic metals (CSM) such as Sb and Te present in the alkaline leachate, as well as the immobilization of As in a stable form.

In this context, the main objective of this master’s thesis was to develop a process to selectively recover Sb and Te from an alkaline leachate produced by ASL applied to Cu sulfide concentrates. First, treatability experiments were performed on a synthetic leachate representative of the leaching conditions established in preliminary leaching tests: $[\text{Na}_2\text{S}] = 60 \text{ g/L}$, $[\text{NaOH}] = 75 \text{ g/L}$, $T = 80^\circ\text{C}$. The composition of the synthetic leachate was 93 mg/L As, 430 mg/L Sb, and 300 mg/L Te. A first non-selective recovery approach was tested by precipitation using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ without oxidation of the dissolved elements to favor the recycling of the alkaline leachate within the LAS process. Subsequently, a selective recovery approach was explored through a two-step process including: i) an oxidation step to selectively precipitate Sb as $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ followed by ii) a reduction step to recover Te as elemental Te. During the oxidation step, three oxidizing agents were tested: hydrogen peroxide (H_2O_2), air and pure oxygen. The reduction step was carried out by adding Na_2S and Na_2SO_3 to reduce Te to its elemental form. The influence of temperature (controlled by a cooling system) on reaction kinetics and of oxidant dosage on the selective recovery of Sb and Te was studied to determine optimal operating conditions. Finally, optimal conditions were applied to real alkaline leachates produced by ASL on two different Cu sulfide concentrates to evaluate the process's robustness for selectively recovering Sb and Te.

Non-selective precipitation using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ proved ineffective for the co-precipitation of the elements of interest, yielding negligible precipitation ($\sim 0\%$ for As, $\sim 0\%$ for Sb and $\sim 0\%$ for Te). In contrast, oxidation using H_2O_2 showed satisfactory selective precipitation of Sb (65–80%), with low co-precipitation of Te (18–23%), depending on the conditions tested. The parametric study showed that controlling the temperature during H_2O_2 addition to limit the temperature rise from exothermic oxidation reactions resulted in higher Sb recovery (68% with a cooling system vs 55% without). The effect of the $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ molar ratio showed that Sb precipitation reached a maximum recovery of approximately 80% for ratios between 0.6/1 and 0.9/1. However, improved Te recovery was observed during the subsequent reduction step when an $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ molar ratio of 1/1 was used for the oxidation and precipitation of Sb. Under the oxidation conditions identified as most effective, namely using a cooling and a $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ molar ratio of 1/1, approximately 68% of Sb was precipitated, while only 20% of Te was co-precipitated after 60 minutes of reaction. The subsequent recovery of Te by reduction and precipitation as elemental Te allowed the valorization of more than 90% of this element of interest. The use of air as an alternative oxidizing agent was ineffective in precipitating Sb or Te, which can be explained by its lower oxidizing power compared to H_2O_2 (final Eh of -561 mV with air addition vs -11 mV with H_2O_2). However, pure oxygen showed excellent precipitation efficiencies, with more than 95% Sb precipitation. The reduction step, which allowed the recovery of the remaining Te in solution after oxidation under optimal operating conditions, corresponded to $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te}$ and $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te}$ molar ratios of 1/1 and 3/1, respectively, at 70°C and a reaction time of 1 h. These conditions allowed the precipitation of more than 90% of the Te remaining in solution after the oxidation step.

The optimal conditions determined using the synthetic leachate were then applied to two real leachates obtained from ASL to evaluate the effect of leachate composition on the recovery of the targeted elements. Tests were carried out using an $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ molar ratio of 1/1 for the oxidation step, followed by the reduction step. The first leachate, characterized by a high concentration of Sb (1,400 mg/L) and As (383 mg/L), but low concentrations of Te (7 mg/L) and Bi (0.7 mg/L), resulted in approximately 95% Sb precipitation, confirming the formation of $\text{NaSb}(\text{OH})_6$. The low concentration of Te prevented its recovery during the subsequent reduction and precipitation step. The second leachate, richer in Te (165 mg/L) and Bi (115 mg/L) but poor in Sb and As, resulted in complete precipitation of Bi ($> 99\%$) as Bi_2S_3 during the oxidation step,

demonstrating the potential for the efficient recovery of this element. Subsequently, more than 90% of the remaining Te was precipitated during the reduction step.

Overall, this research work provides valuable insights into the selective recovery of Sb and Te from alkaline sulfide leachates produced from Cu sulfide concentrates, a topic that remains very poorly documented in the literature. The results obtained therefore provide an important basis for the future development of an integrated process capable of producing cleaner copper sulfide concentrates, while enabling the valorization of CSMs such as Sb, Bi and Te present in these materials.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES FIGURES.....	XVII
LISTES DES SIGLES ET DES ABBRÉVIATIONS	XXI
AVANT-PROPOS	XXII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte et problématique.....	1
1.2 Objectifs de l'étude	2
1.3 Structure du mémoire	3
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	5
2.1 Production de cuivre.....	5
2.1.1 Impuretés présentes dans les concentrés de cuivre	6
2.2 Procédés conventionnels d'extraction du cuivre	8
2.2.1 Voie pyrométallurgique	8
2.2.2 Voie hydrométallurgique.....	10
2.3 Pré-traitement des concentrés de cuivre.....	10
2.3.1 Survol des méthodes de pré-traitement des concentrés de sulfures de Cu.....	10
2.3.2 Lixiviation alcalino-sulfureuse.....	15
2.4 Survol des procédés industriels et leurs techniques de séparation des éléments solubilisés	24

2.4.1	Procédé Sunshine	25
2.4.2	Procédé Equity	26
2.4.3	Procédé Melt	27
2.4.4	Procédé Toowong.....	28
2.4.5	Techniques de récupération sélective des éléments d'intérêt documentées dans les procédés industriels de LAS.....	30
2.5	Techniques de séparation applicables aux éléments solubilisés lors de la LAS	33
2.5.1	Procédés de préconcentration et de purification	35
2.5.2	Procédé de récupération des éléments d'intérêt par oxydation/réduction et précipitation.....	40
2.6	Synthèse de la revue de littérature et besoins en recherche	48
CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES		51
3.1	Caractérisation des mélanges de concentrés et lixiviats à l'étude.....	53
3.1.1	Caractérisation des mélanges de concentrés de sulfures de cuivre	53
3.2	Préparation du lixiviat synthétique représentatif des lixiviats réels	55
3.3	Méthodes de précipitation simultanée ou sélective des éléments d'intérêt.....	57
3.3.1	Précipitation de l'As et du Sb à l'aide de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	58
3.3.2	Précipitation sélective du Sb sous forme de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ par oxydation	59
3.3.3	Réduction du Te et précipitation sous sa forme élémentaire à l'aide de Na_2S - Na_2SO_3	63
3.4	Application des paramètres optimaux au lixiviat réel	66
3.4.1	Effet du vieillissement du lixiviat réel sur la précipitation	66
3.4.2	Effet de la composition du lixiviat réel	66
3.5	Méthodes d'analyse.....	67
3.5.1	Analyses des mélanges de concentrés de sulfures de cuivre.....	67

3.5.2	Analyse chimique des échantillons liquides.....	68
3.5.3	Analyse minéralogique des précipités formés lors des procédés de récupération sélective du Sb et du Te.....	70
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....		71
4.1	Évaluation de l'efficacité de la précipitation non sélective des éléments sur un lixiviat synthétique par ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	71
4.2	Précipitation du Sb sous forme de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ par oxydation	73
4.2.1	Évaluation de l'efficacité d'oxydation du Sb par ajout de H_2O_2 et précipitation subséquente	73
4.2.2	Évaluation de l'efficacité d'oxydation/précipitation du Sb par injection d'air ou d' O_2 pur	82
4.3	Précipitation du tellure par réduction sélective	87
4.4	Performances de récupération sélective du Sb et du Te à partir de lixiviats alcalino-sulfureux réels	91
4.4.1	Effet de la composition initiale du lixiviat alcalino-sulfureux sur les performances de récupération sélective du Sb et du Te.....	91
4.4.2	Effet du vieillissement du lixiviat alcalino-sulfureux	101
CHAPITRE 5 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....		103
RÉFÉRENCES.....		108
ANNEXE 1		114

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Tableau résumant les éléments pénalisants et leurs coûts associés (adapté de (Salomon-de-Friedberg, 2016))	7
Tableau 2-2 : Systèmes de pré-traitement des concentrés de sulfures de Cu et les impuretés ciblées (Adham et al., 2019; Lane et al., 2016)	12
Tableau 2-3 : Récapitulatif des informations disponibles sur les performances de LAS	17
Tableau 2-4 : Composition typique des lixiviats issus de la LAS de concentrés de sulfures de cuivre (Marin et al., 2025)	17
Tableau 2-5 : Paramètres rapportés des procédés industriels de la LAS	30
Tableau 2-6 : Recyclage et techniques de traitement des lixiviat alcalins et de récupération des métaux d'intérêt identifiées dans les procédés commerciaux.....	32
Tableau 2-7 : Récapitulatif de certaines études portant sur l'extraction du Sb et Te par sorption, échange ionique et extraction par solvant.....	38
Tableau 2-8 : Récapitulatif d'études portant sur la précipitation sélective de Sb par oxydation et précipitation sous forme d'antimoniate de Na.....	44
Tableau 2-9 : Récapitulatif d'études portant sur la récupération du tellure par précipitation sous forme métallique.....	46
Tableau 3-1 : Composition chimique des concentrés de sulfures de Cu utilisés pour produire les effluents réels.....	54
Tableau 3-2 : Récapitulatif des conditions opératoires et des performances de la LAS ainsi que la composition chimique des lixiviats	56
Tableau 3-3 : Récapitulatif des différentes séries d'essais pour l'oxydation du Sb en présence d'H ₂ O ₂	61
Tableau 3-4 : Récapitulatif des différentes séries d'essais pour la réduction du Te et précipitation sous forme élémentaire	65

Tableau 4-1 : Évolution des conditions de pH et de Eh lors de l'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour la précipitation non sélective des éléments d'intérêt présents dans le lixiviat alcalino-sulfureux synthétique.....	72
Tableau 4-2 : Évolution des concentrations en éléments d'intérêt dans le lixiviat avant et après ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en fonction du ratio molaire $\text{Ca}/(\text{Sb}+\text{Te}+\text{As})$	72
Tableau 4-3 : Paramètres et concentration lors d'essais de précipitation par oxydation dans cette étude et dans la littérature	75
Tableau 4-4 : Tableau récapitulatif des mesures de pH et Eh avant et après oxydation à l'aide d' H_2O_2	78
Tableau 4-5 : Composition chimique du précipité obtenu par oxydation au H_2O_2 mesurée par MEB-EDS.....	82
Tableau 4-6 : Composition chimique (% massique) du précipité obtenu par oxydation à l'aide d' O_2	86
Tableau 4-7 : Composition chimique du précipité formé lors de l'étape de réduction réalisée sur le lixiviat issu de l'oxydation du Sb en présence de $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2+}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$ (excès molaire $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction)	91
Tableau 4-8 : Comparaison des caractéristiques physico-chimiques des lixiviats synthétique et réels provenant des mélanges de concentrés CSC1 et CSC3 avant et après oxydation/précipitation (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2+}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$, 1 h de réaction) .	93
Tableau 4-9 : Composition du précipité obtenu après oxydation/précipitation du lixiviat issus de CSC1 déterminée au MEB-EDS (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2+}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$, 1 h de réaction)	95
Tableau 4-10 : Composition chimique du précipité formé lors de la réduction/précipitation du Te élémentaire à partir du lixiviat issu de l'oxydation du lixiviat issu de CSC1 en présence de $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2+}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$ (excès molaire $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction).....	99
Tableau 4-11 : Caractérisation du lixiviat réel à travers le temps	101

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 : Étapes conventionnelles de traitement de minerais de cuivre sulfurés	6
Figure 2-2 : Procédés d'extraction du cuivre par les voies pyrométallurgique et hydrométallurgique	9
Figure 2-3 : Schéma représentant le concept du pré-traitement hydrométallurgique des concentrés de sulfures de cuivre par la LAS.....	16
Figure 2-4 : Diagramme Eh-pH de Na-S-H ₂ O à 80°C (activité de S est de 3, activité de Na est de 5, P = 1 bar, généré par HSC Chemistry, STABCAL Database).....	19
Figure 2-5 : Diagramme Eh-pH de As-S-Na à 80°C (activité de As est de $2,36 \times 10^{-3}$, activité de S est de 3, activité de Na est de 5, P = 1 bar, généré par HSC Chemistry, STABCAL Database).....	20
Figure 2-6: Diagramme Eh-pH du système Sb-S-Na à 80°C (activité de Sb = $2,36 \times 10^{-3}$, activité de S = 3, activité de Na = 5, P = 1 bar, généré par HSC Chemistry, STABCAL Database)	22
Figure 2-7 : Diagramme Eh-pH de Te-S-Na à 80°C (activité de Te est de $2,36 \times 10^{-3}$, activité de S est de 3, activité de Na est de 5, P = 1 bar, généré par HSC Chemistry, STABCAL Database).....	23
Figure 2-8: Diagramme d'écoulement simplifié du procédé Sunshine (adapté de Anderson (1994b))	25
Figure 2-9 : Diagramme d'écoulement de l'usine Equity Silver Mining en Colombie Britannique (Canada) (Filippou et al., 2007)	27
Figure 2-10 : Diagramme d'écoulement du procédé Toowong adapté de Rohner et al. 2021	29
Figure 2-11 : Diagramme représentatif des voies de récupération à partir d'un lixiviat alcalino-sulfureux	34
Figure 2-12 : Schéma simplifié de l'échange ionique.....	37
Figure 2-13 : Schéma simplifié du principe de l'extraction par solvant	39

Figure 2-14 : Schéma de traitement du lixiviat alcalino-sulfureux issu de la LAS par cristallisation (Nadkarni & Kusik, 1975)	48
Figure 3-1 : Schéma résumant la méthodologie expérimentale appliquée au cours de ce projet de maîtrise.....	52
Figure 3-2 : Montage expérimental de la synthèse du lixiviat synthétique.....	57
Figure 3-3 : Montage expérimental de la précipitation à l'aide de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sans et avec ultrasons	59
Figure 3-4 : Montage expérimental de l'oxydation à l'aide du peroxyde d'hydrogène.....	60
Figure 3-5 : Montage expérimental de l'oxydation à l'air (a) et à l' O_2 (b).....	63
Figure 3-6 : Montage expérimental de la réduction du Te à l'aide de Na_2S - Na_2SO_3	64
Figure 3-7 : Schéma représentant les étapes de préparation et de dilution des échantillons liquides en vue de leur analyse par ICP-OES.....	69
Figure 4-1 : Précipité issu de l'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à pH > 13 avant et après séchage à 60°C	71
Figure 4-2 : Évolution de la température en fonction de l'ajout d' H_2O_2 avec et sans refroidissement	73
Figure 4-3 : Effet du système de refroidissement sur le rendement de précipitation du Sb et du Te (effluent synthétique : $[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, 64 mL H_2O_2 , 1 h).	74
Figure 4-4 : Cinétique de précipitation du Sb et du Te à partir du lixiviat alcalino-sulfureux synthétique ($[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, 64 mL H_2O_2 , avec refroidissement – $T < 55^\circ\text{C}$)	76
Figure 4-5 : Effet du ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te})$ sur le rendement de précipitation du Sb et du Te à partir du lixiviat alcalino-sulfureux synthétique ($[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, 1 h, avec refroidissement – $T < 55^\circ\text{C}$)	77
Figure 4-6 : Image MEB du précipité produit par oxydation d'un lixiviat alcalino-sulfureux synthétique au H_2O_2 ($[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te}) = 1/1$, 1 h, avec refroidissement – $T < 55^\circ\text{C}$)	80

- Figure 4-7 : Cartographie EDS du précipité produit par oxydation d'un lixiviat alcalino-sulfureux synthétique au H_2O_2 ($[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te}) = 1/1$, 1 h, avec refroidissement – $T < 55^\circ\text{C}$) 81
- Figure 4-8 : Cinétique de la précipitation par oxydation à l'aide d' O_2 ($[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, injection 1 L/min d' O_2 pur) 83
- Figure 4-9 : Comparaison des rendements de précipitation à l'aide d' H_2O_2 et O_2 ($[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, $\text{VH}_2\text{O}_2 : 64 \text{ mL}$ ou injection 1 L/min d' O_2 pur) 84
- Figure 4-10 : Image du MEB du précipité produit par oxydation à l'aide d' O_2 ($[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, injection 1 L/min d' O_2 pur, 3 h) 85
- Figure 4-11 : Cartographie EDS du précipité produit par oxydation à l'aide d' O_2 montrant la distribution des éléments : (a) O $\text{K}\alpha_1$, (b) Sb $\text{L}\alpha_1$, (c) Na $\text{K}\alpha_{1,2}$, (d) S $\text{K}\alpha_1$ et (e) C $\text{K}\alpha_{1,2}$ 86
- Figure 4-12 : Cinétique de la précipitation du Te élémentaire par réduction (solution oxydée de $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te}) = 1/1$, excès molaire $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction) 88
- Figure 4-13 : Effet de la quantité de H_2O_2 sur le rendement de réduction/précipitation du Te élémentaire (excès molaire $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction) 89
- Figure 4-14 : Image MEB du précipité formé lors de la réduction/précipitation du Te élémentaire à partir du lixiviat issu de l'oxydation en présence de $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te}) = 1/1$ (excès molaire $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction) (a) image MEB (BSE), (b) Te $\text{L}\alpha_1$, (c) S $\text{K}\alpha_1$, (d) O $\text{K}\alpha_1$, (e) Na $\text{K}\alpha_{1,2}$ et (f) Al $\text{K}\alpha_1$ 90
- Figure 4-15 : Comparaison des rendements de précipitation des éléments d'intérêt lors de l'étape d'oxydation/précipitation en présence de H_2O_2 (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te}) = 1/1$, 1 h de réaction) 92
- Figure 4-16 : Diffractogramme DRX du précipité formé après l'étape d'oxydation/précipitation en présence de H_2O_2 du lixiviat issu de CSC1 (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te}) = 1/1$, 1 h de réaction)..... 94

- Figure 4-17 : Image du MEB du précipité obtenu après oxydation/précipitation du lixiviat issu de CSC1 déterminée au MEB-EDS (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$, 1 h de réaction) 97
- Figure 4-18 : Cartographie EDS du précipité obtenu après oxydation/précipitation du lixiviat issu de CSC1 déterminée au MEB-EDS (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$, 1 h de réaction) 97
- Figure 4-19 : Image MEB du précipité formé lors de la réduction/précipitation du Te élémentaire à partir du lixiviat issu de l'oxydation du lixiviat issu de CSC1 en présence de $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$ (excès molaire $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction) : (a) image MEB montrant un agrégat de particules, (b) image MEB indiquant les zones d'analyse EDS (spectres)..... 98
- Figure 4-20 : Cartographie EDS du précipité formé lors de la réduction/précipitation du Te élémentaire à partir du lixiviat issu de l'oxydation du lixiviat issu de CSC1 en présence de $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$ (excès molaire $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction) 99
- Figure 4-21 : Diffractogramme DRX du précipité formé lors de l'étape de réduction/précipitation du Te présent dans le lixiviat oxydé issu du CSC1 100
- Figure 4-22 : Effet du vieillissement du lixiviat réel sur le rendement de précipitation du Sb et du Te lors de l'étape d'oxydation précipitation en présence de H_2O_2 (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$, 1 h de réaction)..... 102
- Figure A1-1 : Distribution granulométrique des concentrés de cuivre 114

LISTES DES SIGLES ET DES ABBRÉVIATIONS

<i>ASL</i>	<i>Alkaline sulfide leaching</i>
CSC	Concentré de sulfures de cuivre
<i>CSM</i>	<i>Critical and strategic minerals</i>
<i>DEHPA</i>	<i>Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid</i>
DRX	Diffraction des rayons X
<i>EDS</i>	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
<i>ICP-OES</i>	<i>Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry</i>
LAS	Lixiviation alcalino-sulfureuse
<i>LDO</i>	<i>Layered double oxide</i>
<i>M2EHPA</i>	<i>Mono-(2-ethylhexyl) phosphoric acid</i>
MCS	Métaux critiques et stratégiques
MEB	Microscope électronique à balayage
<i>POX</i>	<i>Pressure oxidative leaching</i>
<i>SF</i>	<i>Sludge filler</i>
TBP	Tributylphosphate
URSTM	Unité de recherche et de services de technologie minérale

AVANT-PROPOS

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, l'objectif principal était d'évaluer les performances de procédés de récupération sélective de l'antimoine (Sb) et du tellure (Te) présents dans des lixiviats alcalino-sulfureux issus du prétraitement de concentrés de sulfures de cuivre (Cu). Ce projet s'inscrit dans une démarche de valorisation des MCS présents dans les concentrés de Cu, et ainsi de contribuer au développement de solutions permettant leur récupération sélective à partir de sources secondaires.

Dans le cadre de ce mémoire, plusieurs résultats ont été valorisés sous forme de publications scientifiques et de communications présentées lors de conférences nationales et internationales, notamment :

- **S. El Mabtouti**, L. Coudert, M. Hermassi et J.-F. Boulanger (2025). Récupération sélective de l'antimoine et du tellure en solution issus d'une lixiviation de concentrés de cuivre. Présentation orale au 37^{ième} CMPNOQ, Rouyn-Noranda, Canada, 17-19 Septembre 2025.
- **S. El Mabtouti**, K. M. Gamboa Marin, L. Coudert et J.-F. Boulanger (2024). Hydrometallurgical extraction of critical and strategic metals from copper sulfide concentrates. Poster présenté lors de la 63^{ième} Conference of Metallurgists - COM 2024, Halifax, Canada, 19-22 Août 2024.
- K. M. Gamboa Marin, **S. El Mabtouti**, L. Coudert et J.-F. Boulanger (2024). Selective leaching of deleterious elements by alkaline sulfide leaching from copper sulfide concentrates. Article présenté lors de la 63^{ième} Conference of Metallurgists - COM 2024, Halifax, Canada, 19-22 Août 2024. https://doi.org/10.1007/978-3-031-67398-6_53

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte et problématique

L'électrification des transports est devenue un enjeu majeur pour notre société, notamment en raison de la conscience mondiale par rapport à la transition énergétique et à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. La transition énergétique de notre société vise à réduire la dépendance aux ressources fossiles au profit de sources d'énergie plus durables et respectueuses de l'environnement, notamment l'électricité. Cette tendance entraîne une demande croissante sur le cuivre, un élément essentiel dans la production de divers composants des systèmes électriques et électroniques ou de fils et câbles pour le transport de l'électricité. Selon les prévisions, la production mondiale de Cu, qui est présentement d'environ 22 millions de tonnes par année, devrait atteindre près de 50 millions de tonnes d'ici 2035 afin de répondre aux besoins croissants de l'industrie électrique (Parizot, 2022). Ainsi, la diversification des sources d'approvisionnement en Cu devient essentielle afin de soutenir la demande et d'assurer la disponibilité de ce métal particulièrement dans le contexte actuel.

En 2023, les concentrés de sulfures de cuivre ont représenté environ 80% de la production mondiale de cet élément stratégique (International Copper Study Group, 2023). En raison de la composition minéralogique des concentrés sulfures de Cu, cet élément est principalement extrait à l'aide de procédés pyrométallurgiques. En effet, la présence de sulfures, dont l'oxydation génère de l'énergie, est indispensable au bon fonctionnement des fonderies, notamment par la réduction de la consommation énergétique. Cependant, ces concentrés contiennent généralement des éléments mineurs, ayant une incidence positive ou négative sur le rendement et la valeur des concentrés, qui peuvent être classés en deux catégories : i) les métaux précieux et éléments platinoïdes tels que l'argent, l'or, le platine et le palladium et ii) les métaux et métalloïdes pénalisants comme le zinc, le plomb, le nickel, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le mercure, le sélénium et le tellure (Moats et al., 2021; Salomon-de-Friedberg, 2016). Ce deuxième groupe pose d'importants défis environnementaux et opérationnels aux fonderies de Cu, notamment parce plusieurs d'entre eux sont volatils et toxiques. C'est pour ces raisons que les fonderies appliquent des pénalités économiques sur les concentrés qui sont riches en ces impuretés, réduisant ainsi la valeur économique de certains concentrés de sulfures exploités à travers le monde (Fountain, 2013).

Pour limiter la présence de ces éléments délétères dans les concentrés de sulfures de cuivre, la lixiviation alcalino-sulfureuse (LAS) apparaît comme une approche prometteuse permettant de solubiliser sélectivement les éléments mineurs, tout en laissant le cuivre et le soufre dans la phase solide. L'intégration d'une étape de LAS en amont du traitement pyrométallurgique d'une fonderie de Cu pourrait être bénéfique, notamment en permettant d'obtenir des concentrés à faible impact environnemental. L'opération pourrait aussi s'avérer rentable, en permettant de récupérer et valoriser les éléments de valeurs lixiviés. Cependant, la récupération des éléments lixiviés lors de la LAS demeure peu étudiée et encore moins documentée à l'échelle industrielle. Entre autres, les méthodes et les performances de la précipitation sélective du Te, du Sb et du Bi à partir de ces lixiviats alcalins en conditions réductrices et produits à partir de concentrés de cuivre, restent à documenter. Ce mémoire vise notamment à adresser ce manque d'informations.

1.2 Objectifs de l'étude

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, l'objectif général est d'évaluer comparativement les performances de procédés de récupération sélective du Sb et du Te présents dans les lixiviats alcalino-sulfureux provenant du prétraitement de concentrés de sulfures de cuivre. Pour atteindre cet objectif, plusieurs objectifs spécifiques (OS) ont été définis :

- OS1 : Déterminer les performances d'un procédé de co-précipitation des éléments d'intérêt (i.e., As, Sb, Te) par ajout de chaux, sans modification des conditions d'oxydoréduction ;
- OS2 : Identifier les paramètres opératoires d'influence pour l'oxydation du Sb et sa récupération sélective par précipitation sous forme de NaSb(OH)_6 à partir de lixiviats alcalino-sulfureux ;
- OS3 : Identifier les paramètres opératoires d'influence pour la réduction du Te et sa récupération sélective par précipitation sous forme de Te élémentaire à partir de lixiviats alcalino-sulfureux ;
- OS4 : Évaluer l'effet des impuretés présentes et de la concentration en éléments d'intérêt sur les performances de la filière de récupération sélective identifiée précédemment.

Pour atteindre les objectifs général et spécifiques, un lixiviat synthétique représentatif des lixiviats obtenus par LAS de plusieurs mélanges de concentrés de sulfures de Cu a été utilisé pour développer et optimiser deux approches de récupération : i) l'une non sélective à l'aide de la précipitation à la chaux Ca(OH)_2 et ii) l'autre sélective à l'aide d'un procédé en deux étapes, soit une oxydation du Sb et précipitation sous forme de NaSb(OH)_6 suivie d'une réduction du Te et précipitation sous forme de Te élémentaire. Les conditions optimales établies ont ensuite été appliquées à des lixiviats alcalino-sulfureux réels de composition variable pour identifier l'effet des teneurs en éléments d'intérêt et d'impuretés sur les performances de récupération sélective du Sb et du Te et la pureté des précipités formés.

1.3 Structure du mémoire

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres. Le **Chapitre 1** présente l'introduction générale, situant d'abord le contexte du projet et l'importance de la filière du cuivre dans la transition énergétique de notre société, tout en mettant en évidence la problématique liée à la présence d'éléments délétères dans les concentrés de sulfures de cuivre et au manque d'informations sur les performances de la LAS. Le **Chapitre 2** constitue la revue de littérature récente et pertinente en lien avec le projet recherche et ses objectifs. Il décrit d'abord la nature des concentrés de cuivre, leur composition minéralogique et chimique typique ainsi que les impuretés qu'ils peuvent contenir. Ensuite, les procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques conventionnels d'extraction du cuivre à partir des concentrés de sulfures sont présentés. Les procédés industriels de pré-traitement, développés afin de diminuer la présence des éléments délétères présents dans les concentrés de sulfures de Cu sont présentés avec une emphase sur la LAS. Par la suite, la spéciation des éléments lixiviés et les techniques de récupération potentiellement applicables pour la valorisation du Sb et du Te présents dans les lixiviats alcalino-sulfureux sont discutés. Le **Chapitre 3** présente le matériel à l'étude (i.e., lixiviat alcalino-sulfureux issu de la LAS de plusieurs mélanges de concentrés de Cu) et les méthodes expérimentales utilisées. Il décrit la caractérisation des mélanges de concentrés de sulfures de Cu étudiés, les conditions de solubilisation des éléments d'intérêt lors de la LAS ainsi que la caractérisation des lixiviats issus de la LAS. Ce chapitre expose également la méthodologie adoptée pour la production du lixiviat synthétique et détaille les techniques utilisées pour la récupération des éléments d'intérêt à savoir : i) la précipitation à l'aide de Ca(OH)_2 , ii) l'oxydation du Sb à l'aide d'agents oxydants (i.e., air, H_2O_2 et O_2 pur) et sa précipitation sous forme de NaSb(OH)_6 et iii) la réduction subséquente du Te par ajout de Na_2S et de Na_2SO_3 et sa

précipitation sous forme de Te élémentaire. Les techniques de caractérisation chimique des lixiviats alcalins avant et après récupération sélective du Sb et du Te par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-OES) sont décrites, ainsi que celle des précipités obtenus à l'aide du microscope à balayage électronique (MEB). Le **Chapitre 4** regroupe et discute les résultats obtenus et met en évidence l'effet des différents paramètres opératoires, du vieillissement du lixiviat réel sur les rendements de précipitation du Sb et du Te et compare les performances en termes de récupération sélective du Sb et du Te entre le lixiviat synthétique et le lixiviat réel. Enfin, le **Chapitre 5** présente les principales conclusions du travail en lien avec l'objectif général du projet ainsi que des recommandations pour l'amélioration du procédé de récupération sélective du Sb et du Te présents dans des effluents alcalino-sulfureux.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Production de cuivre

Le Cu est utilisé dans diverses applications où il est question d'électrification, en raison de sa capacité élevée à conduire l'électricité, mais aussi de sa ductilité, de sa résistance à la corrosion et de sa malléabilité (Podobińska-Staniec et al., 2025). Le Cu élémentaire peut également servir de revêtement dans certaines toitures et entrer dans la composition de plusieurs alliages comme le bronze et le laiton (Aurubis, 2013).

Le Cu est naturellement présent sous diverses formes dans les gisements primaires : i) sulfures tels que la chalcoppyrite (CuFeS_2), la bornite (Cu_5FeS_4), la chalcocite (Cu_2S) et la covellite (CuS), ii) oxydes tels que la cuprite (Cu_2O), iii) carbonates tels que l'azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et la malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) et iv) plus rarement le cuivre natif (Cu). Les minéraux de cuivre les plus abondants dans la croûte terrestre sont la chalcoppyrite (CuFeS_2) et la chalcocite (Cu_2S). La concentration en Cu dans les gisements primaires varie entre 0,3 et 1,7% Cu, selon la nature de la mine (mine à ciel ouvert vs. souterraine) et le type de minéralisation (Schlesinger, 2024). Afin d'obtenir un concentré de Cu ayant des teneurs intéressantes (20-30% Cu) pour les procédés subséquents de métallurgie extractive, des étapes de libération par comminution et de concentration des minéraux par flottation sont nécessaires (Flores et al., 2020). La **Figure 2-1** résume les étapes de traitement des minerais de cuivre courantes dans les gisements cuprifères à travers le monde.

La production mondiale de concentrés de Cu était estimée à plus de 23 millions de tonnes en 2024, avec le Chili comme premier producteur avec plus de 5 Mt (U.S. Geological Survey, 2025). Les concentrés de cuivre exploitables sont généralement divisés en deux catégories, soient les concentrés sulfurés et les oxydes de Cu. Près de 80% de la production mondiale du cuivre provient actuellement de concentrés sulfurés et la chalcoppyrite y est le minéral le plus couramment exploité (Moats et al., 2021).

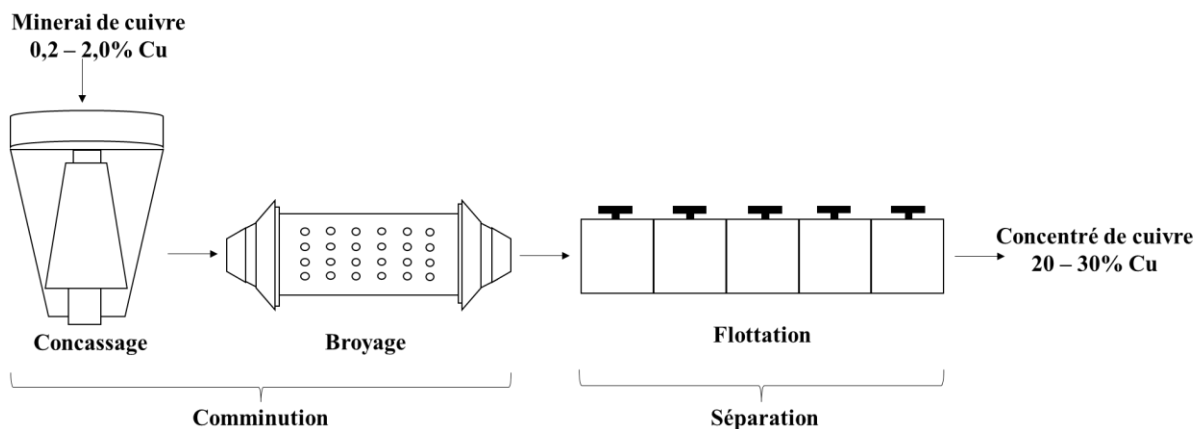


Figure 2-1 : Étapes conventionnelles de traitement de minerais de cuivre sulfurés

2.1.1 Impuretés présentes dans les concentrés de cuivre

Plusieurs minéraux cuprifères contenant des impuretés potentiellement problématiques pour les procédés de métallurgie extractive sont retrouvés dans les concentrés de sulfures de Cu exploités à travers le monde. Parmi ces minéraux figurent la tétraédrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), l'énargite (Cu_3AsS_4), la tennantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), la jamesonite ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$) et la bournonite (PbCuSbS_3) (Tongamp et al., 2010a). Ces minéraux contiennent des éléments comme l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le tellure, le cadmium, le plomb, le mercure, le sélénium et le zinc qui sont considérés comme des éléments pénalisants. En effet, la présence de ces éléments réduit la valeur économique des concentrés, notamment à cause des risques liés à l'émission de plusieurs contaminants atmosphériques lors du traitement pyrométallurgique mais aussi en raison de pertes d'efficacité de traitement et de coûts d'opération plus élevés, notamment au moment de l'affinage (Schlesinger, 2024). Alors que certains de ces métaux et métalloïdes sont considérés comme des minéraux critiques et stratégiques (MCS) et représentent de ce fait des sous-produits potentiellement intéressants d'un point de vue économique, d'autres éléments pénalisants, principalement l'As, sont considérés sans valeur économique et doivent être stabilisés efficacement puisqu'ils représentent des risques environnementaux (Salomon-de-Friedberg, 2016). Le [Tableau 2-1](#) résume les limites de pénalités typiques et les coûts associés pour chaque élément pénalisant (Moats et al., 2021). Il apparaît que certains métaux et métalloïdes pénalisants présents peuvent s'avérer plus problématiques que d'autres. Ainsi, de très faibles quantités de mercure (50 ppm) sont tolérées

dans les concentrés, alors qu'une teneur pouvant atteindre 3% de Zn (30 000 ppm) n'encourt aucune pénalité. Malgré des désaccords quant à la valeur exacte des pénalités, les pénalités incrémentales reflètent généralement le même ordre de nuisance pour les éléments. L'ordre de « pénalisation », de l'élément le plus pénalisé (moins toléré) au moins pénalisé (plus toléré), pourrait être défini comme suit : Hg > Bi > Cd > F, Se > Sb > As > Ni+Co > Pb > Zn (Salomon-de-Friedberg, 2016). Toutefois, cet ordre ne correspond pas à la valeur des éléments : ainsi, le Hg et l'As sont des éléments quasiment invendables ou avec des marchés de niche, alors que le Ni et le Co sont des éléments avec une valeur supérieure à celle du Cu. Les pénalités présentées au Tableau 2-1 correspondent aux coûts appliqués par limite de dépassement de la teneur limite exprimés en \$/t de concentré pour chaque 0,1% dépassé de l'élément considéré. Ainsi, la pénalité totale dépend de l'écart entre la teneur réelle et la limite spécifiée. À titre d'exemple, pour l'As dont la limite est fixée à 0,2% avec une pénalité de 2 \$/t par 0,1%, un concentré contenant 0,5% As présente un excès de 0,3%, ce qui correspond à une pénalité totale de 6 \$/t. Il est à noter que ce calcul peut varier selon les contrats entre les fonderies et les fournisseurs.

Tableau 2-1 : Tableau résumant les éléments pénalisants et leurs coûts associés (adapté de (Salomon-de-Friedberg, 2016))

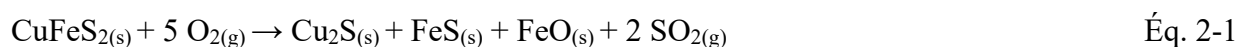
Élément	Limite de la pénalité (%)	Pénalité (\$/t > 0,1%)
As	0,2	2
Haute teneur en As	> 1	> 5
Sb	0,05	15
Bi	0,02	25
Cd	0,03	30
F	0,03	15
Pb	1	0,3
Hg	0,005	3 000
Ni+Co	0,5	1
Se	0,03	15
Zn	3	0,3

2.2 Procédés conventionnels d'extraction du cuivre

Les voies pyrométallurgique et hydrométallurgique représentent les deux principales méthodes de traitement des concentrés de cuivre. Les sulfures de Cu sont généralement traités par pyrométallurgie alors que les oxydes de Cu sont principalement traités par hydrométallurgie. Toutefois, la nature des minéraux, l'efficacité d'extraction de l'élément d'intérêt, la co-valorisation d'autres espèces, la présence d'impuretés délétères volatiles et la gestion des résidus figurent parmi les autres facteurs qui expliquent que certains concentrés de sulfures de Cu soient aujourd'hui traités par voie hydrométallurgique.

2.2.1 Voie pyrométallurgique

L'extraction du Cu par voie pyrométallurgique à partir des sulfures de Cu est basée sur l'oxydation des sulfures en présence de l'oxygène (i.e., injection d'air, d'air enrichi en O₂ ou d'O₂ pur) selon les réactions simplifiées décrites aux Équations 2-1 à 2-3. L'oxydation des minéraux sulfurés est une réaction exothermique qui libère la chaleur nécessaire pour atteindre les températures de fusion (Schlesinger, 2024).



Selon ces réactions, la fusion des concentrés de cuivre résulte en deux groupes de composés qui forment deux phases, soient : i) la matte qui contient le cuivre sous forme liquide ou des sulfures fondus accompagnés de certaines impuretés et ii) des scories qui contiennent des oxydes de fer et de silice comme la fayalite (Fe₂SiO₄), formés à partir du fer de la chalcopirite et de fondant (SiO₂), mais aussi des minéraux de gangue fondus tels que les aluminosilicates, la magnésite (MgCO₃) et la calcite (CaCO₃). Ces scories sont moins denses et peu miscibles avec la matte; elles forment une couche à la surface du bain, ce qui permet la séparation du cuivre (contenu dans la matte) des éléments indésirables que sont le fer et le silicium. Lors du procédé pyrométallurgique, les éléments mineurs à valeur ajoutée présents dans les concentrés de cuivre tels que l'argent, l'or et le palladium

ainsi que les éléments délétères (ou pénalisants) tels que l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium et le tellure, se répartissent entre les différentes phases liquides (i.e., matte, scorie), gazeuse (gaz riche en SO_2), ou solide (poussières) en fonction de leur affinité relative pour chacune des phases, des conditions du procédé et des technologies de fusion appliquées (Kapusta, 2004; Moats et al., 2021). À la fin du procédé, le cuivre liquide est coulé dans des moules pour former des anodes de cuivre dont la pureté de $\sim 99,5\%$ est insuffisante pour la majorité des applications industrielles de cet élément d'intérêt. Ainsi, le procédé pyrométallurgique, représenté à la **Figure 2-2**, est suivi d'une étape d'affinage qui consiste à enlever les impuretés présentes dans les anodes de Cu selon un procédé d'électro-affinage qui permet de produire du Cu à $>99,99\%$ de pureté. Cette étape implique notamment la formation de boues anodiques qui contiennent la quasi-totalité des éléments à valeur ajoutée qui peuvent être récupérés comme l'or, l'argent, le palladium et le tellure (Schlesinger, 2024).

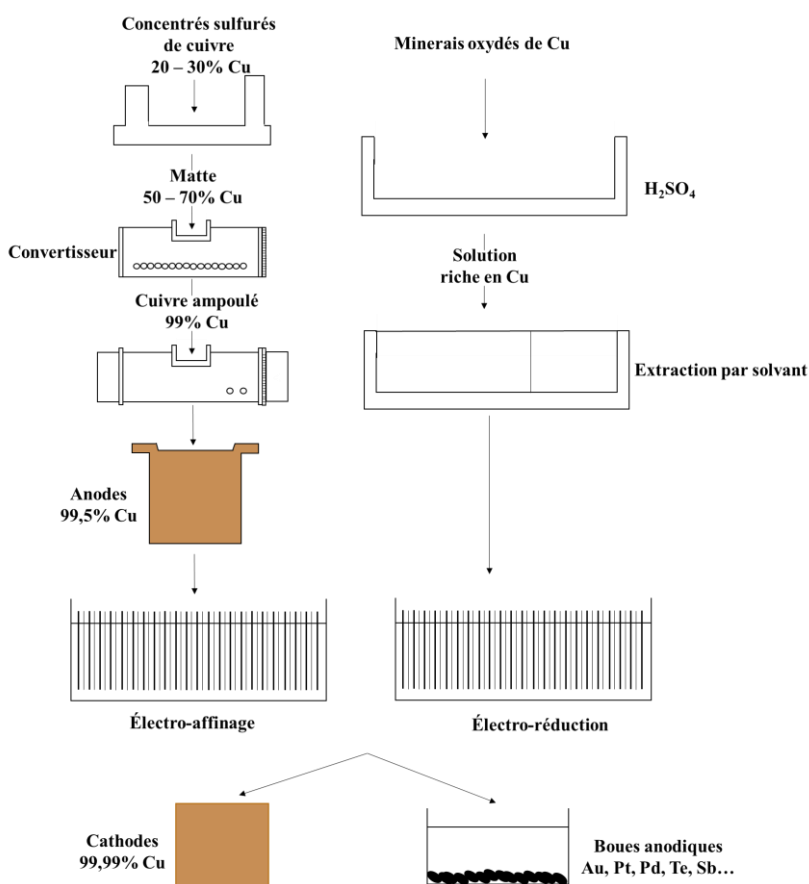


Figure 2-2 : Procédés d'extraction du cuivre par les voies pyrométallurgique et hydrométallurgique

2.2.2 Voie hydrométallurgique

La voie hydrométallurgique représente l'autre 20% de la production actuelle mondiale de cuivre (Schlesinger, 2024). Ce procédé vise principalement l'exploitation des oxydes de cuivre. La lixiviation, première étape du traitement inclut : i) la lixiviation en tas (*heap leaching*), ii) la lixiviation en réacteurs agités qui se fait dans une série de réacteurs opérés à pression et température ambiantes et iii) la lixiviation par oxydation sous pression (*pressure oxidative leaching* ou POX) réalisée à des températures et des pressions élevées (Schlesinger, 2024).

Le principe de la lixiviation est de dissoudre les minéraux porteurs de cuivre dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4), afin de produire une solution riche en cuivre, sous forme de sulfate. Cette solution contient aussi des impuretés dont l'As, le Co, le Mn, l'Al, le Zn, le Mg et le Fe. Le résidu de la lixiviation est un solide qui contient les minéraux de gangue insolubles, principalement des silicates. Le lixiviat est acheminé vers l'extraction par solvant qui permet de produire un électrolyte de cuivre de haute pureté à l'aide d'un solvant organique qui réagit sélectivement avec le cuivre qui est alors retenu dans la phase organique lors d'une étape d'agitation (*mixing*). Le solvant, immiscible dans l'eau, est ensuite séparé de la phase aqueuse dans une étape de décantation (*settling*). Enfin, la phase organique chargée en cuivre est éluee (*stripping*) par l'utilisation d'un acide concentré qui pousse l'équilibre vers la phase aqueuse. L'électrolyte de cuivre subit enfin une étape d'électro-placage pour produire du cuivre métallique de haute pureté (Schlesinger, 2024).

2.3 Pré-traitement des concentrés de cuivre

2.3.1 Survol des méthodes de pré-traitement des concentrés de sulfures de Cu

Tel que mentionné précédemment, les concentrés de sulfures de Cu contiennent plusieurs impuretés d'intérêt économique (i.e., Te, Bi, Sb) ou environnemental (i.e., As) qui se retrouvent dans différents flux (i.e., gaz, rejets solides, scories, lixiviat) lors de la production de Cu par voie pyrométallurgique ou hydrométallurgique. L'enlèvement de ces impuretés en amont des procédés d'extraction métallurgique, notamment pour la voie pyrométallurgique a fait l'objet de plusieurs études au cours de ces 30 dernières années (Anderson, 1994a; Tongamp et al., 2010a; Anderson, 2016). L'une des approches mises de l'avant est le pré-traitement hydrométallurgique qui consiste à solubiliser sélectivement les éléments délétères des concentrés de sulfures de Cu, idéalement sans solubiliser le cuivre. Cette approche permet de diminuer la présence de certains éléments

indésirables dans les concentrés de sulfures de Cu traités par pyrométallurgie (Lane et al., 2016). Les procédés de lixiviation présentés dans la littérature traitent généralement du comportement de solubilisation d'un seul élément pénalisant à la fois, par exemple l'antimoine présent dans la tétraédrite $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, l'arsenic présent dans l'énargite $(\text{Cu}_3\text{AsS}_4)$ (Tongamp et al., 2010b), le tellure présent dans les scories riches en Te (Xu et al., 2023) ([Tableau 2-2](#)). Toutefois, peu d'études s'intéressent à la solubilisation simultanée de plusieurs éléments mineurs présents dans les concentrés de sulfures de Cu, tout en laissant les sulfures de Cu intacts pour leur traitement subséquent par voie pyrométallurgique.

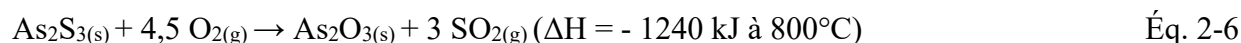
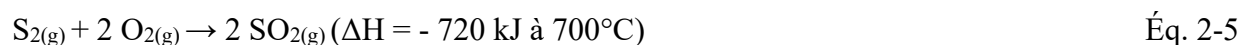
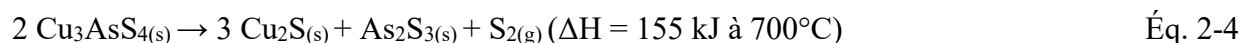
Le pré-traitement hydrométallurgique des concentrés de Cu peut être réalisé à l'aide de différents procédés de lixiviation, qui visent pour la plupart la solubilisation des éléments mineurs, tout en gardant le cuivre en phase solide. Plusieurs systèmes de lixiviation ont été étudiés à travers le temps, parmi lesquels figurent : i) la lixiviation à l'hypochlorite de sodium (NaOCl), ii) la lixiviation à l'acide sulfurique dilué avec ou sans sulfate d'aluminium, iii) l'oxydation sous pression avec précipitation du Cu et iv) la lixiviation alcalino-sulfureuse (LAS) ([Tableau 2-2](#)). Ces voies ont fait l'objet d'une revue de littérature (Lane et al., 2016) et sont discutées brièvement ici, à l'exception de la LAS qui sera abordée en détails à la [Section 2.3.2](#). Le [Tableau 2-2](#) présente les procédés existants pour le pré-traitement des concentrés de Cu, incluant le grillage partiel ainsi que les réactions chimiques et les impuretés impliquées. Ces procédés de lixiviation sont souvent sélectifs envers certaines impuretés. De ce fait, le choix du procédé de purification d'un concentré de sulfures de Cu donné est largement dépendant de sa composition chimique et minéralogique.

Tableau 2-2 : Systèmes de pré-traitement des concentrés de sulfures de Cu et les impuretés ciblées (Adham et al., 2019; Lane et al., 2016)

Système de pré-traitement	Réactions chimiques de solubilisation des impuretés	Impuretés potentiellement solubilisées
Lixiviation à l'hypochlorite	$2 \text{ Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 35 \text{ NaClO}_{(\text{aq})} + 22 \text{ NaOH} \rightarrow 6 \text{ CuO} + 2 \text{ Na}_3\text{AsO}_4(\text{aq}) + 8 \text{ Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 35 \text{ NaCl}_{(\text{aq})} + 11 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	As
Lixiviation à l'acide sulfurique dilué avec le sulfate d'aluminium	$\text{Minéral}-\text{F} + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Minéral} + (\text{AlF})^{n+}$	F
Lixiviation sous pression avec précipitation du cuivre	$\text{CuFeS}_2(\text{s}) + 2 \text{ H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{FeSO}_4(\text{aq}) + 3 \text{ S}_{(\text{s})}^0 + 2 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ $\text{Cu}_5\text{FeS}_4(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ CuS}_{(\text{s})} + \text{FeSO}_4(\text{aq})$	Bi, Cd, Co, Ni, Pb, Te, Ti, Zn, ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po
Lixiviation alcalino-sulfureuse	$2 \text{ Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 3 \text{ Na}_2\text{S} \rightarrow 3 \text{ Cu}_2\text{S}_{(\text{s})} + 2 \text{ Na}_3\text{AsS}_4(\text{aq})$	As, Sb, Hg, Bi, Te
Grillage partiel	$2 \text{ Cu}_3\text{AsS}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3(\text{g}) + \text{S}_{2(\text{g})} (\Delta H = 155 \text{ kJ à } 700^\circ\text{C})$	As, Sb, Hg

- **Grillage partiel**

Le pré-traitement par grillage est une option pyrométallurgique de purification des concentrés permettant d'enlever l'As présent en concentrations trop élevées (>0,3% As) (Francey et al., 2019). Afin de diminuer les concentrations en As, le grillage d'un concentré riche en arsénopyrite (FeAsS) peut être effectué à une température entre 600 et 750°C en présence d'oxygène (Wilkomirsky et al., 2020). Il en résulte la formation de composés gazeux tels que $\text{As}_{4(g)}$, $\text{As}_4\text{S}_{4(g)}$ et $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$ qui peuvent être récupérés sous forme de gaz (Chakraborti & Lynch, 1983). Les réactions décrites aux **Équations 2-4 à 2-6** sont impliquées dans le grillage de l'énargite, dont la réaction globale est exothermique (Adham et al., 2019). Il a été reporté que le grillage permet aussi d'enlever partiellement l'antimoine et le mercure qui sont des éléments pénalisants rencontrés dans les concentrés de sulfures de Cu (Holmström et al., 2014). Toutefois, en dépit d'une certaine simplicité, le grillage présente différents défis tels que : i) la nécessité de capter les composés volatils d'As et de les transformer en un composé stable, ii) la perte d'une partie du soufre qui représente une perte de l'énergie produite lors de l'oxydation des sulfures de Cu dans les opérations pyrométallurgiques, et iii) la réduction de la production d'acide sulfurique.



- **Lixiviation à l'hypochlorite**

La lixiviation à l'hypochlorite est un système de lixiviation sélective permettant la solubilisation de l'As présent dans les concentrés de Cu. Les études antérieures montrent que la lixiviation à l'hypochlorite à pression atmosphérique, à des températures relativement faibles (20-60°C) et à un pH alcalin (pH 12-12,5), permet de solubiliser 99% de l'énargite (Cu_3AsS_4) et 97% du réalgar (As_4S_4) présents dans différents concentrés de sulfures de Cu (Lane et al., 2016). Principalement appliquée pour le pré-traitement de concentrés riches en Cu et en énargite Cu_3AsS_4 , la lixiviation en présence d'hypochlorite de sodium (NaClO) permet la solubilisation de l'As sous forme de

Na_3AsO_4 . Le Cu présent est récupéré sous forme d'oxyde de cuivre (CuO) dans le résidu solide (Mihajlovic et al., 2007; Viñals et al., 2003), ce qui représente une perte de potentiel énergétique.

- **Lixiviation à l'acide sulfurique dilué avec le sulfate d'aluminium**

La lixiviation à l'acide sulfurique en présence de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) permet de solubiliser sélectivement le fluor présent dans les concentrés de sulfures de Cu notamment lorsqu'il est associé à des minéraux fluorés tels que la fluorite (CaF_2) et l'apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) (Jomoto, 1998; Lane et al., 2016). Cette lixiviation, généralement opérée à pression atmosphérique et à température ambiante, résulte en la formation de deux espèces fluorées solubles, à savoir AlF^{2+} et AlF_2^+ . Selon Lane et al. (2016), le fluor associé à la fluorite peut être enlevé à près de 90%, tandis que celui associé à l'apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) est quasiment totalement lixivié après 2 h de traitement. En revanche des minéraux silicatés tels que le talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$) et la ferropyrrosmalite [$(\text{Fe},\text{Mn})_8\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{F},\text{OH},\text{Cl})_{10}$] ne subissent aucune lixiviation, ce qui explique la présence d'une partie du fluor résiduel dans la phase solide (Torrìsi, 2001). Cette méthode présente l'avantage de ne pas solubiliser le cuivre, ce qui assure une solubilisation sélective du fluor, tout en gardant le cuivre intact. À titre d'exemple, les concentrés de Cu de la mine Olympic Dam située dans le sud de l'Australie sont soumis à la lixiviation à l'acide sulfurique dilué afin d'extraire le fluor contenu dans la fluorite, quoique dans ce cas précis, c'était sans addition de sulfate d'aluminium (Reeve et al., 1990).

- **Lixiviation sous pression avec précipitation du cuivre**

Contrairement aux pré-traitements présentés précédemment, la lixiviation sous pression (POX) tend à cibler l'enrichissement du Cu contenu dans ces concentrés plutôt que l'extraction des éléments pénalisants (Habashi & Toor, 1979; Harvey & Yen, 1998; Lane et al., 2016). En effet, ce procédé est généralement utilisé pour solubiliser le Cu présent dans les concentrés de sulfures de Cu, mais il peut aussi favoriser la dissolution de certains minéraux de gangue comme la pyrite (Dreisinger & Abed, 2002). Ce procédé repose sur l'oxydation partielle des sulfures de Cu, notamment de la chalcopryrite en milieu acide, à température ($T > 210^\circ\text{C}$) et pressions ($> 689 \text{ kPa}$) élevées, permettant la mise en solution d'une fraction du Cu sous forme de sulfate (CuSO_4). Cependant, la POX peut également entraîner la dissolution de minéraux de gangue tels que la pyrite (FeS_2) ou la sphalérite [$(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$], ce qui influence la sélectivité du procédé et la composition finale du lixiviat. La dissolution partielle du Cu dans la phase liquide entraîne la libération d'ions Cu^{2+}

qui réagissent avec les sulfures résiduels pour précipiter sous forme de sulfures de Cu enrichis comme la covellite (CuS) et la chalcocite (Cu_2S). Ce pré-traitement permet l'enrichissement global du concentré de Cu via la solubilisation d'une partie du Fe et du S, tout en récupérant presque intégralement le Cu initial lors de la précipitation. Toutefois, ce procédé mène à une perte partielle de soufre élémentaire, ce qui peut nuire au potentiel exothermique requis pour le procédé pyrométallurgique subséquent (Bartlett, 1992). Dans l'industrie, ce procédé est parfois considéré comme un procédé de pré-traitement mais son objectif principal est d'enrichir les concentrés de Cu plutôt que de solubiliser les éléments pénalisants. Selon Lane et al. (2016), très peu d'études portent sur le comportement des éléments pénalisants lors de l'étape de lixiviation, ce qui limite son intégration comme un pré-traitement pour solubiliser ces derniers. Néanmoins, certains procédés brevetés, tels que les procédés Cominco et OMC, démontrent un potentiel pour la gestion simultanée d'impuretés spécifiques (i.e., Bi, Cd, U, Th, Pb), tout en augmentant la teneur en Cu du concentré (Dunn, 2014). En résumé, plusieurs options sont répertoriées pour le pré-traitement de concentrés de cuivre, mais elles souffrent pour la plupart de la perte d'une partie du soufre ou ne visent qu'une ou deux impuretés d'intérêt. La LAS se distingue dans ces deux aspects, c'est pourquoi elle est discutée plus en détails [Section 2.3.2](#)

2.3.2 Lixiviation alcalino-sulfureuse

La LAS est un procédé de pré-traitement basé sur l'utilisation de NaOH et de Na_2S pour solubiliser les éléments mineurs contenus dans les concentrés de cuivre, sans oxyder les sulfures présents et ainsi pouvoir traiter ultérieurement le concentré de sulfures de Cu « pré-traité » par pyrométallurgie. Bien qu'elle n'ait pas été utilisée à l'échelle industrielle pour traiter des concentrés de cuivre, elle l'a été pour extraire de l'antimoine (Anderson, 1994a). Tel qu'illustré à la [Figure 2-3](#), la LAS, utilisée dans la purification de concentrés de cuivre, entraînerait la production d'un lixiviat chargé en éléments mineurs et d'un résidu de lixiviation qui serait un concentré de sulfures de Cu de pureté plus élevée.

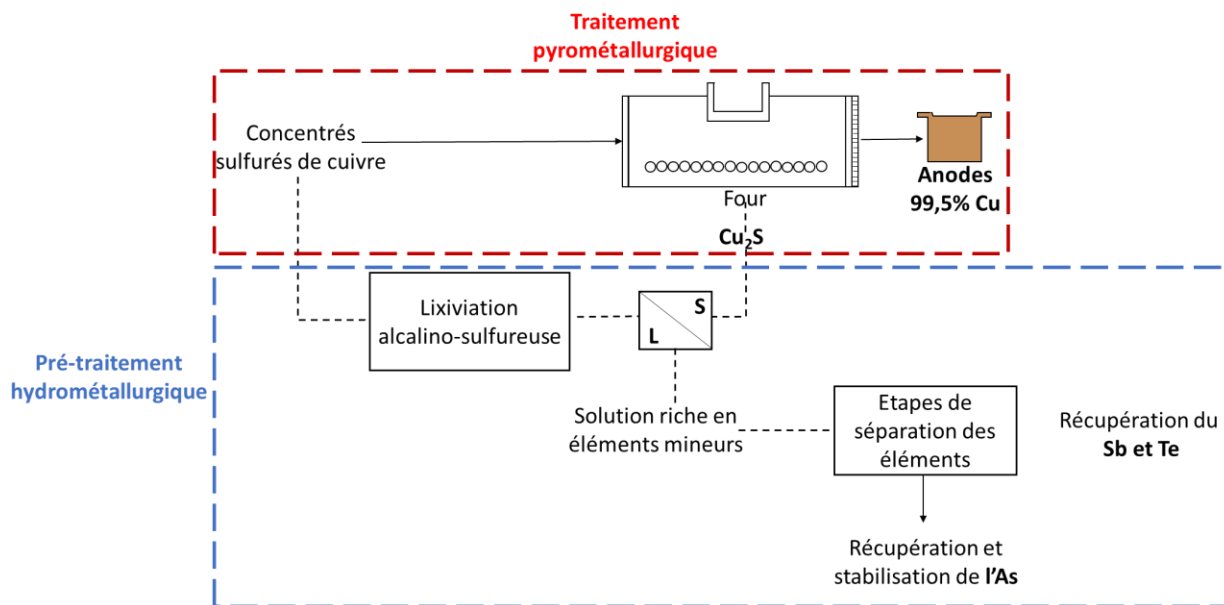


Figure 2-3 : Schéma représentant le concept du pré-traitement hydrométallurgique des concentrés de sulfures de cuivre par la LAS

Cette section se concentre sur les informations disponibles dans la littérature concernant les performances de la LAS à solubiliser les éléments d'intérêt ainsi que sur la composition typique des lixiviats issus de la LAS et la spéciation des éléments lixiviés. Les minerais les plus couramment étudiés à ce jour sont ceux contenant des quantités élevées de Sb et d'As (Anderson, 1994a; Anderson, 1992; Awe et al., 2010). Les études portant sur les concentrés de sulfures de Cu sont assez peu nombreuses et ne discutent que peu ou pas du tout de la lixiviation de certains éléments tels que le Te et le Bi. Toutefois, il est généralement admis que la chalcopryrite (CuFeS_2) ne réagit pas dans le système alcalino-sulfureux, ce qui préserve une majorité du soufre présent pour les réactions exothermiques qui permettent le fonctionnement des fonderies de cuivre. La faible solubilité du Fe(II) et du Cu à des pH élevés ($\text{pH} > 13$) joue possiblement un rôle dans la faible réactivité de la chalcopryrite, même si cela n'a pas été clairement identifié dans la littérature. D'autres études, bien que moins nombreuses, ont aussi mis en évidence que la LAS permet une certaine solubilisation du Bi et du Te, sans mentionner spécifiquement les minéraux porteurs de ces éléments d'intérêt (Shao et al., 2020). Les [Tableaux 2-3](#) et [2-4](#) présentent un résumé des informations disponibles sur les éléments lixiviés, leurs teneurs initiales dans le concentré et les rendements de solubilisation.

Tableau 2-3 : Récapitulatif des informations disponibles sur les performances de LAS

Élément	Concentration initiale (%)	Rendement de solubilisation (%)	Concentration en éléments d'intérêt attendue dans le lixiviat (mg/L)	Référence
Sb	5,43	87	236	(Awe & Sandström, 2010)
	1,69	0,1	0,085	(Awe et al., 2013)
	19,9	-	-	(Anderson, 1993)
As	3,5 - 4,0	99	230*	(Tongamp et al., 2010b)
	1,6	-	-	(Anderson, 1993)
	11,7	95	5 800*	(Parada et al., 2014)
Te	243 g/t	78,14	40*	(Yang et al., 2021) (Yang et al., 2019)

* : Valeur calculée à partir des données disponibles dans l'article

Tableau 2-4 : Composition typique des lixiviats issus de la LAS de concentrés de sulfures de cuivre (Marin et al., 2025)

Élément	Composition typique en solution (mg/L)
As	2,4 – 6,7
Au	4,6 – 15,4
Bi	4,5 – 67,9
Sb	13,1 – 16,2
Te	26,6 – 82,1

Le comportement en solution de chacun de ces éléments sera abordé séparément afin de supporter une meilleure compréhension non seulement de leur comportement lors de l'étape de lixiviation, mais surtout afin d'identifier des procédés pouvant permettre leur récupération sélective. La spéciation, qui est un terme utilisé pour identifier sous quelle forme (état chimique, physique ou

morphologique) un élément chimique est présent en solution, est un paramètre qui joue un rôle d'importance sur l'efficacité des procédés de traitement pour récupérer efficacement les éléments d'intérêt solubilisés (Das, 2001; Das et al., 2012). Les diagrammes Eh-pH, aussi appelés diagrammes de Pourbaix, sont l'un des moyens les plus couramment utilisés pour prédire la forme sous laquelle se retrouvent principalement les éléments dans des effluents de composition relativement simple ou pour lesquels peu d'informations sont disponibles. Générés à partir de données thermodynamiques, les diagrammes pH-Eh permettent de prévoir les états prépondérants pour un élément donné, en considérant toutes les réactions possibles entre cet élément, ses ions et ses composés solides et gazeux en présence d'eau (système H_2O) et éventuellement de composés soufrés (système $\text{S-H}_2\text{O}$) (Parsons, 1967). Les diagrammes Eh-pH ont été repris dans de nombreuses études liées à la LAS afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la mise en solution des éléments d'intérêt et seront discutés brièvement dans cette section.

- **Soufre**

La **Figure 2-4** représente le diagramme Eh-pH du soufre et du sodium à des concentrations représentatives de celles utilisées lors de la LAS, l'ion sulfure étant couramment ajouté sous forme de Na_2S (l'inclusion de l'ion Na^+ change simplement l'ion SO_4^{2-} en Na_2SO_4 , sans changer les zones de manière notable). Il a été rapporté qu'à des potentiels redox faibles (< -500 mV) et à un pH très alcalin ($\text{pH} > 13$), conditions rencontrées lors de la LAS, les ions S^{2-} responsables de la formation des complexes de sulfures d'As, de Te et de Sb solubles sont prépondérants, favorisant ainsi la formation des complexes solubles. En d'autres termes, il est généralement admis comme important de maintenir le pH de la solution de lixiviation à des valeurs supérieures à 13 pour prévenir la protonation des ion S^{2-} en HS^- et ainsi éviter toute perte d'efficacité de solubilisation des éléments d'intérêt (Anderson, 2016; Awe & Sandström, 2013). Aux conditions de $\text{pH} > 13$ et $\text{Eh} < -500$ mV, les ions S^{2-} sont prédominants à l'équilibre et peuvent donc être responsables de la lixiviation des éléments d'intérêt. La formation de Na_2SO_4 dans des conditions beaucoup moins réductrices correspond à la formation des ions sulfates SO_4^{2-} par oxydation du soufre vers l'état +VI.

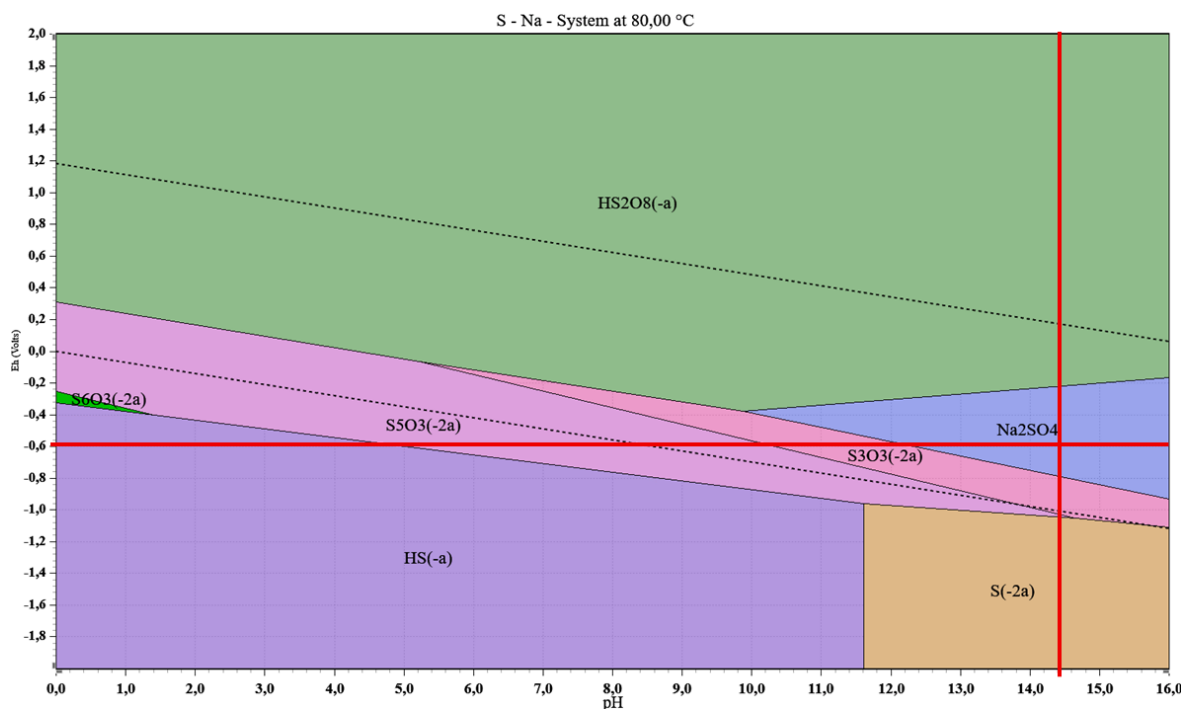


Figure 2-4 : Diagramme Eh-pH de Na-S-H₂O à 80°C (activité de S est de 3, activité de Na est de 5, P = 1 bar, généré par HSC Chemistry, STABCAL Database)

• Arsenic

Des études ont montré que les ions S^{2-} , ajoutés sous forme de sulfure de sodium, sont capables de solubiliser l'As présent dans l'énargite (Cu_3AsS), la tennantite ($((Cu,Fe)_{12}As_4S_{13})$), l'orpiment (As_2S_3) et le réalgar (AsS), avec des rendements de solubilisation supérieurs à 90%, conduisant à des teneurs en As dissous dans le lixiviat pouvant atteindre plusieurs g/L (Filippou et al., 2007; Nixon, 2013). Cependant, la littérature indique que la LAS ne permet pas de solubiliser efficacement ($> 5\%$) l'As présent dans l'arsénopyrite ($FeAsS$) (Anderson, 1993; Baláz, 2000), ce qui limite l'application de ce procédé à certains concentrés de sulfures de Cu et conditionne le rendement de solubilisation de l'As en fonction de la minéralogie des concentrés. Les réactions chimiques rapportées entre les différents minéraux porteurs d'As et les ions sulfures sont décrites aux Équations 2-7 à 2-9 (Lane et al., 2016). Ces réactions chimiques montrent que la LAS permet de solubiliser l'As sous forme de différents thioarséniures (i.e., Na_3AsS_4 , $Na_2As_2S_3$, $NaAsS_2$), solubles en conditions alcalines, tout en laissant le Cu sous forme de Cu_2S (Équation 2-7).



La **Figure 2-5** représente le diagramme Eh-pH du système As-S-Na à 80°C et pression atmosphérique. À des pH > 13 et des conditions très réductrices, le NaAsO₂ est prédominant, ce qui signifie que lors de la LAS, l'As(III) devrait être l'espèce prédominante, tel qu'identifié précédemment dans la littérature (Anderson, 1993).

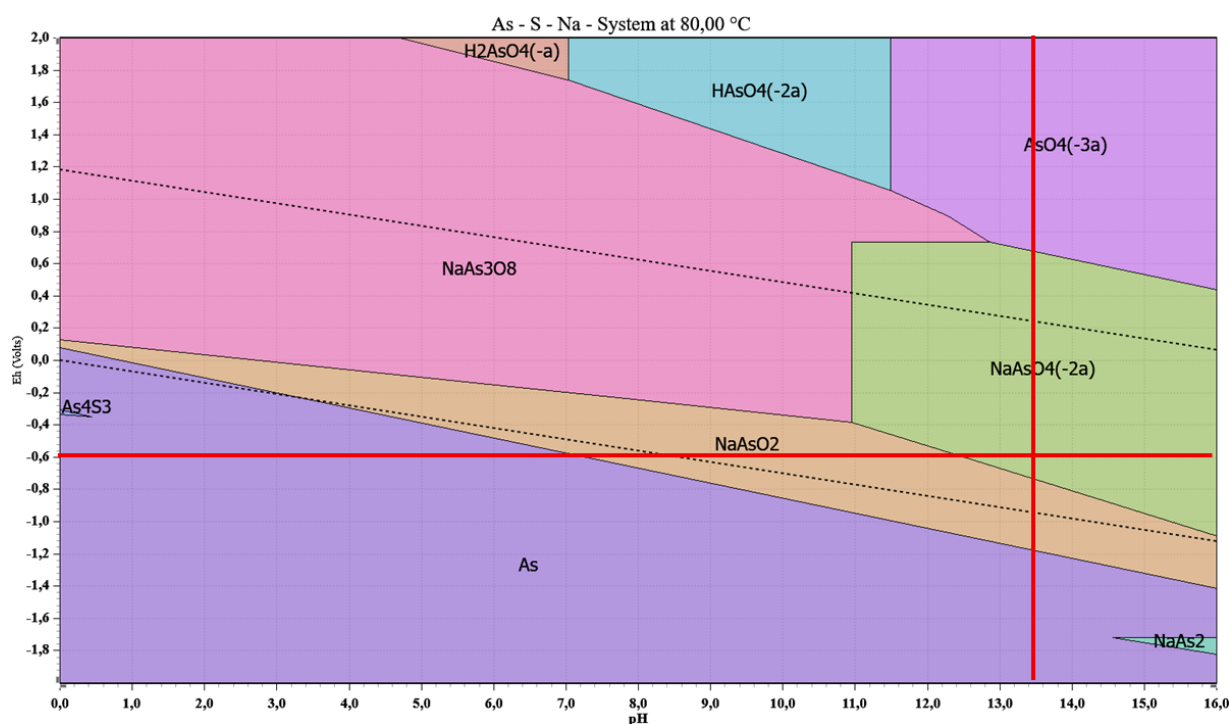


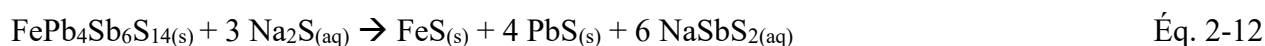
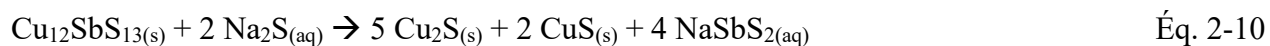
Figure 2-5 : Diagramme Eh-pH de As-S-Na à 80°C (activité de As est de $2,36 \times 10^{-3}$, activité de S est de 3, activité de Na est de 5, P = 1 bar, généré par HSC Chemistry, STABCAL Database)

Il est à noter que les différentes espèces de thioarséniures (i.e., Na_3AsS_4 , $\text{Na}_2\text{As}_2\text{S}_3$, NaAsS_2) sous lesquelles l'As semble être solubilisé ne sont pas disponibles dans les bases de données du logiciel ayant permis de tracer le diagramme de Pourbaix, ce qui explique pourquoi elles ne sont pas retrouvées dans le diagramme présenté à la **Figure 2-5**. La présence d'As trivalent dans les effluents

de procédé peut s'avérer problématique pour son traitement et son immobilisation sous une forme stable car il s'agit de la forme la plus mobile et toxique de l'As en comparaison avec l'As pentavalent (Smedley & Kinniburgh, 2002).

- **Antimoine**

De nombreuses études ont été menées sur la lixiviation de l'antimoine, notamment lorsque présent dans des concentrés d'argent (Anderson, 1994a, 1994b). L'antimoine est un élément qui peut être lixivié par LAS à partir de minéraux comme la tétraédrite ((Cu,Fe)₁₂Sb₄S₁₃), la stibnite (Sb₂S₃) et la jamosite (Pb₄FeSb₆S₁₄). Une étude a montré qu'en présence de tétraédrite les rendements de solubilisation peuvent atteindre près de 97% à une concentration de Na₂S de 200 g/L (Awe et al., 2013). Les réactions chimiques qui se produisent entre les différents minéraux porteurs de Sb et les ions sulfures répertoriées dans la littérature sont décrites aux **Équations 2-10 à 2-12** (Lane et al., 2016). Ces réactions chimiques montrent que la LAS permet de solubiliser l'antimoine, typiquement par la formation de composés sulfurés (i.e., NaSbS₂) solubles en conditions alcalines (Awe et al., 2010; Luo et al., 2024).



Selon le diagramme Eh-pH du système Sb-S-Na (**Figure 2-6**), il y a formation d'antimonite de sodium (NaSbO₂), un composé où l'antimoine est sous forme trivalente. Ceci concorde avec ce qui est documenté dans la littérature pour la lixiviation de la tétraédrite (Awe et al., 2010; Awe & Sandström, 2013).

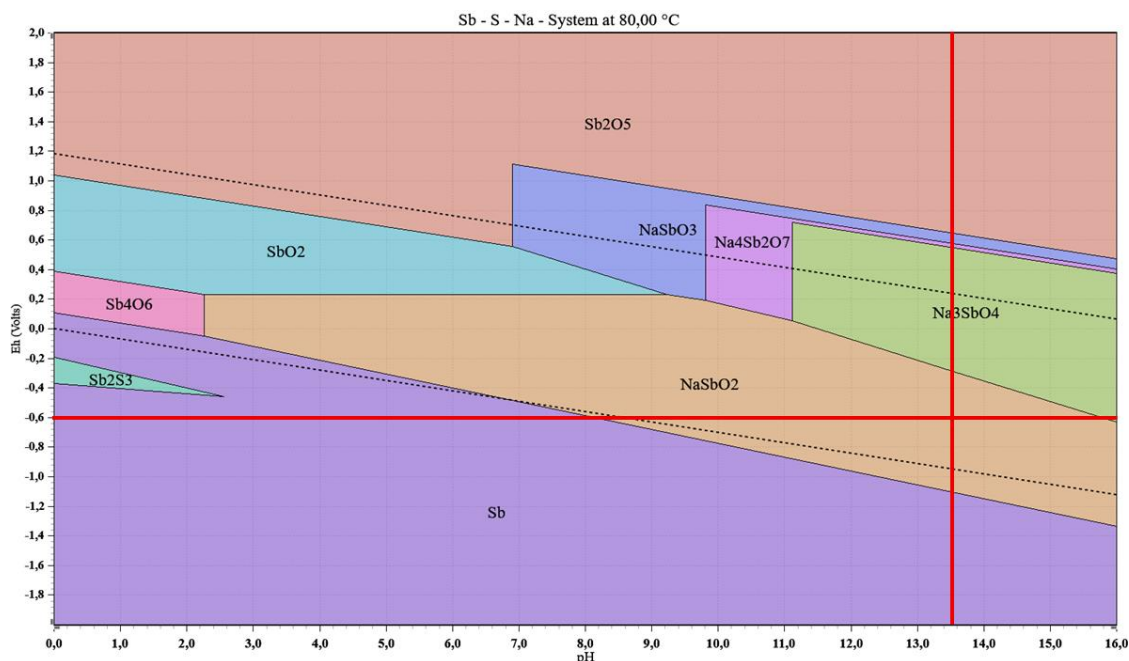


Figure 2-6: Diagramme Eh-pH du système Sb-S-Na à 80°C (activité de Sb = $2,36 \times 10^{-3}$, activité de S = 3, activité de Na = 5, P = 1 bar, généré par HSC Chemistry, STABCAL Database)

• Tellure

Dans le cas du tellure, la LAS a fait l'objet de plusieurs études notamment pour les concentrés or-tellure. Pourtant, la production de ces derniers est très faible mondialement, les gisements de tellure étant plutôt rares et principalement localisés en Chine dans les montagnes de Quinling dans la province de Shannxi et aussi au dépôt de Dasuigou dans la province de Sichuan (Goldfarb, 2017). Le « Super pit » en Australie de l'Ouest, ainsi que la mine Macassa, en Ontario, sont d'autres exemples où l'or est principalement associé au tellure, formant des minéraux tels que la calavérite (AuTe_2) (Deschênes, 2016). Des études antérieures ont été réalisées afin d'évaluer la performance de la LAS pour solubiliser sélectivement le Te présent dans des concentrés riches (teneurs jusqu'à 243 g/t Te) (Shao et al., 2020; Yang et al., 2019, 2021). Il est à noter toutefois que les tellurures d'or sont réputés pour être difficiles à lixivier, notamment par cyanuration, et requièrent des conditions de traitement différentes (i.e., un séjour prolongé, des conditions plus oxydantes) afin d'en extraire l'or, ce qui a pour effet que les minerais d'or associé au tellure sont dits réfractaires. Le devenir du tellure, dans ces systèmes, demeure encore une source d'incertitudes (Deschênes, 2016). Dans les concentrés de sulfures de Cu, les principaux minéraux porteurs de Te sont la hessite

(Ag₂Te) et la calavérite (AuTe₂). La récupération du tellure à partir de ces minéraux par la LAS est rarement évoquée dans la littérature, le tellure étant davantage récupéré à partir des boues anodiques. Ceci rend la compréhension des phénomènes de solubilisation/récupération liés à cet élément difficile, d'où l'intérêt de cette étude qui vise aussi de combler le manque d'informations disponibles pour cet élément d'intérêt.

La Figure 2-7 présente le diagramme Eh-pH du système Te-S-Na à une température de 80°C et à pression atmosphérique.

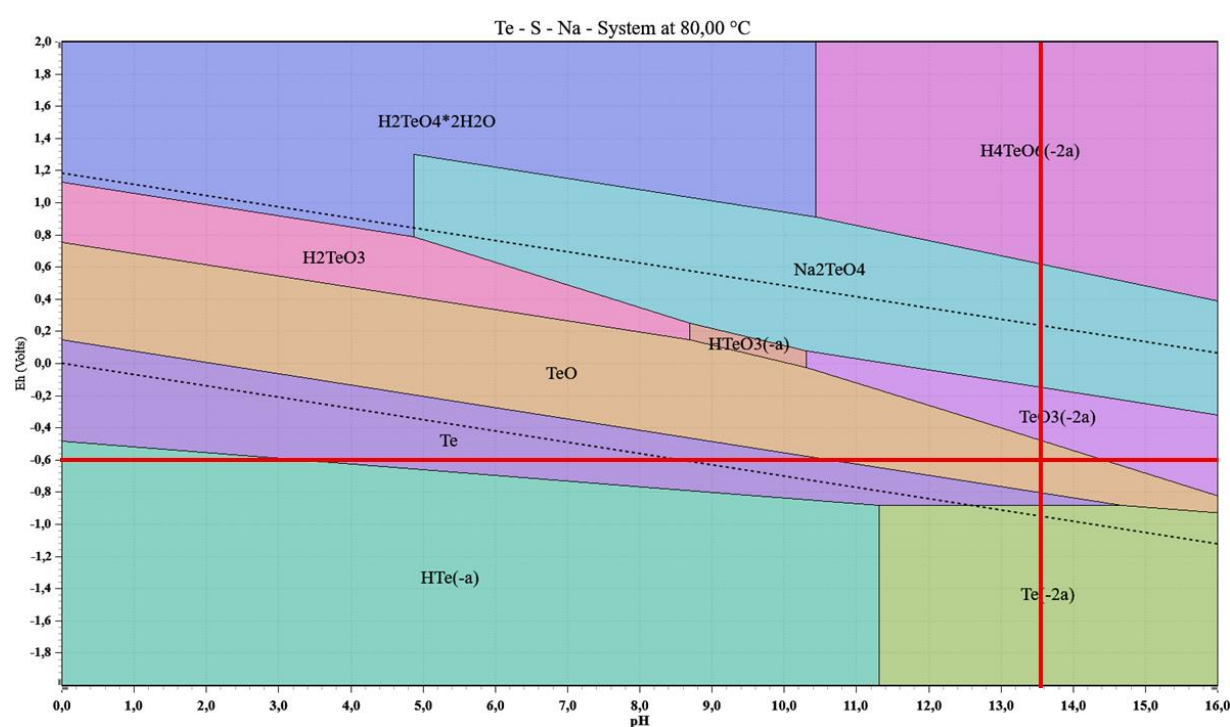


Figure 2-7 : Diagramme Eh-pH de Te-S-Na à 80°C (activité de Te est de $2,36 \times 10^{-3}$, activité de S est de 3, activité de Na est de 5, P = 1 bar, généré par HSC Chemistry, STABCAL Database)

À pH > 13 et à des conditions très réductrices, la forme prépondérante est le Te²⁻. La prédominance migrerait vers le TeO (Te(+II)) aux conditions de la LAS, puis éventuellement vers le TeO₃ (Te(+IV)) dans des conditions plus oxydantes. Parsons (1967) indique toutefois qu'aucun composé de Te divalent n'est connu, le « TeO brun-noir » étant plutôt un mélange de Te élémentaire noir et de TeO₂ blanc. Qui plus est, la littérature liée à la LAS indique généralement que le tellure est

lixivié soit sous forme de tellurite (+IV) ou de tellurate (+VI) (Bailey et al., 2018; Xu et al., 2020a, 2023). Il apparaît du moins possible de dire que la spéciation du tellure aux conditions de la LAS est complexe et mérite une attention particulière.

D'après les études réalisées à ce jour, la LAS semble une avenue particulièrement intéressante pour la purification ou le pré-traitement des concentrés de cuivre qui peuvent ensuite être acheminés vers le traitement pyrométallurgique conventionnel afin de récupérer le cuivre. Toutefois, bien qu'ayant démontré son efficacité à solubiliser plusieurs impuretés présentes dans différents minéraux présents dans les concentrés de sulfures de Cu alimentant les fonderies, un des enjeux rarement abordés de LAS est la récupération des éléments lixiviés et leur valorisation potentielle. En effet, la séparation des éléments lixiviés est essentielle pour limiter leur accumulation dans les effluents de procédés et faciliter leur recirculation dans le but de diminuer la consommation en eau et en réactifs (Anderson, 1994b). En ce sens, il est crucial de mieux comprendre la spéciation des éléments d'intérêt une fois solubilisés, notamment pour le Te et d'identifier les procédés industriels qui ont été développés à ce jour afin de récupérer des éléments, notamment l'antimoine et l'arsenic, présents dans des effluents alcalino-sulfureux (Section 2.5).

2.4 Survol des procédés industriels et leurs techniques de séparation des éléments solubilisés

Le traitement industriel des concentrés de cuivre par la LAS a suscité un grand intérêt à la fin du 20^{ème} siècle, des brevets ayant été obtenus et des installations ayant été construites afin de solubiliser notamment le Sb et l'As. La LAS a d'ailleurs fait l'objet de plusieurs études à différentes échelles, allant du laboratoire à l'application industrielle en passant par des essais à l'échelle pilote. Ces études portent généralement moins sur la compréhension du procédé et les mécanismes de solubilisation mais se concentrent davantage sur l'optimisation des paramètres liés aux rendements de solubilisation des éléments d'intérêt. Ainsi, un certain nombre de technologies industrielles de la LAS ont été mises au point pour le traitement des concentrés de Cu incluant : i) le procédé Sunshine, ii) le procédé Equity, iii) le procédé Melt et iv) le procédé Toowong (Lane et al., 2016). Cette section présente certaines de ces technologies en relevant les paramètres liés à la lixiviation comme la nature des concentrés alimentés, la quantité des réactifs, le recyclage de la solution de lixiviation et le rendement de solubilisation des éléments d'intérêt. Une emphase sera également mise sur les procédés permettant la séparation des espèces après la lixiviation.

2.4.1 Procédé Sunshine

Le procédé Sunshine apparaît comme l'application industrielle la plus ancienne de la LAS. Il a été développé pour la mine Sunshine dans l'Idaho aux États-Unis dans les années 1970. Ce procédé avait pour but de diminuer la quantité de Sb présente dans le concentré de Cu riche en tétraédrite $[(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$. Le concentré titrait environ 19% Sb et le but était d'en réduire la teneur à moins de 1% Sb. La composition de la solution de lixiviation est décrite comme comprenant de l'hydroxyde de sodium, du carbonate de sodium, du soufre élémentaire ainsi que de la solution électrolytique alcaline riche en sulfures recyclée à partir de l'extraction électrolytique utilisée pour la récupération de Sb (Lane et al., 2016). Le diagramme d'écoulement représentant le procédé Sunshine avec ce flux recyclé est présenté à la [Figure 2-8](#).

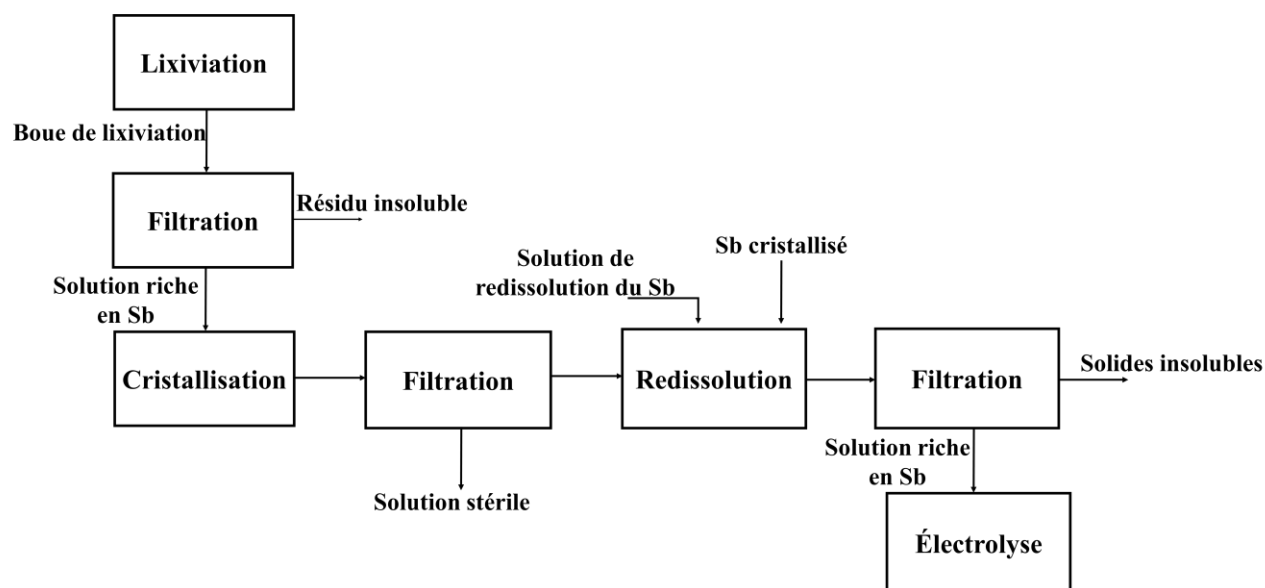


Figure 2-8: Diagramme d'écoulement simplifié du procédé Sunshine (adapté de Anderson (1994b))

Il a été rapporté que la cristallisation a été instaurée dans le procédé Sunshine pour la récupération du Sb lixivié. L'étape de cristallisation aurait été appliquée à une solution riche en Sb pour former des cristaux qui sont ensuite redissous et retraités afin d'obtenir des formes commercialisables de Sb de haute pureté, tels que l'antimoine élémentaire (99,7%), l'antimoniade de sodium (NaSbO_3), le pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5) et le pentasulfure d'antimoine (Sb_2S_5) (Anderson, 1994a). L'utilisation de la cristallisation implique la production d'une solution assez pure contenant

presque uniquement de l'antimoine, et indique qu'aucune méthode de précipitation chimique ou autre procédé de récupération sélective du Sb n'avait été identifié explicitement.

2.4.2 Procédé Equity

Le procédé Equity a été développé par la compagnie Equity Silver Mines Ltd qui exploitait une mine située en Colombie-Britannique au Canada. Le procédé visait la lixiviation du Sb et de l'As à partir de concentrés riches en Cu, en Au et en Ag. Les réactifs mentionnés dans l'étude sont l'hydrosulfure de sodium (NaHS) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) (Lane et al., 2016). Le diagramme d'écoulement du procédé Equity, où les concentrés subissent deux étapes de lixiviation afin d'obtenir un résidu Cu-Ag contenant le moins possible de Sb et d'As, est présenté à la **Figure 2-9**. Après une oxydation à l'oxygène gazeux, l'antimoine est récupéré sous forme d'hydroxy-antimonate de sodium $[\text{NaSb}(\text{OH})_6]$, tandis que l'arsenic, lui aussi oxydé, est précipité sous forme d'arséniate de calcium $[\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2]$ par un ajout de chaux, avant d'être stocké dans un site éloigné de la mine (Filippou et al., 2007).

La documentation mentionne qu'une tentative de recyclage du Na_2S a échoué et que le soufre était plutôt oxydé et cristallisé pour former du sulfate de sodium (Na_2SO_4) de pureté suffisante pour être vendu à des usines de pâtes et papiers (Filippou et al., 2007). La consommation de réactifs est réputée pour être un défi pour ce procédé, puisque des concentrations élevées en ions sulfures sont requises afin de diminuer les teneurs de concentrés en-dessous des valeurs cibles de 0,3% pour le Sb et de 1,5% pour l'As. Un autre défi mis de l'avant dans cette étude est la présence de quantités importantes d'arsénopyrite dans les concentrés et pour lesquels le procédé de LAS est inefficace, ce qui limitait fortement les performances de solubilisation de l'arsenic et l'atteinte des valeurs cibles (Dayton, 1982; Edwards, 1985; Lane et al., 2016).

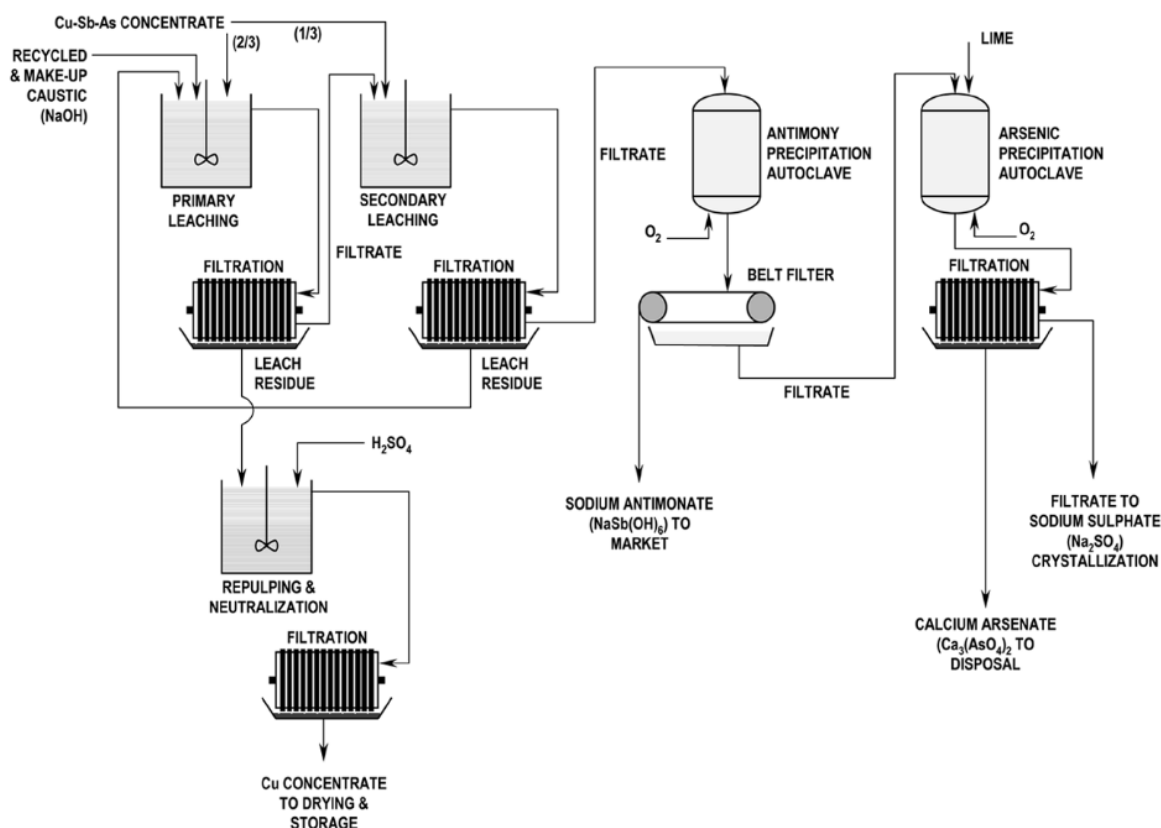


Figure 2-9 : Diagramme d'écoulement de l'usine Equity Silver Mining en Colombie Britannique (Canada) (Filippou et al., 2007)

2.4.3 Procédé Melt

Le procédé Melt est basé sur une lixiviation mécano-chimique pour favoriser la solubilisation du Sb présent dans la tétraédrite $((\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13})$. Ce procédé, amené jusqu'à l'échelle pilote en Slovaquie, consiste à exécuter la LAS de concentrés de sulfures de Cu avec un broyage simultané afin de maximiser la libération des minéraux d'intérêt et d'activer la dissolution de la tétraédrite (Baláz, 2000). Les résultats indiquent que la cinétique de lixiviation du Sb et de l'As s'accélère en combinant le broyage à la lixiviation (Baláz et al., 2000). En effet, cette combinaison permettrait d'atteindre une solubilisation presque totale du Sb et de l'As en seulement 30 à 40 minutes, comparativement à plusieurs heures pour les autres procédés de pré-traitement (Baláz, 2000; Baláz & Achimovičová, 2006; Lane et al., 2016). Étant donné la nature corrosive des conditions utilisées (pH élevé), il est toutefois possible que des défis dans le choix des matériaux de construction des

équipements puissent amener une dégradation précoce des équipements de broyage et limiter une telle application à l'échelle industrielle.

2.4.4 Procédé Toowong

Le procédé Toowong est une marque de commerce (trademark TM en anglais) pour un procédé de solubilisation sélective de l'arsenic et d'autres éléments mineurs présents sous forme de sulfures dans des matrices solides (i.e., minerais, concentrés, rejets miniers, scories) dans le but de les purifier (Nixon, 2013). La **Figure 2-10** représente le diagramme d'écoulement du procédé Toowong (Rohner et al., 2021).

Deux des spécificités de ce procédé sont : i) l'utilisation de quantités moins importantes de Na_2S frais (0 g/L pour le procédé Toowong vs. 100-300 g/L pour les autres procédés) et ii) le recyclage de la solution de lixiviation (Rohner et al., 2021). Les informations disponibles dans la littérature donnent assez peu de détails sur le procédé mais indiquent que le celui-ci serait breveté. Une recherche de brevet nous oriente vers le brevet WO2309498124, seul brevet de la compagnie Core Resources qui est une des principales entités associées au procédé Toowong (Nixon, 2013). Le brevet mentionne notamment qu'avec une concentration élevée de NaOH atteignant 226 g/L et sans ajout de Na_2S , le rendement d'extraction de l'As à partir de concentrés de Cu est de 87%. Le brevet évoque aussi un recyclage du lixiviat riche en éléments avec un ajout mineur de NaOH, menant à des rendements élevés de solubilisation de l'As et du Sb (78-90%). Comme il s'agit tout de même d'une lixiviation alcalino-sulfureuse, il apparaît implicite que des ions S^{2-} puissent être générés *in-situ*, possiblement à partir des sulfures traités.

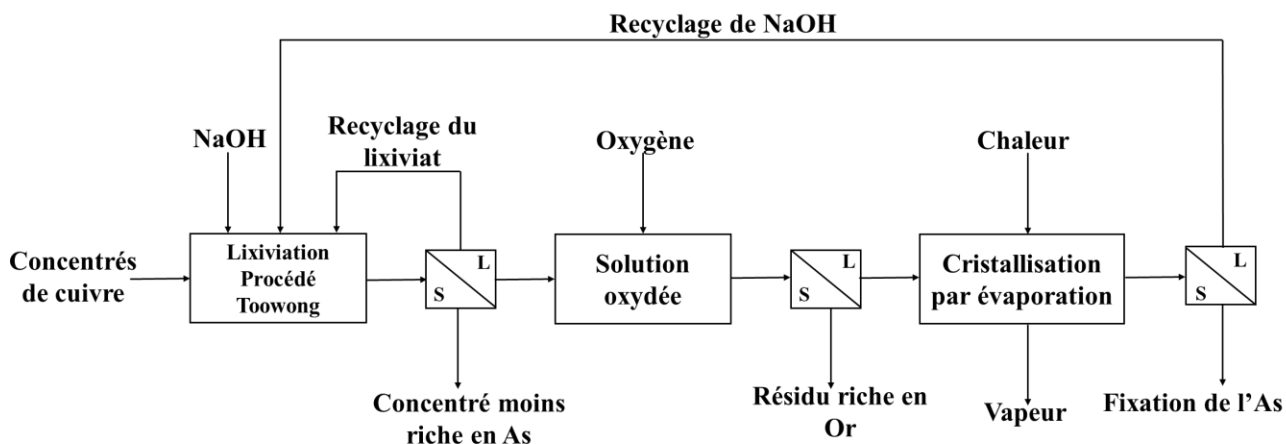


Figure 2-10 : Diagramme d'écoulement du procédé Toowong adapté de Rohner et al. 2021

Le **Tableau 2-5** compare les paramètres des procédés industriels établis pour la LAS. Il apparaît que les conditions de lixiviation sont différentes d'un procédé à un autre, ce qui s'explique possiblement par des différences de compositions chimiques et minéralogiques entre les matériaux lixiviés ainsi que par la nature des réactifs utilisés. À l'exception du procédé Toowong, il apparaît toutefois que tous les autres procédés ont recours à des concentrations équivalentes en ions sulfures (S^{2-}) ou hydrosulfures (HS^-) comprises entre 41 et 123 g/L (**Tableau 2-5**).

La majorité des procédés industriels de LAS s'intéressent principalement à la solubilisation de l'As et du Sb, à l'exception du procédé Toowong, qui inclut l'As, le Sn et le Hg (bien qu'aucun rendement ne soit indiqué pour ces deux derniers). Il est à noter qu'aucun de ces procédés ne semble mentionner d'intérêt particulier pour le devenir du Te ou du Bi qui sont des éléments chalcophiles couramment retrouvés dans les concentrés de sulfures de Cu et qui sont pourtant intéressants tant d'un point de vue économique qu'en raison des limites imposées par les fonderies.

Tableau 2-5 : Paramètres rapportés des procédés industriels de la LAS

Procédé	Type de concentré	Réactifs et concentration (g/L)	Température (°C)	Temps de rétention (h)	Rendement (%)	Référence
Sunshine	Matériaux riches en Sb et As	Na ₂ S : 100 NaOH : 10 Na ₂ CO ₃ : 25	104	8-12	Sb : 95	(Anderson, 1994a; Lane et al., 2016)
Equity	Concentrés de Cu, Au et Ag	NaHS : N/D NaOH : N/D	107	8	Sb : 89	(Edwards, 1985)
Melt	Concentrés de Cu riches en énargite et tétraédrite	Na ₂ S : 300 NaOH : 50	88-105	1	As : 90 Sb : 92	(Baláz et al., 2000; Baláz & Achimovičová, 2006; Lane et al., 2016)
Toowong	Concentrés de Cu	Na ₂ S : ≈ 0 NaOH : 226	80-90	16	As : 87	(Nixon, 2013) (Rohner et al., 2021)

N/D : non documenté

2.4.5 Techniques de récupération sélective des éléments d'intérêt documentées dans les procédés industriels de LAS

Une fois les éléments d'intérêt (i.e., As, Bi, Sb, Te) solubilisés lors de l'étape de LAS, il est généralement nécessaire de traiter les effluents alcalino-sulfureux afin de récupérer les éléments d'intérêt sous une forme commercialisable ou pouvant servir de précurseur à une étape de transformation subséquente. Cette étape de traitement peut être réalisée sur : i) la totalité des effluents générés après un certain nombre de recirculation de la solution de lixiviation pour augmenter la concentration des éléments d'intérêt et diminuer la consommation en réactifs ou ii) une « saignée », c'est-à-dire qu'une proportion du volume total de l'effluent est soutirée pour traitement à chaque cycle de lixiviation et remplacée par une solution fraîche ou un lixiviat traité pour limiter la sursaturation d'espèces indésirables qui pourraient nuire au procédé. Les procédés

de traitement des effluents alcalins utilisés pour la récupération d'éléments à partir de lixiviats issus de la LAS sont présentés brièvement, incluant leur spécificité potentielle pour certains éléments. Le **Tableau 2-6** présente les modes de recyclage des lixiviats alcalino-sulfureux, les procédés de traitement/séparation utilisés ainsi que les éléments ciblés et les formes sous lesquelles ils sont récupérés pour les procédés industriels de LAS. À titre d'exemple, le procédé Sunshine a proposé la recirculation de la solution électrolytique riche en Sb provenant de l'étape d'électroaffinage (Anderson, 1994b). Le procédé Toowong, quant-à-lui, propose un recyclage du lixiviat alcalin dans le procédé de lixiviation combiné à un traitement d'une saignée (Rohner et al., 2021). En d'autres termes, lors de l'opération du procédé en régime continu, le lixiviat est majoritairement réutilisé et seule une saignée (une faible proportion du lixiviat) est retirée lors de l'atteinte d'une concentration suffisamment élevée d'éléments d'intérêt pour appliquer des techniques de traitement/séparation définies pour chaque élément (Nixon, 2013). Il est à noter que bien que la recirculation des lixiviats alcalino-sulfureux semble être avantageuse pour diminuer les coûts d'opération, son application à l'échelle industrielle reste complexe et certaines usines ont rencontrés des défis technologiques, entraînant l'abandon de cette recirculation (i.e., procédé Equity), tandis que d'autres ne semblent pas l'avoir envisagée du tout (i.e., procédé Melt).

Enfin, en guise de rappel, le recyclage du lixiviat, tel que proposé dans le procédé Toowong, est une technique qui permet de concentrer les éléments lixiviés. En effet, en utilisant le lixiviat sur plusieurs cycles de lixiviation, une accumulation des éléments d'intérêt se produit, entraînant la production d'une solution alcaline plus riche en éléments mineurs, ce qui devrait faciliter leur séparation (Anderson, 1993). De plus, la réutilisation de la solution de lixiviation sur plusieurs cycles de lixiviation permet de diminuer la consommation en eau et en réactifs, notamment le NaOH. Un ajout de Na_2S lors de chaque cycle de réutilisation est à prévoir étant donné que ce réactif est consommé lors de la solubilisation des éléments d'intérêt lors de la formation des complexes thiolés solubles.

Tableau 2-6 : Recyclage et techniques de traitement des lixiviat alcalins et de récupération des métaux d'intérêt identifiées dans les procédés commerciaux

Procédé	Flux recyclé	Recyclage des réactifs	Techniques de séparation des éléments ciblés	Éléments récupérés	Forme	Référence
Sunshine	Solution électrolytique riche en Sb	N/D	Electro-affinage (Sb) Cristallisation (Sb)	Sb	Sb NaSbO ₃ Sb ₂ O ₅ S ₅ Sb ₂	(Anderson, 1994a; Lane et al., 2016)
Equity	N/D	Tentative de recyclage échouée	Oxydation O ₂ suivie de précipitation à la chaux	Sb, As	NaSb(OH) ₆ Ca ₃ (AsO ₄) ₂	(Lane et al., 2016)
Melt	Pas de recyclage	N/D	N/D	N/D	N/D	(Lane et al., 2016)
Toowong	Saignées	NaOH	Oxydation : Au Précipitation : As	Au As	N/D N/D	(Nixon, 2013; Rohner et al., 2021)

Que le procédé de LAS comprenne un recyclage ou non du lixiviat alcalino-sulfureux, la valorisation des MCS présents nécessite la mise en place de procédés de traitement/séparation. Le choix des procédés de traitement est dépendant de l'élément d'intérêt à récupérer et de la composition chimique du lixiviat alcalin (i.e., nature et concentration des impuretés) ainsi que des quantités de réactifs utilisés lors de la LAS, du débit de l'effluent à traiter et du devenir de l'effluent traité (i.e., réutilisation dans le procédé de LAS ou non). La cristallisation constitue l'approche la plus fréquemment rencontrée à l'échelle industrielle pour la récupération de l'antimoine à partir des lixiviats de la LAS. Par exemple, le procédé Sunshine (Figure 2-8) propose deux voies alternatives de traitement du lixiviat riche en Sb, à savoir : i) la cristallisation et ii) l'électro-affinage. La première voie consiste en la cristallisation directe de composés d'antimoine à partir du lixiviat, permettant la récupération sélective du Sb sous une forme solide. La solution de LAS appauvrie en antimoine peut être recyclée afin de réduire la consommation des réactifs. La seconde voie consiste en un traitement électrochimique du lixiviat, parfois précédé d'une étape de cristallisation et de redissolution des composés d'antimoine. L'électro-affinage permet alors d'obtenir de l'antimoine métallique de haute pureté. Les composés d'antimoine cristallisés au cours du procédé peuvent inclure notamment l'antimoniite de sodium (NaSbO₃), le pentoxyde d'antimoine (Sb₂O₅) ou le pentasulfure d'antimoine (Sb₂S₅). Le brevet associé au

procédé Toowong mentionne l'ajout d'oxygène gazeux et une précipitation de l'Au et de l'As, traitement réalisé sur une saignée, sans indiquer les conditions d'opération ni sous quelle forme les éléments sont récupérés. L'As semble avoir été précipité sous forme d'arséniate de calcium qui est ensuite stabilisé soit par vitrification soit par la formation d'arséniate de fer qui est stable en conditions oxydantes (Nakon, 2010; Rohner et al., 2021).

2.5 Techniques de séparation applicables aux éléments solubilisés lors de la LAS

Le choix des techniques de séparation repose sur les caractéristiques de la solution de lixiviation, où le pH et le potentiel d'oxydoréduction (Eh) jouent un rôle déterminant. Les diagrammes pH-Eh représentent donc un bon outil pour prédire les domaines de stabilité des différentes espèces métalliques et pour orienter la sélection des procédés de récupération à privilégier (Havlik, 2008). Dans le cadre de cette section, nous allons nous intéresser aux procédés de traitement des effluents alcalino-sulfureux ou alcalins qui seraient applicables à l'échelle industrielle pour récupérer sélectivement les éléments mineurs présents dans le lixiviat de LAS, à savoir l'As, le Sb, le Te et le Bi.

Les études portant sur la récupération sélective des éléments d'intérêt présents dans les lixiviats alcalino-sulfureux provenant de la LAS appliquée à des concentrés de sulfures de Cu restent limitées. Exceptés les procédés brevetés tels que les procédés Sunshine, Equity et Toowong décrits dans la [Section 2.6](#), peu de données existent sur les performances de procédés de traitement aux conditions alcalino-réductrices ($\text{pH} > 14$ et $\text{Eh} < -500 \text{ mV}$) des lixiviats issus de la LAS pour la récupération des éléments d'intérêt (i.e., As, Sb, Te). Conceptuellement, deux approches peuvent être envisagées pour le traitement de ces effluents : i) une récupération non sélective sans modification des conditions de pH ou Eh (pour permettre la réutilisation du lixiviat dans le procédé de LAS) suivie d'autres étapes de traitement pour séparer les éléments et ii) une récupération sélective des éléments d'intérêt entraînant des modifications de pH/Eh de la solution de lixiviation et limitant son potentiel de réutilisation dans le procédé de LAS ([Figure 2-11](#)).

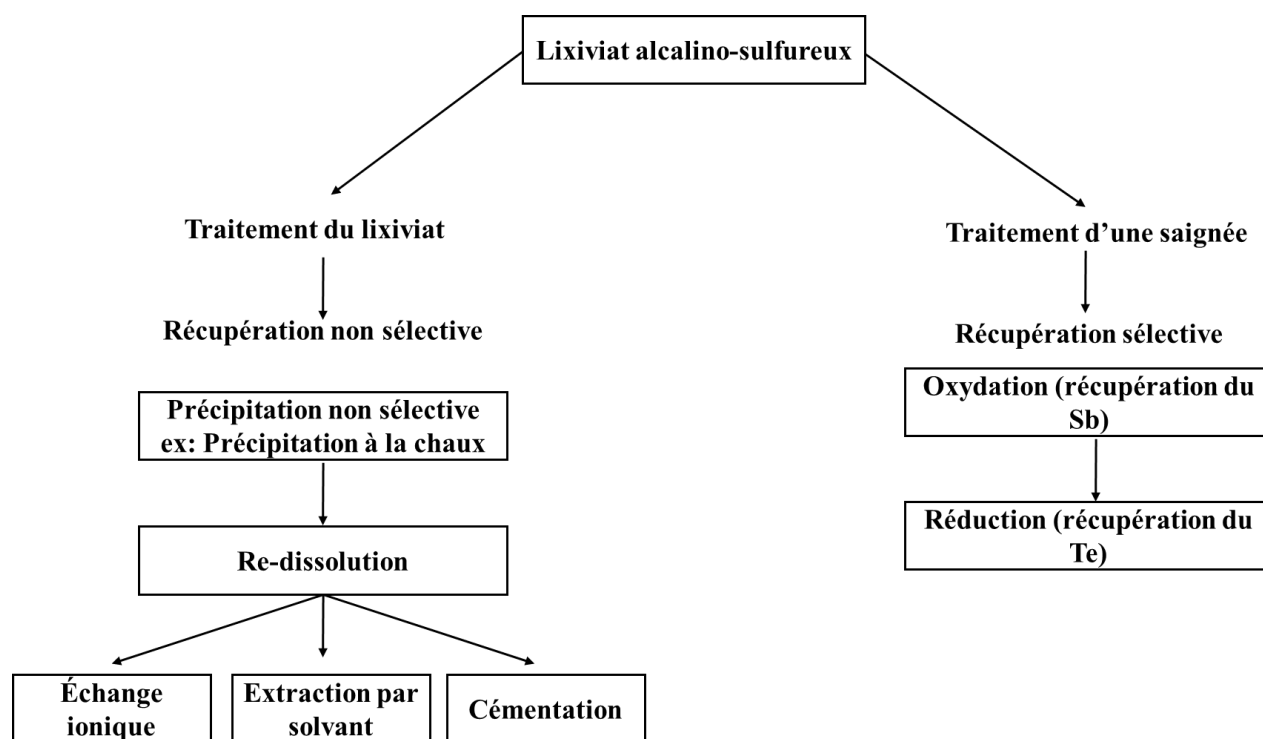


Figure 2-11 : Diagramme représentatif des voies de récupération à partir d'un lixiviat alcalino-sulfureux

La précipitation non sélective des éléments d'intérêt présents sans modifier les conditions de pH et de Eh pour les concentrer sous forme de boues avant de les re-solubiliser en milieu acide pour les séparer efficacement semble constituer une approche prometteuse puisque le lixiviat traité pourrait ensuite être réutilisé dans le procédé de LAS. Par exemple, Nakon (2010) ont évalué les performances de la précipitation de l'As et du Sb présents dans un lixiviat alcalin (aucun ions S^{2-} présents) à pH 10 en présence de $Ca(OH)_2$ pour immobiliser ces éléments d'intérêt dans des boues de traitement. Par la suite, les boues ont été soumises à une étape de lixiviation acide afin de récupérer sélectivement l'As et le Sb à l'aide de procédés conventionnels tels que la cémentation, l'extraction par solvant ou l'échange ionique. Cette approche peut être appliquée à une saignée ou au flux complet du lixiviat, selon que les teneurs présentes s'approchent ou non des limites de solubilité. L'autre approche envisageable est la récupération sélective des éléments d'intérêt par modification des conditions de pH et de Eh en les contrôlant strictement afin de favoriser la précipitation d'une seule espèce à la fois. Les principes et performances des procédés de traitement permettant la récupération sélective d'un des éléments d'intérêt (i.e., As, Sb, Te) à partir d'effluents

acides (approche de récupération non sélective – échange ionique, extraction par solvant, cémentation) ou alcalins (approche de récupération sélective – cristallisation, oxydation, réduction) sont discutés dans les [Sections 2.5.1 à 2.5.5](#).

2.5.1 Procédés de préconcentration et de purification

Des procédés de préconcentration et de purification du lixiviat acide par sorption/échange ou extraction par solvant ne semblent pas actuellement être utilisés pour la récupération des éléments d'intérêt à partir du lixiviat alcalino-sulfureux directement, notamment en raison de : i) l'impact négatif de pH très alcalins sur l'intégrité physique des résines et ii) les performances limitées des extractants organiques en conditions alcalines. Ces procédés sont davantage appliqués aux effluents acides provenant de la re-dissolution des boues de traitement issues de l'approche de récupération non sélective.

2.5.1.1 Sorption et échange ionique

La sorption et l'échange ionique sont des méthodes communément utilisées pour enlever les métaux présents dans les effluents industriels et miniers. Ces procédés sont basés sur l'utilisation de matériaux naturels (i.e., zéolite, charbon, matériaux carbonés), résiduels (i.e., cendres de bois, cendres volantes) ou synthétiques (i.e., résines échangeuses d'ions), modifiés ou non, qui ont la capacité de sorber les éléments d'intérêt. Dans le cas plus spécifique de l'échange ionique, une réaction chimique réversible se produit lorsqu'un ion présent dans la solution à traiter est échangé contre un ion de même charge attaché à la résine. Les résines échangeuses d'ions sont classées en plusieurs catégories : i) résines cationiques capables d'échanger des ions chargés positivement, ii) résines anioniques qui sont capables de fixer des ions chargés négativement, iii) les résines chélatantes et iv) les résines imprégnées qui peuvent fixer des cations ou des anions selon les groupements fixés ou imprégnés à leur surface (Coman et al., 2013; Krishnan et al., 2021). Il est à noter que les résines chélatantes et imprégnées possèdent des groupements fonctionnels spécifiques et variés, permettant une sorption sélective de certains ions. Comme l'illustre la [Figure 2-12](#), les procédés de sorption sont opérés en deux étapes : i) la phase de fixation durant laquelle l'élément d'intérêt présent dans le lixiviat est fixé à la surface du matériau de sorption dans le but de produire un effluent traité ou purifié et ii) la phase d'élution au cours de laquelle l'élément d'intérêt est désorbé du matériau de sorption afin de produire un éluant concentré et de réutiliser le matériau de sorption pour un autre cycle de fixation/désorption.

Le **Tableau 2-7** répertorie les études portant sur la récupération du Sb et du Te par sorption ou échange ionique. Ces études ont principalement été réalisées dans des milieux acides à faiblement alcalins ($1 < \text{pH} < 10$) avec des résines échangeuses d'ions (i.e., Tulsion® CH-99, AMPIX) ainsi que des matériaux inorganiques de type Fe_3O_4 et LDO (*Layered Double Oxide*). Les études ont été réalisées sur une large gamme de concentrations initiales en Sb et en Te allant d'une dizaine à des centaines de mg/L, généralement dans des effluents synthétiques de composition simple (i.e., seulement l'élément d'intérêt). De manière générale, ces études suggèrent que des conditions de pH modérément alcalines favorisent la sorption du Sb et du Te. En revanche, aucune de ces études ne rapporte une application directe de ces matériaux à des pH élevés ($\text{pH} > 13$) ou en présence d'ions sulfures.

2.5.1.2 Extraction par solvant

L'extraction par solvant des métaux est une méthode de traitement basée sur l'utilisation d'un solvant organique (i.e., phase organique) non miscible dans l'eau pour extraire un ou plusieurs métaux/métalloïdes présents dans des effluents acides ou alcalins vers la phase organique et ainsi favoriser une récupération sélective d'un élément d'intérêt (Ashiq et al., 2019). Le principe de cette technique, qui est illustré dans la **Figure 2-13**, repose sur l'affinité de l'élément d'intérêt (i.e., élément à valeur ajoutée à concentrer, impureté à enlever) pour le groupement fonctionnel porté par le solvant dilué dans une phase organique insoluble dans l'eau, facilitant ainsi son transfert vers la phase organique lors de l'étape de mélange et sa récupération dans la phase organique lors de la séparation des phases aqueuse et organique non miscibles. L'élément d'intérêt est récupéré en phase aqueuse en utilisant un éluant de composition et de concentration adaptée pour renverser la formation du complexe élément-groupement fonctionnel du solvant. Considérant que cette méthode de traitement est plus communément appliquée à des effluents acides qu'alcalin (**Tableau 2-7**), son application dans le cas présent serait sur un effluent acide provenant de la solubilisation des éléments précipités de manière non sélective à partir du lixiviat alcalino-sulfureux de la LAS (option de récupération non sélective – **Figure 2-11**).

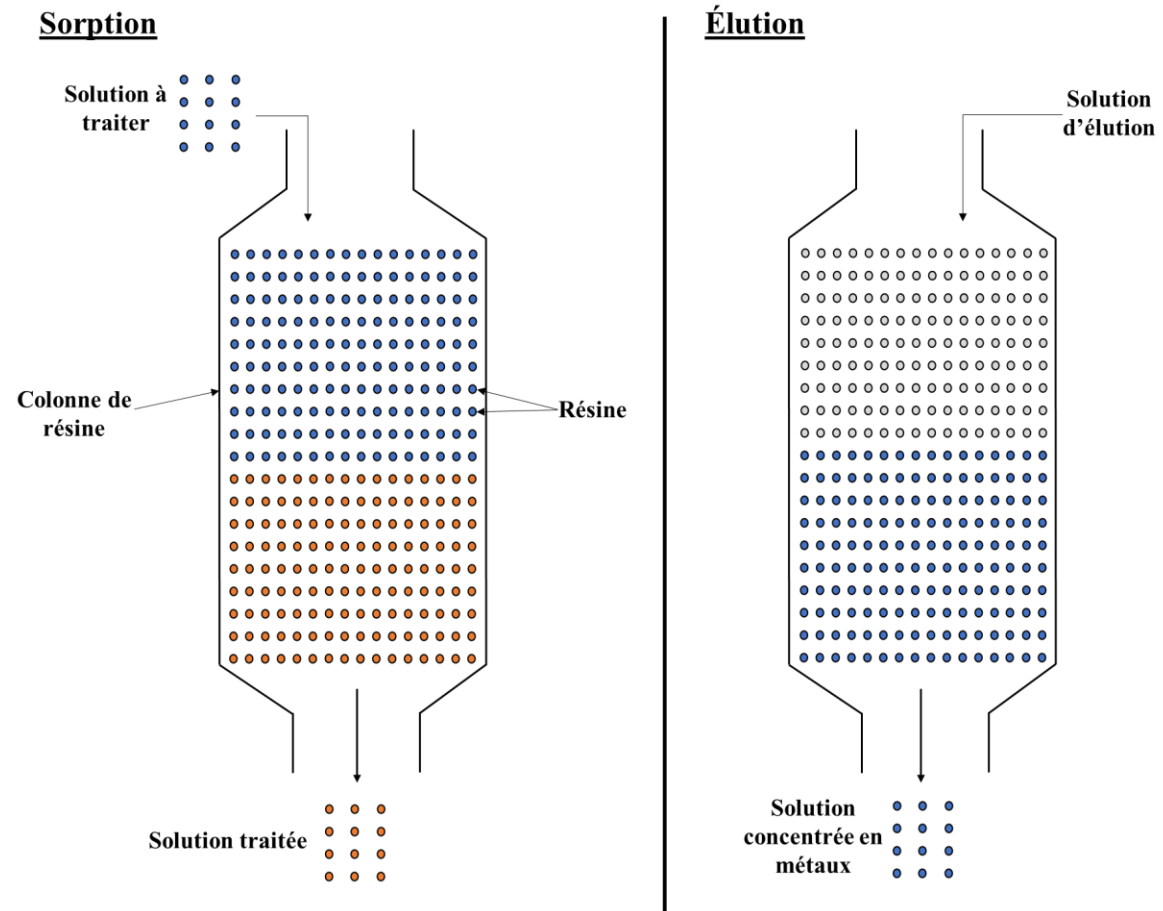


Figure 2-12 : Schéma simplifié de l'échange ionique

Tableau 2-7 : Récapitulatif de certaines études portant sur l'extraction du Sb et Te par sorption, échange ionique et extraction par solvant

Procédé	Éléments cibles	Matériau / Résine / solvant	Concentration initiale (mg/L)	pH	Rendement (%)	Référence
Sorption / Échange ionique	Sb	Tulsion® CH-99 (résine polyhydroxy-amine)	1-100	1-10	> 95	(Nishad et al., 2022)
	Sb, Bi	Résine (AMPIX)	300-400	1-2	> 98	(Luo et al., 2023)
	Sb	Fe ₃ O ₄	1-50	6-8	85-95	(Zhang et al., 2021)
	Te, Cd	LDO/SF (Layered Double Oxide / Sludge filler)	30-50	8-9	> 90	(Chen et al., 2024)
Extraction par solvant	Sb	LIX 1104SM (Escald 103)	500 – 5 000	H ₂ SO ₄ (pH < 1)	> 90	(Navarro et al., 1999)
		Kelex 100 + DEHPA	-	Milieu acide	-	
		M2EHPA / D2EHPA	-	H ₂ SO ₄	> 85	
		Extractants organophosphorés	-	HCl	-	(Dupont et al., 2016)
	Te	TBP (kérosène)	10 ⁻³ – 10 ⁻² (mol/ L)	HCl (pH < 1)	-	(Li et al., 2014)
		TBP / phosphates	-	HCl	> 90	(Tian et al., 2025)

TBP : Tributylphosphate ; DEHPA : acide di (2-éthylhexyl) phosphorique

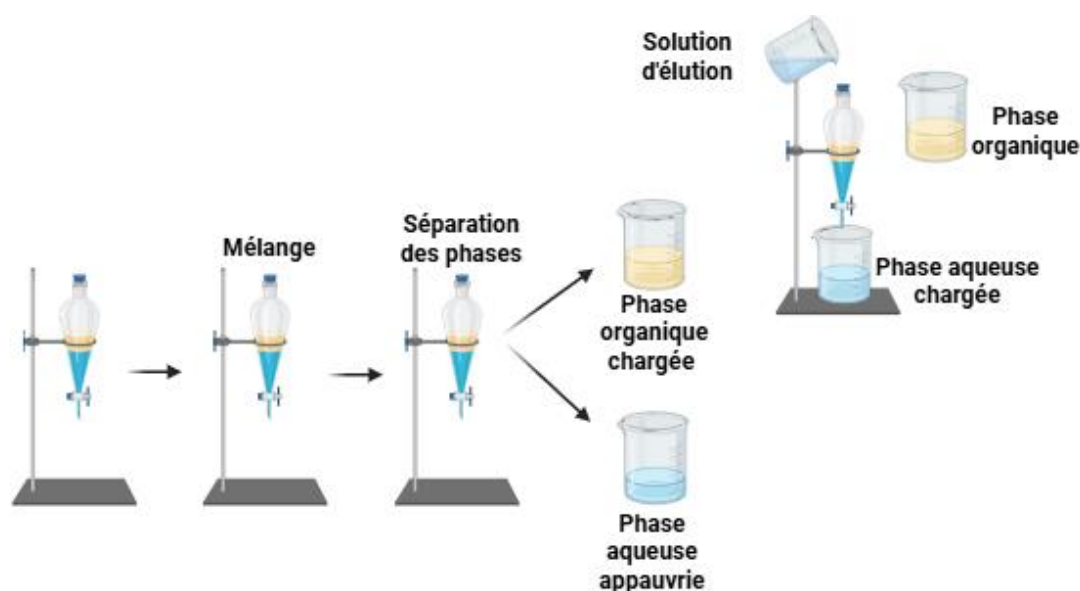


Figure 2-13 : Schéma simplifié du principe de l'extraction par solvant

Dépendamment des ions présents dans les lixiviats acides provenant de la dissolution des éléments précipités non sélectivement à partir du lixiviat de LAS, différents extractants anioniques ou cationiques pourraient être utilisés. Plusieurs paramètres opératoires incluant la nature et la concentration de l'extractant dans la phase organique, le ratio entre le volume de la solution aqueuse et de la solution organique, le pH de la phase aqueuse, influencent les performances de l'extraction par solvant (i.e., efficacité de récupération, sélectivité). En raison de la sélectivité et de la simplicité d'opération à l'échelle industrielle, l'extraction par solvant représente un procédé performant pour la séparation sélective des métaux présents dans différents types d'effluents acides (Chagnes & Pospiech, 2013).

Le **Tableau 2-7** montre que l'extraction par solvant de l'antimoine et du tellure est réalisée en milieu sulfurique ou chlorhydrique fortement acide. Dans le cas de l'antimoine, différents extractants ont été évalués, incluant des extractants comme LIX 1104SM, des mélanges d'extractants organophosphorés tels que Kelex 100 combiné au DEHPA, ainsi que des acides phosphoriques de type M2EHPA/D2EHPA, opérant majoritairement en milieu sulfurique à $\text{pH} < 1$. Une efficacité d'extraction de 99,9% du Sb à partir de solutions acides est rapportée dans la littérature (Navarro et al., 1999). Pour le tellure, l'extraction par solvant repose essentiellement sur l'utilisation du TBP en milieu chlorhydrique fortement acide, avec des concentrations relativement faibles en tellure

(Li et al., 2014; Tian et al., 2025). Ceci montre que l'extraction par solvant est principalement adaptée au traitement de lixiviats acides et pourrait être davantage applicable après une étape de re-dissolution acide d'un précipité, s'inscrivant ainsi dans l'option de la récupération non sélective illustré à la [Figure 2-11](#).

2.5.2 Procédé de récupération des éléments d'intérêt par oxydation/réduction et précipitation

2.5.2.1 Cémentation

La cémentation est un procédé de récupération sélective d'un métal ciblé qui est basé sur des réactions d'oxydo-réduction spontanées entre un métal sacrificiel ajouté sous forme solide (i.e., poudre) et un ion métallique d'intérêt présent en solution, impliquant simultanément la réduction de l'élément d'intérêt sous sa forme métallique et l'oxydation du métal sacrificiel qui est solubilisé. Cette réaction est régie par la faisabilité thermodynamique, qui peut être déterminée à partir des différences des potentiels d'électrode entre l'ion métallique d'intérêt et le métal sacrificiel: le potentiel d'électrode du métal déplaçant ou sacrificiel (ajouté sous forme de poudre) doit être plus négatif que celui du métal déplacé (élément d'intérêt en solution à cémenter). Ce phénomène est accompagné par une diminution de la concentration de l'ion métallique d'intérêt en solution jusqu'à atteindre l'équilibre (Havlik, 2008). Dans le cas de la cémentation du Cu sur la poudre de Zn ou de Fe, des exemples plutôt répandus dans la littérature et à l'échelle industrielle, deux demi-réactions d'oxydo-réduction ont lieu, à savoir la réduction du Cu ([Équation 2-13](#)) et l'oxydation du Fe ([Équation 2-14](#)).



La cémentation est une méthode largement utilisée pour la récupération de l'Au sur du Zn selon le procédé Merrill Crowe (Silwamba et al., 2022). Cependant dans le milieu alcalino-sulfureux, aucune étude ne rapporte spécifiquement l'application de la cémentation pour la récupération des éléments d'intérêt tels que le Sb ou le Te, possiblement en raison des conditions de ce milieu.

La cémentation de l'antimoine et du tellure a été principalement étudiée en milieux acides, où les conditions thermodynamiques et cinétiques sont favorables aux réactions d'oxydo-réduction impliquant des métaux sacrificiels. Pour l'antimoine, plusieurs travaux ont montré que la cémentation du Sb(III) à partir de solutions chlorées pouvait être réalisée efficacement à l'aide de métaux tels que le cuivre ou le zinc (Küçükoğlu et al., 2022; Wu et al., 2015). Des études comparatives ont notamment démontré que la poudre de cuivre permettait une récupération rapide (120 min) et quasi complète de l'antimoine en milieu HCl, via la formation de phases intermétalliques de type Cu-Sb, la réaction étant gouvernée par la différence de potentiel électrochimique entre les couples Sb(III)/Sb et Cu/Cu(I) qui est de 0,4 V aux conditions standard. La cémentation du tellure est utilisée notamment pour le traitement des boues anodiques de cuivre. Le tellure, présent majoritairement sous forme Te(IV), est alors réduit en présence de cuivre métallique pour former un précipité de tellure de cuivre (Cu_2Te) (Hosseinipour et al., 2023). La cémentation du Sb et du Te pourrait donc être une technique efficace, mais surtout en milieux acides, plutôt que directement sur des lixiviats issus de la LAS, comme illustré à la [Figure 2-11](#).

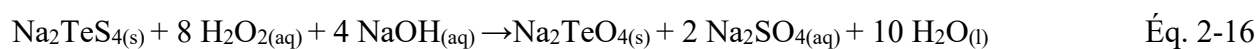
2.5.2.2 Oxydation du Sb et précipitation sous forme d'antimoniate

Il existe quelques approches qui permettent la précipitation sélective des éléments issus de la LAS mais elles nécessitent généralement une modification des conditions de pH et de Eh, limitant ainsi le potentiel de recirculation du lixiviat. Ce type d'approche semble donc plus adapté au traitement de saignées enrichies après plusieurs cycles de recyclage. En ce sens, les études disponibles se concentrent principalement sur des solutions issues de matériaux à haute teneur en Sb et en Te, sans démonstration claire de leur applicabilité aux lixiviats provenant de concentrés de cuivre. Ainsi, l'utilisation d'agents oxydants permet l'oxydation de Sb(III) en Sb(V) et sa récupération subséquente sous forme d'antimoniate de sodium (NaSb(OH)_6) à partir des lixiviats de LAS. Il apparaît que l'oxydation par le biais du peroxyde d'hydrogène ou de l'air s'avère efficace pour la récupération du Sb présent dans les lixiviats alcalino-sulfureux, avec des rendements de précipitation proches de 99%, tandis que le Te semble rester en solution (~0% de précipitation).

▪ Oxydation du Sb à l'aide du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant puissant ($E_0 = 1,78 \text{ V}$) couramment utilisé en hydrométallurgie, notamment caractérisé par sa capacité à générer des radicaux hydroxyles très réactifs (Strukul, 2013). Selon plusieurs études, en ajoutant du H_2O_2 au lixiviat alcalino-sulfureux,

les ions SbS_3^{3-} (Sb(+III)) et TeS_4^{2-} (Te(+IV)) sont oxydés pour précipiter sous forme de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ (Sb(+V)) et Na_2TeO_4 (Te(+VI)), respectivement, alors que les ions S^{2-} sont oxydés en SO_4^{2-} selon les réactions décrites aux **Équations 2-15 à 2-17** (Wikedzi et al., 2016; Xu et al., 2020b).



Les études résumées dans le **Tableau 2-7** montrent que la concentration en Sb (et autres espèces oxydables) le dosage de H_2O_2 , la température ainsi que le temps de réaction ont une influence sur le rendement d'oxydation de Sb (Guo et al., 2017; Wikedzi et al., 2016; Xu et al., 2020b, 2020a).

La quantité de H_2O_2 à ajouter dépend de la concentration en Sb et en ions S^{2-} dans la solution. Il est important de mentionner que les matériaux lixiviés dans ces études sont généralement riches en Sb avec des concentrations dans le lixiviat variant de 14,8 à 61,7 g/L Sb, bien supérieures aux teneurs mesurées/attendues dans lixiviats issus de la LAS sur des concentrés de cuivre, qui sont de l'ordre des mg/L (Marin et al., 2025). Néanmoins, les rendements élevés rapportés suggèrent un bon potentiel pour cette approche, qui mène toutefois à la perte des ions sulfures, oxydés en ions sulfates (**Équation 2-15**). Selon les essais réalisés par Xu et al. pour évaluer la quantité de H_2O_2 à ajouter pour oxyder et précipiter efficacement le Sb, la quantité optimale de H_2O_2 semble être équivalente au ratio stœchiométrique des réactions décrites aux **Équations 2-15 à 2-17**, correspondant à un ratio $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te})$ de 2,5. Guo et al. (2017) ont, pour leur part, suggéré que pour des lixiviats moins concentrés en Sb (14,8 g/L de Sb et 2,45 g/L de Te), la quantité de H_2O_2 recommandée afin de précipiter totalement le Sb correspond à un ratio $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{Sb} + \text{Te})$ de 2/1. Ainsi, il apparaît que des études complémentaires et une meilleure compréhension des quantités de H_2O_2 nécessaires à l'oxydation des éléments ciblés sont requises pour mieux identifier le ratio $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{Sb} + \text{Te} + \text{S}^{2-})$ à utiliser afin d'oxyder efficacement le Sb dans le cas d'effluents peu concentrés en Sb et en Te afin de favoriser la précipitation sélective du Sb et ainsi limiter celle du Te. Enfin, les informations compilées dans le **Tableau 2-8** indiquent qu'il n'y a pas de consensus entre les différentes études concernant la température optimale pour effectuer l'oxydation du Sb, avec des

températures allant de 25 à 60°C. Ainsi, il serait intéressant d'investiguer davantage si la température peut avoir un effet sur l'efficacité et la cinétique d'oxydation et de précipitation de Sb et du Te et ce, à différents ratios $H_2O_2/(Sb+Te)$.

▪ Oxydation du Sb à l'air ou à l'oxygène

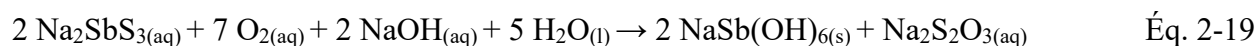
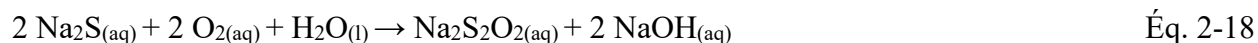
L'oxydation à l'air ou à l'oxygène par voie humide est une technique établie pour le traitement de plusieurs composés inorganiques et organiques toxiques, présents notamment les eaux usées (Debellefontaine et al., 1996; Hii et al., 2014). Ce procédé implique l'oxydation des composés inorganiques oxydables, parfois à des températures élevées et sous pression contrôlée, en utilisant l'air comme source d'oxygène ou un oxydant plus puissant dans le cas de contaminants réfractaires (Mishra et al., 1995).

Cette technique est applicable pour les effluents issus de la LAS afin de précipiter sélectivement le Sb, tout en laissant l'As en solution, mais généralement en présence de catalyseurs chimiques (i.e., 1,2-dihydroxybenzène, phénol). Par exemple, le Na_2S est oxydé en thiosulfate de sodium selon la réaction décrite à l'Équation 2-18. Par la suite, les thioantimonites de sodium sont oxydés en antimonates de sodium insolubles et l'arsenic est oxydé en arsenate de sodium qui reste soluble selon les réactions décrites aux Équations 2-19 et 2-20. De ce fait, la précipitation du Sb est sélective et permet de récupérer le Sb seul en vue de sa valorisation, tandis que l'As resté en solution peut être traité subséquentement (Yang et al., 2002).

Tableau 2-8 : Récapitulatif d'études portant sur la précipitation sélective de Sb par oxydation et précipitation sous forme d'antimoniate de Na

Matériel lixivié	Concentration dans la solution de lixiviation (g/L)	Agent oxydant	Paramètres optimaux	Rendement de précipitation d (%)	Concentration résiduelle (g/L)	Référence
Scorie de Te riche en Te et Sb	Sb : 22,8 Te : 2,45	H ₂ O ₂	T= 50°C, t = 100 min H ₂ O ₂ /(Sb+Te+S ²⁻)=2,5*	Sb : 99 Te : ~0	Sb : 0,228 Te : 1,45	(Xu et al., 2020b)
Scorie de Te riche en Te et Sb	Sb : 14,76 Te : 9,37	H ₂ O ₂	T = 25°C, t = 30 min H ₂ O ₂ /(Sb+Te+S ²⁻) = 2*	Sb : 99,7 Te : ~0	Sb : 0,05 Te : n.m.	(Guo et al., 2017)
Sb ₂ S ₃	Sb : 40	H ₂ O ₂ avec KMnO ₄ , Phenol et dihydroxybenzene comme agents catalytiques	V(H ₂ O ₂) = 90 mL, [KMnO ₄] = 0,5 g/L, 1 g phénol, 0,3 g/L dihydroxybenzène	Sb : 99	Sb : 0,45	(Wikedzi et al., 2016)
Concentré d'antimoine	Sb : 61,73 As : 8,88	L'air avec KMnO ₄ , Phénol et dihydroxybenzène comme agents catalytiques	[NaOH] = 50 g/L, [KMnO ₄] = 0,5 g/L 1 g phénol 0,25 g/L dihydroxybenzène, T = 60°C Q _{air} = 1,592 m ³ /(m ² .min) t = 10 h	Sb : 98,3 As : ~0	Sb : 1,06 As : ~0	(Yang et al., 2002)

*Ratio calculé à partir des données disponibles dans la référence, n.m. : non mentionnée



Selon l'étude réalisée par Yang et al. (2002), l'oxydation et la précipitation du Sb par injection d'air en présence de KMnO_4 et d'agents catalyseurs (i.e., 1,2-dihydroxybenzène, phénol) permet de récupérer sélectivement et efficacement le Sb (99%), tandis que plus de 95% de l'As initialement présent dans le lixiviat reste en solution.

2.5.2.3 Réduction et précipitation du Te sous forme métallique

Les travaux recensés sur la récupération du Te présent dans une solution de LAS sont présentés dans le [Tableau 2-9](#) et portent essentiellement sur des effluents issus de la lixiviation de boues de traitement de cuivre ou des scories riches en tellure et non sur des concentrés de sulfures de cuivre. Selon plusieurs études, le Te est présent sous sa forme oxydée soluble, TeO_4^{2-} , dans le lixiviat issu de la précipitation du Sb, lui-même présent sous forme d'antimoniate. Le tellure peut alors être réduit sous forme de thiotellurites Te (IV) ([Équation 2-21](#)) puis de Te élémentaire ([Équation 2-22](#)) par l'ajout combiné de Na_2S et Na_2SO_3 (Guo et al., 2017; Xu et al., 2020b; Xu et al., 2023).

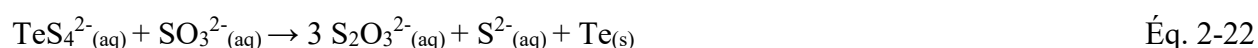
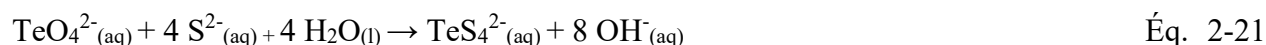


Tableau 2-9 : Récapitulatif d'études portant sur la récupération du tellure par précipitation sous forme métallique

Matériel lixivié	Concentration dans la solution de lixiviation (g/L)	Agent réducteur	Paramètres optimaux	Rendement de précipitation (%)	Concentration résiduelle (g/L)	Référence
Boues issues du traitement de cuivre riche en Te	Te : 11,95 Sb : 0,11 As : 0,69 Se : 3,13	Na ₂ SO ₃	Ratio Te/Na ₂ SO ₃ de 1/5, t = 180 min, agitation = 400 rpm	Te : 99,0 Sb : 54,5 As : 53,6 Se : 24,9	Te : 1,15 Sb : 0,05 As : 0,32 Se : 2,76	(Xu et al., 2023)
Scorie de Te riche en Te et en Sb	Te : 1,45 Sb : 0,11	Na ₂ S-Na ₂ SO ₃	Ratio Te/Na ₂ S de 1/1, ratio Te/Na ₂ SO ₃ de 1/1,75, T = 50°C, t = 30 min	Te : 95 Sb : 0	Te : 1,15 Sb : 0,11	(Xu et al., 2020b)
Scorie de Te alcaline riche en Te et en Sb	-	Na ₂ S-Na ₂ SO ₃	Ratio Te/Na ₂ S de 1/1, ratio Te/Na ₂ SO ₃ de 1/1,75, T = 50°C, t = 30 min	Te : 95,1	-	(Xu et al., 2020a)

Les lixiviats alcalino-sulfureux étudiés à ce jour présentent des concentrations initiales en Te plus élevées que celles attendues dans les lixiviats issus du pré-traitement des concentrés de cuivre (1-12 g/L vs. 10-300 mg/L). Les résultats des études précédentes indiquent que le Na_2S peut être ajouté pour respecter un ratio stœchiométrique Te/ Na_2S de 1/1 afin d'obtenir des rendements de précipitation satisfaisants du Te (>95%), tandis que le Na_2SO_3 doit être ajouté en excès (ratio Te/ Na_2SO_3 de 1/1,75 à 1/3) (Tableau 2-9). Cette étape de réduction du Te en présence de Na_2SO_3 semble plus favorisée à 50°C qu'à température ambiante, nécessitant souvent une étape de chauffage du lixiviat pour atteindre des performances plus élevées. Selon l'étude réalisée par Xu et al. (2023), la présence de Sb, d'As et de Se dans le lixiviat alcalin peut entraîner une co-précipitation de ces éléments (12-55% selon l'élément), diminuant ainsi la pureté du précipité obtenu.

2.5.2.4 Cristallisation

La cristallisation des espèces dissoutes en solution se produit lorsque la concentration d'une espèce est supérieure à son produit de solubilité à une température donnée. La solution doit être sursaturée pour déclencher la cristallisation. Il existe deux types de cristallisation : i) la cristallisation isotherme et ii) la cristallisation isohydrique. La cristallisation isotherme est réalisée par évaporation du liquide (typiquement l'eau) à une température constante, ce qui entraîne une sursaturation et la cristallisation. Dans la cristallisation isohydrique, le mécanisme utilise une diminution de la température, qui diminue la solubilité et augmente la sursaturation entraînant la cristallisation (Havlik, 2008).

Dans le cas de la séparation des éléments issus de la LAS, il a été rapporté que la cristallisation a été utilisée notamment dans le procédé Sunshine qui l'utilise pour récupérer l'antimoine sous forme de NaSbO_3 (Anderson, 1994b). Une autre étude présentée sous forme de brevet mentionne l'usage de la cristallisation pour la récupération de l'arsenic et de l'antimoine sous forme de thioarsenate de sodium (Na_3AsS_4) et thioantimoniate de sodium (Na_3SbS_4) à partir du lixiviat issu de la LAS de concentrés de cuivre. La recirculation de la solution après cristallisation, qui contient du Na_2S et du NaOH capables de lixivier davantage des concentrés de cuivre (Nadkarni & Kusik, 1975), y est d'ailleurs évoquée. La Figure 2-14 résume l'étape de la cristallisation à partir d'un lixiviat alcalino-sulfureux issu de la LAS. Dans le même procédé, la récupération de l'As et du Sb passe par une seconde étape de lixiviation avec l'acide sulfurique afin de transformer les thioarsenates en As_2S_5

selon la réaction décrite à l'Équation 2-23. Cette étape permet la génération de Na_2SO_4 , mais surtout de H_2S , qui permet éventuellement de régénérer le Na_2S , un aspect qui pourrait être important pour la faisabilité économique d'un procédé industriel de LAS.

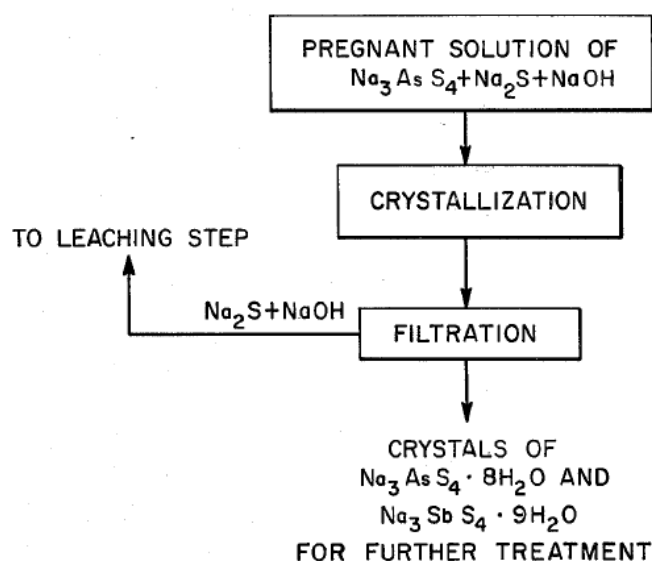


Figure 2-14 : Schéma de traitement du lixiviat alcalino-sulfureux issu de la LAS par cristallisation (Nadkarni & Kusik, 1975)

2.6 Synthèse de la revue de littérature et besoins en recherche

En résumé, plusieurs méthodes de pré-traitement des concentrés de sulfures de cuivre ont été développées au cours de ces dernières années afin de solubiliser sélectivement les éléments mineurs et critiques tels que le Te, le Bi et le Sb, ainsi que l'As, tout en préservant les sulfures de cuivre pour un traitement pyrométallurgique ultérieur. Parmi ces approches, la LAS se distingue comme une méthode efficace, reposant sur l'utilisation conjointe de NaOH et de Na₂S. Cette méthode a été intégrée à plusieurs procédés industriels, notamment les procédés Sunshine, Equity, Melt et Toowong, soulignant son potentiel à l'échelle industrielle. Toutefois, la récupération des MCS après lixiviation demeure un défi majeur en raison des conditions extrêmes du milieu qui est

fortement réducteur et caractérisé par un pH très élevé ($\text{pH} > 13$). Deux approches possibles ressortent de la littérature. La première consiste en une récupération non sélective des MCS (i.e., Sb, Te, Bi) et des éléments délétères (i.e., As) par précipitation en présence de chaux, suivie d'une dissolution de la boue formée en milieu acide, permettant ensuite l'application de procédés conventionnels de récupération des éléments d'intérêt tels que l'échange ionique, l'extraction par solvant ou la cémentation. La seconde approche repose sur une récupération sélective des éléments d'intérêt en plusieurs étapes, impliquant une oxydation du Sb(III) en Sb(V) par ajout d'oxygène ou d'un oxydant puissant (i.e., H_2O_2) permettant sa précipitation sélective sous forme de NaSb(OH)_6 , suivie d'une étape de réduction du Te visant sa récupération par précipitation sous forme élémentaire. Plusieurs études ont démontré l'efficacité de la dernière approche pour la récupération sélective du Sb et du Te à partir d'effluents alcalino-sulfureux issus de l'application de la LAS sur des matrices riches en Sb et en Te. Cependant, ces travaux sont majoritairement réalisés à partir d'effluents synthétiques ou de matériaux riches en Sb et en Te contenant des concentrations élevées, et rarement à partir de lixiviats alcalino-sulfureux issus de la LAS appliquée à des concentrés de sulfures de Cu. Cette revue de littérature souligne l'intérêt de poursuivre les efforts en recherche pour récupérer sélectivement le Sb et le Te à partir d'effluents représentatifs des lixiviats issus de la LAS appliquée à des concentrés de sulfures de Cu afin d'évaluer leur potentiel de valorisation.

Les besoins en recherche identifiés par cette revue de littérature incluent donc:

- 1) L'évaluation de l'applicabilité de la récupération non sélective, incluant la précipitation à la chaux suivie d'étapes de dissolution et de traitement en milieu acide.
- 2) L'évaluation des performances des procédés de précipitation sélective du Sb puis du Te en adaptant les conditions de Eh qui soient applicables aux faibles concentrations en Sb et en Te retrouvées dans les lixiviats alcalino-sulfureux issus de la LAS appliquée à des concentrés de sulfures de cuivre, en tenant compte des caractéristiques du lixiviat (pH très élevé ($\text{pH} > 13$), milieu fortement réducteur ($\text{Eh} < -500 \text{ mV}$), faibles concentrations).

- 3) L'étude de l'influence des paramètres opératoires (pH, Eh, quantité des réactifs) sur la précipitation sélective du Sb par oxydation et du Te par réduction, afin d'établir un lien entre ces paramètres et les rendements de récupération.

CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les lixiviats alcalino-sulfureux ciblés dans le cadre de cette étude sont issus d'un procédé de LAS appliqué à différents mélanges de concentrés de sulfures de Cu. Afin d'étudier de manière systématique la récupération sélective des éléments d'intérêt (i.e., Sb, Te) présents dans les lixiviats alcalino-sulfureux, une approche expérimentale a été mise en place telle que décrite à la **Figure 3-1**. Après une caractérisation chimique des différents lixiviats alcalino-sulfureux, des essais de traitabilité ont été réalisés sur des lixiviats synthétiques ayant des teneurs en Sb et en Te similaires aux lixiviats réels mais de composition simplifiée. L'effet des conditions opératoires (i.e., nature de l'agent oxydant – H_2O_2 , air, O_2 , température, temps) sur les performances de récupération du Sb par oxydation et précipitation sous forme de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ a été évalué à l'aide d'une approche paramétrique. En ce qui concerne la récupération sélective du Te sous forme élémentaire, la cinétique de réduction/précipitation du Te en présence de Na_2S et Na_2SO_3 a été évaluée. Par la suite, les conditions opératoires identifiées comme les plus performantes à partir des études paramétriques effectuées sur des lixiviats synthétiques ont été testées sur des lixiviats réels (LAS11 riche en Te et en Bi et LAS14 riche en Sb et en As) afin d'évaluer la robustesse de la filière de récupération sélective du Sb et du Te développée ainsi que l'effet de certaines impuretés (i.e., Bi, As) sur l'efficacité de précipitation et la pureté des précipités de Sb et de Te formés.

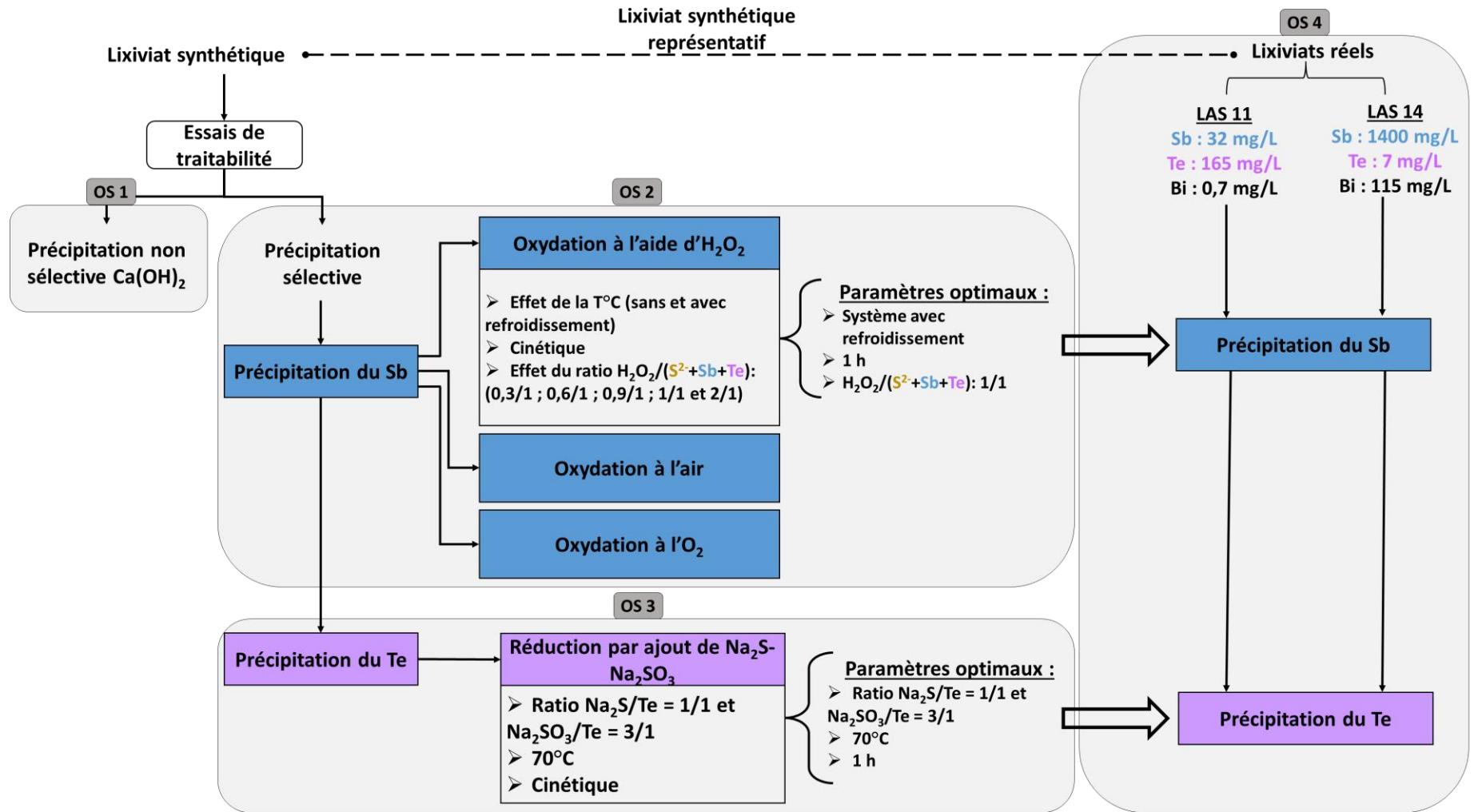


Figure 3-1 : Schéma résumant la méthodologie expérimentale appliquée au cours de ce projet de maîtrise

3.1 Caractérisation des mélanges de concentrés et lixiviats à l'étude

3.1.1 Caractérisation des mélanges de concentrés de sulfures de cuivre

Dans le cadre de cette étude, trois mélanges de concentrés de sulfures de cuivre représentatifs des matériaux qui alimentent actuellement les fonderies de cuivre ont été utilisés comme matériaux de départ pour les essais de LAS. Une caractérisation physico-chimique (i.e., distribution de taille de particules à l'aide d'un granulomètre laser HORIBA LA-9500, composition chimique par ICP-OES (Agilent 5800)) et minéralogique (i.e., identification des minéraux par DRX (diffractomètre Bruker D8 Advance) et des minéraux porteurs de Sb et de Te par MEB (microscopie Hitachi TM400)) des mélanges de concentrés de sulfures de Cu a été réalisée et les principaux résultats sont présentés ci-dessous en [Annexe A](#). Les informations détaillées concernant les appareils utilisés sont présentées à la ([section 3.5](#)). Les résultats montrent que les mélanges de concentrés de sulfures de Cu (CSC 1, CSC 2 et CSC 3) sont relativement fins avec des valeurs de D_{80} de 25 μm et 30 μm , respectivement. La caractérisation chimique indique que les mélanges de concentrés sont principalement composés de Cu (18,2-23,8%), de Fe (13,8-24,6 %) - et de S (24,2-25,9%), ce qui est cohérent avec la composition typique de concentrés de sulfures de Cu alimentant des fonderies ([Tableau 3-1](#)). Des éléments mineurs tels que l'or (Au), l'antimoine (Sb), l'arsenic (As), le bismuth (Bi) et le tellure (Te) ont également été détectés à des concentrations de l'ordre de quelques centaines de ppm. Par exemple, le lixiviat alcalinosulfureux- issu du pré-traitement du CSC 3 contient des teneurs élevées en éléments d'intérêt, notamment l'As (383 ppm) et le Sb (1 400 ppm). Selon la caractérisation minéralogique des mélanges de concentrés de sulfures de Cu étudiés dans le cadre de la maîtrise de Kelly Marisol Gamboa, les principaux minéraux identifiés dans les différents mélanges sont la chalcoppyrite (CuFeS_2 53-57%), la pyrite (FeS_2 7,0-8,4%) et le quartz (SiO_2 2,6-4,3%). Des phases mineures, telles que la sphalérite (ZnS 2,3-5,9%) et la galène (PbS 1,4-2,5%), ont également été identifiées. La caractérisation automatisée par le TIMA a permis d'identifier certains minéraux porteurs d'As tels que l'arsénopyrite (FeAsS), l'énargite (Cu_3AsS_4) et la tennantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), de Sb tels que la tétraédrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) et de Te tels que l'hessite (Ag_2Te) et la calavérite (AuTe_2).

Tableau 3-1 : Composition chimique des concentrés de sulfures de Cu utilisés pour produire les effluents réels

Élément	CSC 1	CSC 2	CSC 3	Concentré de sulfures de Cu typique*
Cu (%)	18,2 ± 0,5	19,7 ± 0,5	23,8	20 – 30
Fe (%)	20,9 ± 1,1	24,6 ± 0,7	13,8	20 – 35
S (%)	24,2 ± 1,8	24,5 ± 0,9	25,9	25 – 30
As (ppm)	168 ± 11	209 ± 30	20 300	100 – 5000
Bi (ppm)	<500	1321 ± 99	1 500	50 – 2000
Sb (ppm)	132 ± 25	87,3 ± 23,1	62 700	50 – 1000
Se (ppm)	92,1 ± 10,4	98,4 ± 10,9	-	50 – 300
Te (ppm)	296 ± 26,6	608 ± 51	208	50 – 500

* (Broadhurst et al., 2007) Caractérisation des lixiviats issus de la LAS de mélanges de Cu

Tel que mentionné précédemment, les différents mélanges de concentrés de sulfures de Cu ont été soumis au procédé de LAS. Le **Tableau 3-2** rassemble les résultats de plusieurs essais de LAS réalisés dans le cadre du mémoire d'une autre étudiante liée au projet, pour évaluer l'effet des paramètres opératoires (i.e., concentration de NaOH et de Na₂S, température, temps de lixiviation, ratio liquide/ solide) sur la solubilisation des éléments d'intérêt présents dans le CSC 1 (essais LAS 1 à LAS 11) ainsi que les lixiviats issus des essais réalisés sur le CSC 2 (LAS 12 et LAS 13) et le CSC 3 (LAS 14) avec les conditions opératoires les plus performantes.

Les teneurs en éléments d'intérêt (i.e., As, Te, Sb, Bi) mesurées dans les lixiviats alcalino-sulfureux sont très variables d'une condition à l'autre et d'un mélange de concentré à l'autre, indiquant que plusieurs conditions opératoires, ainsi que la composition minéralogique des mélanges, influencent les performances de solubilisation. En effet, leurs concentrations varient de quelques unités à des centaines de mg/L (de 2 à 94 mg/L pour l'As, de 5 à 432 mg/L pour le Sb et de 1 à 148 mg/L pour le Te), ce qui peut influencer fortement les performances des procédés de récupération sélective, notamment par précipitation.

3.2 Préparation du lixiviat synthétique représentatif des lixiviats réels

Des lixiviats synthétiques représentatifs des lixiviats réels issus de la LAS de plusieurs mélanges de concentrés de Cu (**Tableau 3-2**) ont été préparés avant chaque série d'essais en vue des essais d'optimisation des paramètres opératoires de procédés de traitement visant la récupération sélective du Sb et du Te. Au regard des résultats présentés au **Tableau 3-2**, les teneurs ciblées en As, en Sb et en Te sont de 93, 400 et 300 mg/L, respectivement, correspondant aux concentrations maximales en As et en Sb mesurées pour les mélanges CSC 1 et 2, tandis qu'une concentration en Te plus élevée a été volontairement choisie afin de simuler une accumulation potentielle du Te en solution résultant de plusieurs cycles dans un scénario de recirculation du lixiviat de la LAS, permettant ainsi de augmenter sa concentration dans le lixiviat synthétique.

Tableau 3-2 : Récapitulatif des conditions opératoires et des performances de la LAS ainsi que la composition chimique des lixiviats

		Conditions de lixiviation					Concentration en éléments dans le lixiviât (mg/L)							
Concentré	Lixiviât	NaOH (g/L)	Na ₂ S (g/L)	Température (°C)	Temps de lixiviation (h)	Ratio L/S	As	Au	Bi	Cu	Na	S	Sb	Te
CSC 1	LAS 1	75	60	80	6	5	4	10	66	<LD***	67 400	24 200	12	56
	LAS 2	100	90	80	6	5	2	7	23	<LD***	61 000	27 900	5	21
	LAS 3	75	90	80	6	5	7	<LD*	<LD**	3	89 200	31 100	10	1
	LAS 4	75	90	80	6	5	8	<LD*	<LD**	31	88 700	31 400	14	14
	LAS 5	25	60	80	6	5	4	4	48	<LD***	42 100	22 400	10	52
	LAS 6	75	60	80	3	5	15	31	46	<LD***	59 200	18 800	17	81
	LAS 7	100	55	80	3	5	6	12	31	<LD***	63 100	19 200	9	55
	LAS 8	75	60	80	6	5	9	36	154	1	90 000	40 900	22	116
	LAS 9	100	55	80	3	5	94	<LD*	<LD**	13	72 900	20 500	304	6
	LAS 10	100	55	80	3	5	39	2	<LD**	1	61 700	18 000	432	2
	LAS 11	75	60	80	6	5	10	30	150	<LD***	79 700	40 100	25	148
CSC 2	LAS 12	75	60	80	6	5	5	14	63	<LD***	50 000	24 500	13	78
	LAS 13	75	60	80	6	5	51	<LD*	<LD**	<LD***	66 000	26 000	13	80
CSC 3	LAS 14	75	60	80	6	5	383	<LD*	0,7	7	66 700	23 100	1400	7

* :0,5 mg/L; **: 20 mg/L; *** : 0,5 mg/L

La solution de lixiviation a été préparée à l'aide d'hydroxyde de sodium (NaOH , 60 g/L, réactif de grade ACS, VWR Chemicals) et de sulfure de sodium hydraté ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), dissous successivement dans de l'eau déionisée afin de représenter les conditions du lixiviat alcalino-sulfureux. La quantité de sulfure de sodium à ajouter a été calculée afin que la concentration soit équivalente à 75 g/L de Na_2S . La solution a été chauffée à 80 °C à l'aide d'une plaque chauffante avec agitation magnétique jusqu'à dissolution des réactifs. Par la suite, des quantités adéquates des éléments d'intérêt (i.e., As, Sb, Te) ont été introduites en utilisant du trioxyde d'arsenic (As_2O_3 , > 99%, Laboratoires MAT), du trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3 , > 99%, Sigma-Aldrich) et du dioxyde de tellure (TeO_2 , 99,999%, 5N+) (Figure 3-2).

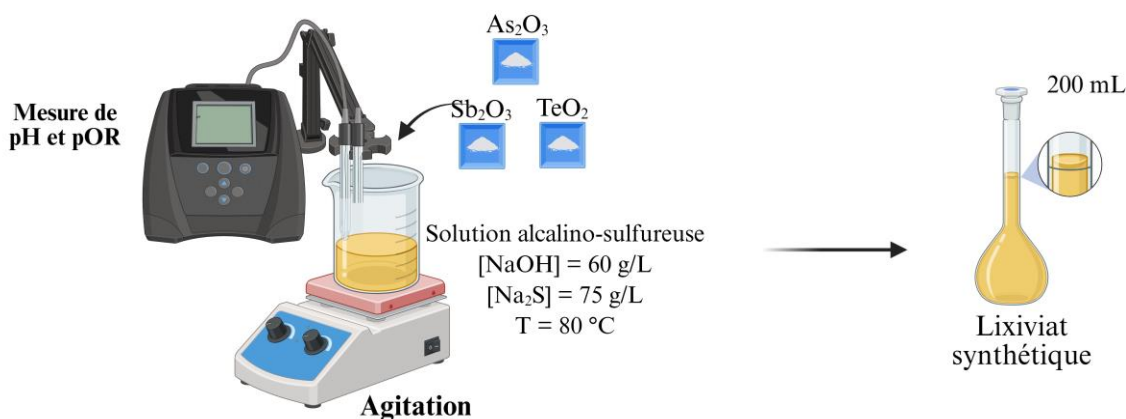


Figure 3-2 : Montage expérimental de la synthèse du lixiviat synthétique

Comme illustré à la Figure 3-2, le pH et le potentiel d'oxydoréduction (pOR) des lixiviats alcalino-sulfureux ont été mesurés à l'aide d'un appareil combiné (HANNA Instruments). Le pOR a été mesuré à l'aide d'une électrode de référence saturée en KCl , ce qui implique une conversion des valeurs pOR en potentiel Eh en ajoutant une valeur de +205 mV. Un échantillon de lixiviat a été collecté, acidifié selon la méthode décrite à la Section 3.4.3 et analysé par ICP-OES afin de déterminer les teneurs réelles en As, en Sb et en Te.

3.3 Méthodes de précipitation simultanée ou sélective des éléments d'intérêt

Différentes méthodes de traitement des lixiviats alcalino-sulfureux ont été explorées afin de précipiter les éléments d'intérêts (i.e., Sb, Te) présents. La première approche a consisté en une précipitation non sélective des impuretés solubilisées (i.e., As, Sb, Te) par ajout d'hydroxyde de

calcium (Ca(OH)_2 , $\geq 95\%$, Sigma-Aldrich) sans changement de conditions de pH et de pOR afin de permettre la recirculation du lixiviat alcalino-sulfureux tel quel dans le procédé de LAS. Par la suite, des essais de traitement des lixiviats alcalins par modification des conditions de pH et/ou de pOR ont été réalisés pour récupérer sélectivement le Sb puis le Te. Il est attendu que dans le cas d'une application de cette seconde approche à l'échelle industrielle, elle serait utilisée sur une saignée du lixiviat alcalino-sulfureux pour permettre une recirculation du lixiviat et ainsi limiter les coûts d'opération (i.e., coûts des réactifs de lixiviation, NaOH et Na_2S). Afin de récupérer de manière sélective le Sb par précipitation sous forme de NaSb(OH)_6 à $\text{pH} > 13$, différents agents oxydants ont été testés, à savoir le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'air et l'oxygène (O_2) pour augmenter les conditions de pOR à des valeurs autour de 10 mV. L'injection d'air ou d'oxygène pur dans la solution de lixiviation présente un avantage économique comparé à l'ajout de peroxyde d'hydrogène, même si l'utilisation de ce dernier est davantage répertoriée dans la littérature (Dreisinger, 2006; Yang et al., 2002). Une étape subséquente de réduction du Te a été explorée afin de récupérer cet élément d'intérêt par précipitation sous sa forme élémentaire. Pour ce faire, du sulfure de sodium ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) et de sulfite de sodium (Na_2SO_3 , Grade ACS, Anachemia) ont été ajoutés successivement au lixiviat dans une approche similaire à celle proposée par Xu et al. (2020;) et Xu et al. (2020b).

3.3.1 Précipitation de l'As et du Sb à l'aide de Ca(OH)_2

La précipitation simultanée de l'As et du Sb en présence de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich) a été réalisée sur un volume de lixiviat synthétique de 1 L introduit dans un bécher de 2 L (Figure 3-5). La masse de Ca(OH)_2 à ajouter a été calculée selon les différents ratios molaires Ca/éléments en solution avec des ratios Ca/(Sb+Te+As) de 2/1 et 6/1, afin d'assurer un excès suffisant de Ca pour favoriser la précipitation, notamment de l'As, pour lequel il est généralement rapporté qu'un excès minimal de 2 (à un pH acide ou proche de la neutralité) est requis pour atteindre des rendements de précipitation élevés (Zhu et al., 2006). Afin de favoriser la dispersion de l'hydroxyde de calcium et sa réactivité, un essai a aussi été réalisé avec l'application d'ultrasons à l'aide d'une sonde comme illustré dans la Figure 3-5. Des cycles d'ultrasonication de 30 secondes à une amplitude de 50% ont été appliqués à des intervalles réguliers de 15 minutes tout au long de la réaction.

La précipitation simultanée des éléments d'intérêt a été effectuée sous agitation constante à 300 tr/min pendant 1 heure à température ambiante. Le pH et le pOR ont été mesurés avant et après la réaction de précipitation. Après 1 heure de réaction, une filtration a été effectuée dans un entonnoir Büchner, sur un papier filtre en nylon (taille de pores de 0,45 μm). Un échantillon du filtrat a été prélevé pour analyse par ICP-OES selon l'approche décrite à la [Section 3.5](#).

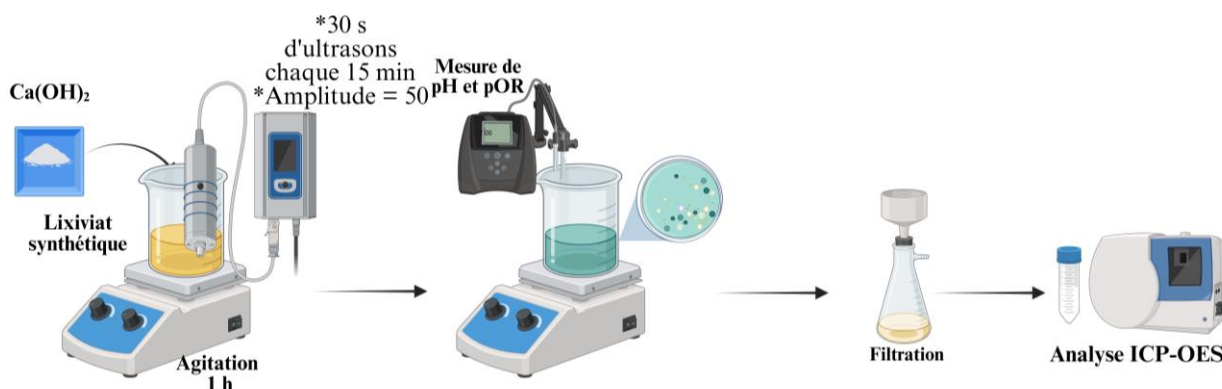


Figure 3-3 : Montage expérimental de la précipitation à l'aide de Ca(OH)_2 sans et avec ultrasons

3.3.2 Précipitation sélective du Sb sous forme de NaSb(OH)_6 par oxydation

Les essais exploratoires d'oxydation du lixiviat alcalino-sulfureux ont été effectués sur les lixiviats synthétiques afin d'explorer l'efficacité de cette méthode en présence de différents agents oxydants (i.e., H_2O_2 , air, O_2). Les conditions ont ensuite été appliquées à des lixiviats réels issus de la lixiviation alcalino-sulfureuse appliquée à des mélanges de concentrés de sulfures de cuivre.

3.3.2.1 Oxydation du Sb en présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2

L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 a été réalisée dans un bécher à double paroi de 500 mL contenant 200 mL de lixiviat alcalino-sulfureux ([Figure 3-6](#)). Le peroxyde d'hydrogène (30 % p/p, Reagents) a été ajouté progressivement à un débit de ~ 2 mL/min à l'aide d'une burette graduée, sous agitation constante à 300 tr/min. Le suivi du pH et du pOR a été assuré à l'aide d'un appareil combiné (HANNA Instruments). La température a été suivie tout au long de l'essai à l'aide d'un thermomètre. À la fin de l'essai, la solution a été filtrée sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'un filtre en nylon (taille des pores : 0,45 μm). Le filtrat obtenu a été analysé par ICP-OES selon l'approche décrite à la [Section 3.5](#). Différentes séries d'essais d'oxydation du Sb

en présence de H_2O_2 ont été réalisés afin d'évaluer l'effet des paramètres opératoires (i.e., température, temps de réaction, ratio $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$) sur sa précipitation sélective sous forme de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ ainsi que sur la récupération subséquente du Te sous sa forme élémentaire. Les conditions les plus favorables ont été définies en se basant sur les performances de récupération sélective du Sb et du Te et non seulement du Sb. Les conditions expérimentales, les paramètres variables et les paramètres maintenus constants pour chaque série d'essais sont synthétisés dans le **Tableau 3-3**.

Lors de la première série d'essais, l'effet de la température sur les performances d'oxydation du Sb et de sa précipitation sous forme de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ a été évalué en réalisant des essais avec et sans contrôle de la température lors de l'ajout de H_2O_2 (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$) (choisi car il semblait être le plus optimal d'après les rendements de précipitation) qui entraîne un dégagement de chaleur en raison des réactions d'oxydation exothermiques. Lors des essais réalisés avec contrôle de la température, de l'eau froide provenant d'un bain de glace a été circulée dans la double paroi du bécher dans lequel se trouve le lixiviat synthétique à traiter à l'aide d'une pompe péristaltique afin de limiter l'augmentation de la température liée au caractère exothermique des réactions d'oxydation des espèces oxydables présentes dans la solution alcalino-sulfureuse.

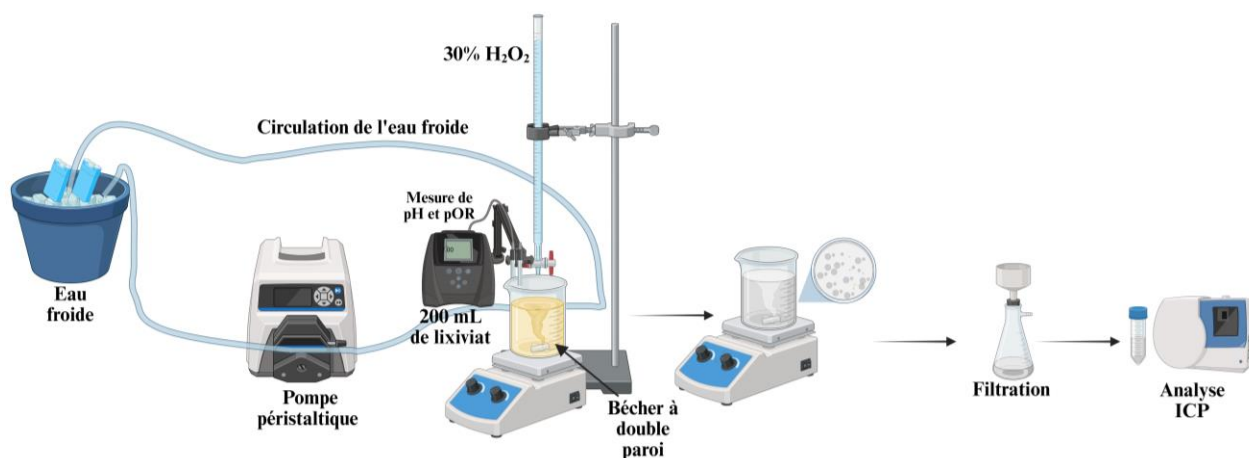


Figure 3-4 : Montage expérimental de l'oxydation à l'aide du peroxyde d'hydrogène

Tableau 3-3 : Récapitulatif des différentes séries d'essais pour l'oxydation du Sb en présence d'H₂O₂

Série d'essais	Objectif	Paramètre variable	Paramètres fixes	Mesures
1. Effet de la température	Évaluer l'influence de la température sur l'oxydation / précipitation du Sb	Température • Sans contrôle • Avec contrôle par système de refroidissement	- Temps de réaction : 1 h - Ratio molaire : $H_2O_2/(S^2+Sb+Te) = 1/1$	- Température mesurée après chaque ajout de 5 mL de H₂O₂ - pH et potentiel rédox (pOR) avant et après ajout d'H₂O₂ - Prélèvement après ajout d'H₂O₂ pour ICP-OES
2. Cinétique d'oxydation/précipitation	Étudier la cinétique de l'oxydation / précipitation du Sb	Temps de réaction : 0 à 3 h	- Température contrôlée par système de refroidissement - Ratio molaire : $H_2O_2/(S^2+Sb+Te) = 1/1$	- pH et potentiel rédox (pOR) avant et après ajout d'H₂O₂ - Prélèvements chaque 30 min. pour ICP-OES
3. Effet du ratio molaire $H_2O_2/(S^{2-}+Sb+Te)$	Évaluer l'impact de la quantité de H ₂ O ₂ sur l'oxydation / précipitation du Sb	Ratio molaire : $H_2O_2/(S^2+Sb+Te) = 0,3/1 ; 0,6/1 ; 0,9/1 ; 1/1$ et 2/1	- Température contrôlée par système de refroidissement - Temps de réaction : 1 h	- pH et potentiel rédox (pOR) avant et après ajout d'H₂O₂ - Prélèvement après ajout d'H₂O₂ pour ICP-OES

La cinétique de l'oxydation/précipitation du Sb a été évaluée lors d'une deuxième série d'essais réalisé en contrôlant la température de la réaction lors de l'ajout de H_2O_2 et à un ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ de 1/1. Des échantillons de lixiviat ont été prélevés après différents intervalles de temps et analysés par ICP-OES afin de déterminer l'efficacité de récupération de cet élément en fonction du temps. L'ajout d' H_2O_2 , pour l'ensemble des séries d'essais réalisées avec le peroxyde d'hydrogène et a été effectué de manière progressive à l'aide d'une burette, avec un débit moyen d'environ 2 mL/min. En raison de cette méthode d'ajout manuelle, le maintien d'un débit strictement constant demeure difficile ce qui peut entraîner une légère variabilité dans les conditions d'oxydation et ainsi influencer la reproductibilité des résultats.

Lors d'une troisième série d'essais, l'effet du ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ (0,3/1 ; 0,6/1 ; 0,9/1 ; 1/1 et 2/1) sur les performances de précipitation sélective du Sb (et par la suite du Te lors d'une étape subséquente de réduction) a été évalué. Il est à noter que lors de cette série d'essais, la température de la solution a été contrôlée par circulation d'eau froide dans la double paroi du bécher et que la durée de l'essai a été fixée à 60 minutes.

3.3.2.2 Oxydation du Sb en présence d'air ou d'oxygène pur

Des essais additionnels ont été réalisés afin d'évaluer la possibilité de remplacer le peroxyde d'hydrogène qui est un oxydant coûteux par l' O_2 présent dans l'air ou par de l' O_2 pur. Dans le cas de l'oxydation à l'air, les essais ont été effectués sur 200 mL de lixiviat alcalino-sulfureux dans un erlenmeyer d'une capacité de 500 mL (Figure 3-5a), tandis que dans le cas de l'oxydation à l' O_2 , les essais ont été réalisés sur 1 L de lixiviat alcalino-sulfureux introduit dans un bécher en verre borosilicaté à double paroi de 3 L (Figure 3-5b), ce volume ayant été retenu afin d'assurer une agitation adéquate et une bonne diffusion de l' O_2 dans la solution en raison de la configuration expérimentale avec la cellule Denver. La solution a été agitée à 300 tr/min pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique pour l'oxydation à l'air, ce temps étant basé sur l'étude de Yang et al. (2002) où une précipitation significative du Sb est observée après environ 10 heures, et à 300 tr/min pendant 180 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique pour l'oxydation à l' O_2 . L'air a été injecté dans la solution à un débit de 6 L/min, tandis que l' O_2 a été injecté à un débit de 1 L/min à travers le bras d'alimentation d'une cellule Denver. Le pH et le pOR ont été mesurés toutes les heures pendant la réaction à l'aide d'un appareil combiné (HANNA Instruments), tandis que la température a été mesurée tout au long des essais. À la fin de l'essai, la solution a été filtrée

sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'un filtre en nylon (taille des pores = 0,45 μm) avant analyse par ICP-OES du lixiviat pour déterminer l'efficacité de précipitation sélective du Sb.

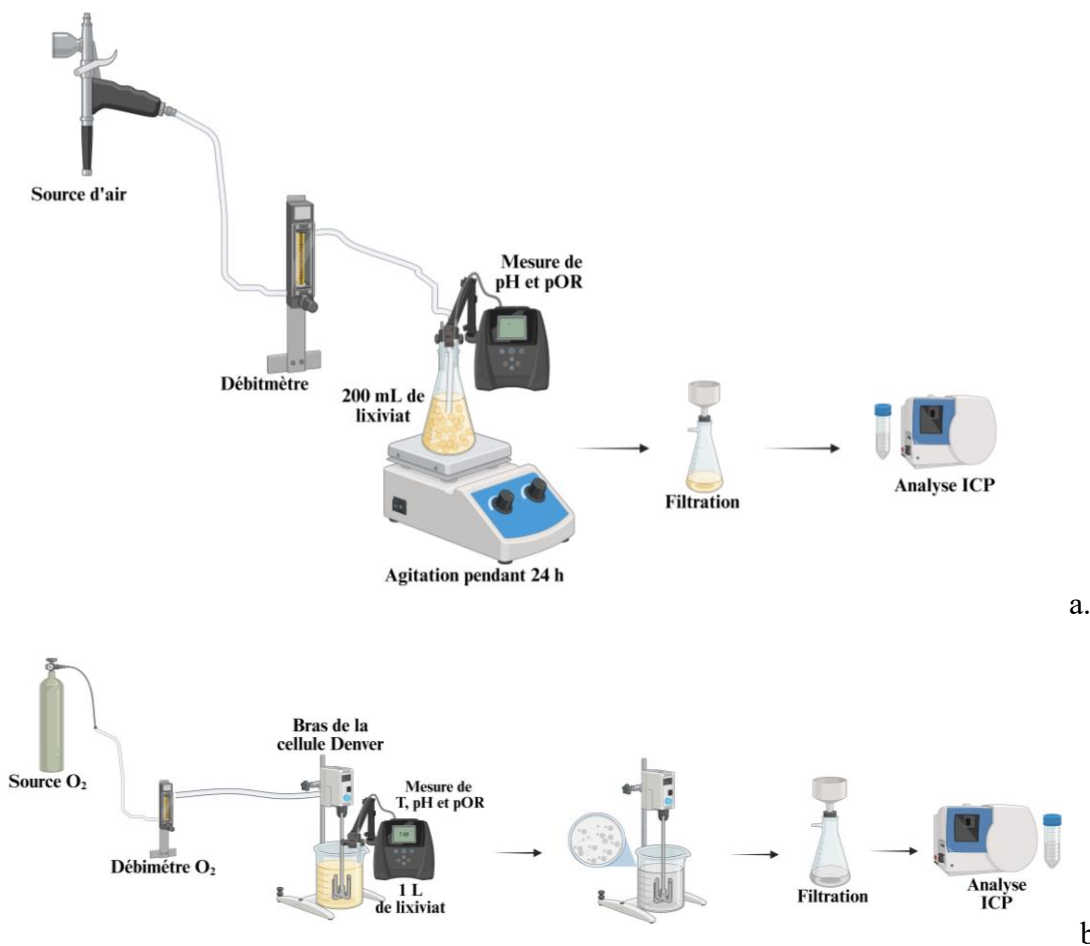


Figure 3-5 : Montage expérimental de l'oxydation à l'air (a) et à l'O₂ (b)

3.3.3 Réduction du Te et précipitation sous sa forme élémentaire à l'aide de Na₂S-Na₂SO₃

Lors de la première série d'essais, la cinétique de la réduction du Te a été étudiée à partir d'une solution préalablement oxydée au peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) avec un ratio molaire H₂O₂/(S²⁺+Sb+Te) = 1/1 ([Tableau 3-4](#)). Les essais ont été réalisés dans un bécher à double paroi de 500 mL contenant 200 mL de solution oxydée, selon le montage expérimental présenté à la [Figure 3-6](#), avec une température maintenue à 70°C par circulation d'eau provenant d'un bain chaud à l'aide d'une pompe péristaltique. La réduction a été effectuée par l'ajout successif de

sulfure de sodium ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), puis de sulfite de sodium (Na_2SO_3 , Anachemia, grade A.C.S.), respectivement en excès molaire de 1 et 3 par rapport à la concentration de Te en solution selon les Équations 2-21 et 2-22 (Section 2.5.2). La réaction a été conduite sous agitation constante pendant 1 h, avec des prélèvements effectués toutes les 10 minutes afin de suivre l'évolution des concentrations en solution, du pH et du pOR. À la fin de l'essai, la solution a été filtrée sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'un filtre en nylon (taille de pores : $0,45 \mu\text{m}$). Le filtrat obtenu a ensuite été analysé par ICP-OES, alors que le solide a été analysé au MEB et en DRX (section 3.5.3).

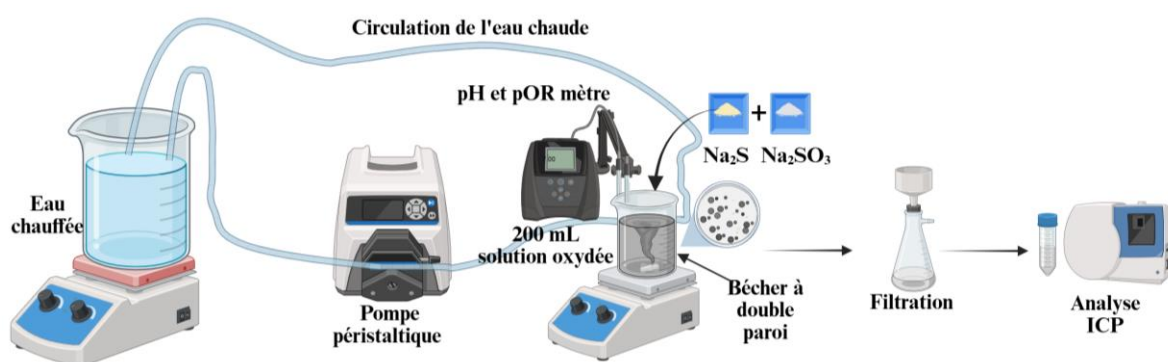


Figure 3-6 : Montage expérimental de la réduction du Te à l'aide de Na_2S - Na_2SO_3

La seconde série d'essais visait à évaluer l'influence de la quantité d' H_2O_2 ajoutée lors de l'étape de l'oxydation sur l'efficacité de la réduction du Te (Tableau 3-4). Pour cela, des solutions oxydées issues de différents ratios molaires $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te})$ de 0,3/1 ; 0,6/1 ; 0,9/1 ; 1/1 et 2/1) ont été soumises à une étape de réduction dans des conditions opératoires identiques ($T = 70^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$), en ajoutant successivement le Na_2S et le Na_2SO_3 (excès molaire respectifs de 1 et 3). À la fin de chaque essai, la solution a été filtrée sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'un filtre en nylon (taille de pores : $0,45 \mu\text{m}$). Le filtrat obtenu a ensuite été analysé par ICP-OES, et le solide au MEB-EDS.

Tableau 3-4 : Récapitulatif des différentes séries d'essais pour la réduction du Te et précipitation sous forme élémentaire

Série d'essais	Objectif	Paramètre variable	Paramètres fixes	Mesures
1. Cinétique de la réduction	Étudier la cinétique de réduction et de précipitation du Te après oxydation	- Temps de réaction : 0 à 1 h	- Quantité de Na ₂ S : excès molaire = 1 - Quantité de Na ₂ SO ₃ : excès molaire = 3 - Ratio molaire : $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$ -Température : 70 °C	- pH et pOR avant et après ajout de Na ₂ S + Na ₂ SO ₃ - Prélèvements chaque 10 min pour ICP-OES
2. Effet de la quantité de H₂O₂ (lors de précipitation de Sb) sur la précipitation du Te	Évaluer l'influence de la quantité d'oxydant sur l'efficacité de la réduction du Te	- Solution oxydée issue de différents ratios molaires : $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 0,3/1$; 0,6/1 ; 0,9/1 ; 1/1 ; 2/1	- Quantité de Na ₂ S : excès molaire = 1 - Quantité de Na ₂ SO ₃ : excès molaire = 3 -Température : 70°C - Temps de réaction : 1 h	- pH et potentiel rédox pOR avant et après ajout de H ₂ O ₂ - Prélèvements après ajout de H ₂ O ₂ pour ICP-OES

3.4 Application des paramètres optimaux au lixiviat réel

3.4.1 Effet du vieillissement du lixiviat réel sur la précipitation

Une série d'essais a été réalisée afin d'évaluer l'effet du vieillissement du lixiviat réel sur l'efficacité de la précipitation du Sb et du Te par oxydation au H_2O_2 . Pour ce faire, 1,2 L de lixiviat réel ont été préparés à partir de la LAS de CSC 3, en utilisant les conditions optimales de lixiviation déterminées précédemment, soit une solution de lixiviation composée de 60 g/L de NaOH et de 70 g/L de Na_2S , un ratio L/S de 5/1 à une température de 80°C pendant 6 h. À l'issue de la lixiviation, la pulpe obtenue a été filtrée sous vide à l'aide d'un filtre en nylon (taille des pores de 0,45 μm) afin de séparer la phase solide du lixiviat. Le filtrat a ensuite été divisé en six portions de 200 mL, chacune transférée dans un contenant en plastique hermétiquement fermé, puis conservée à une température d'environ 5°C afin de limiter les échanges avec l'atmosphère pour les essais de vieillissement.

Des essais de précipitation par oxydation ont été réalisés après différents temps de vieillissement du lixiviat, soit après 1 jour, 1 semaine, 2 semaines, 3 semaines et 4 semaines (ces intervalles ont été choisis afin de couvrir une échelle de temps représentative du court au moyen terme), afin d'évaluer l'évolution des paramètres physico-chimiques du lixiviat au cours du temps et des concentrations, ainsi que leur influence sur l'efficacité du procédé. Les essais de précipitation ont été effectués en utilisant les conditions identifiées lors des essais réalisés sur le lixiviat synthétique, soit : i) un rapport molaire $H_2O_2/(S^{2-}+Sb+Te)$ de 1/1, ii) contrôle de la température par ajout du système de refroidissement à l'eau, iii) un temps de réaction de 1 h. Les essais ont été réalisés en utilisant le même montage expérimental que celui présenté à la [Figure 3-4](#). Avant chaque essai d'oxydation, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (pOR) ainsi que les concentrations des éléments dissous ont été mesurés afin de suivre l'évolution de ces paramètres en fonction du temps de vieillissement du lixiviat.

3.4.2 Effet de la composition du lixiviat réel

Un essai complémentaire a été réalisé afin d'évaluer l'effet de la composition du lixiviat réel sur l'efficacité du procédé de récupération du Sb et du Te. Pour ce faire, un essai d'oxydation a été effectué sur un lixiviat réel issu de la LAS du CSC 1, dans le but de comparer les résultats avec ceux obtenus pour le lixiviat réel issu du CSC 3. Ce lixiviat a préalablement été caractérisé par

ICP-OES, et sa composition est présentée au [Tableau 3-2](#) sous la référence LAS11 (lixiviat issu de CSC1). L'essai d'oxydation a été réalisé en utilisant les conditions optimales déterminées lors des essais effectués sur le lixiviat synthétique, soit : i) un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ de 1/1, ii) contrôle de la température avec le système de refroidissement et iii) un temps de réaction de 1 h. Cet essai a été effectué en utilisant le même montage expérimental que celui présenté à la [Figure 3-4](#). Avant et après l'étape d'oxydation, le pH, le pOR ainsi que les concentrations des éléments dissous ont été mesurés afin de suivre l'évolution de ces paramètres.

La solution oxydée obtenue a ensuite été soumise à l'étape de réduction afin de précipiter le Te restant en solution. Cette étape a été réalisée dans des conditions précédemment établies pour cette étape, soit à une température de 70°C pendant 1 h, en ajoutant successivement du sulfure de sodium (Na_2S) et du sulfite de sodium (Na_2SO_3) en excès molaires respectifs de 1/1 et 3/1 par rapport à la concentration de Te en solution. Les essais de réduction ont été réalisés en utilisant le montage expérimental présenté à la [Figure 3-6](#).

3.5 Méthodes d'analyse

Cette section présente les différentes méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation des mélanges de concentrés de sulfures de cuivre ainsi que des échantillons liquides (i.e., lixiviat alcalino-sulfureux synthétique ou réel, avant ou après traitement) et des solides (i.e., précipités) issus des essais de précipitation sélective du Sb et du Te.

3.5.1 Analyses des mélanges de concentrés de sulfures de cuivre

- **Analyse granulométrique**

L'analyse granulométrique des mélanges de concentrés de cuivre a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser HORIBA LA-9500 équipé d'un laser de 5 mV. Cet instrument utilise la diffraction laser comme principe pour déterminer la taille des particules contenues dans une pulpe et ainsi établir leur distribution granulométrique. L'appareil est capable de mesurer les particules dans une plage allant de 0,01 μm à 5 mm. La technique repose sur la diffraction d'un faisceau laser par les particules. Il est à noter que les grosses particules diffusent la lumière à de faibles angles par rapport à l'axe du faisceau alors que les particules fines diffusent à des angles plus élevés. L'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle est enregistrée puis calculée à l'aide de la théorie de Mie afin de déterminer la distribution de la taille des particules.

- **Analyse minéralogique par diffraction des rayons X**

L'analyse minéralogique des mélanges de concentrés de cuivre a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'une cathode de cuivre. Les paramètres d'acquisition utilisés sont les suivants : 40 kV, 40 mA, radiation $\text{CuK}\alpha$ entre 4 et 70° avec un pas d'analyse de $0,04^\circ$. Cette technique, permettant de déterminer de manière semi-quantitative la composition minéralogique d'un échantillon solide. Elle repose sur la diffraction d'un faisceau de rayons X par les plans atomiques des minéraux cristallins qui constituent l'échantillon solide. Les pics de diffraction obtenus permettent d'identifier les phases minérales présentes dans l'échantillon à l'aide d'une base de données.

3.5.2 Analyse chimique des échantillons liquides

Le pH et le pOR des lixiviats alcalino-sulfureux ont été mesurés avant et après chaque réaction de précipitation, à l'aide d'un appareil combiné (HANNA Instruments). Une calibration journalière des sondes pH et ORP a été réalisée afin d'assurer la fiabilité des mesures. La sonde pH a été calibrée à l'aide de solutions tampons standards de pH 4, 7 et 10, tandis que la sonde pOR a été vérifiée à l'aide d'une solution standard de 250 mV à 25°C .

La **Figure 3-7** illustre la procédure de dilution appliquée aux échantillons liquides (i.e., lixiviat alcalino-sulfureux synthétique ou réel) prélevés avant et après traitement, en vue de leur analyse par ICP-OES. Cette méthode a été développée pour prévenir la formation d'un précipité jaunâtre, observé lors de l'acidification directe de la matrice alcalino-sulfureuse avec 2 % de HNO_3 . La dilution est effectuée dans un tube de 50 mL selon l'ordre suivant : i) ajout de 2,5 mL d'eau déionisée, ii) 0,5 mL d'échantillon, iii) 0,5 mL de H_2O_2 (30%), iv) 2,5 mL de HNO_3 (69%), puis v) 0,5 mL de HCl (37%). Le volume est ensuite complété à 50 mL avec 43,5 mL d'eau déionisée, pour une dilution d'un facteur 100.

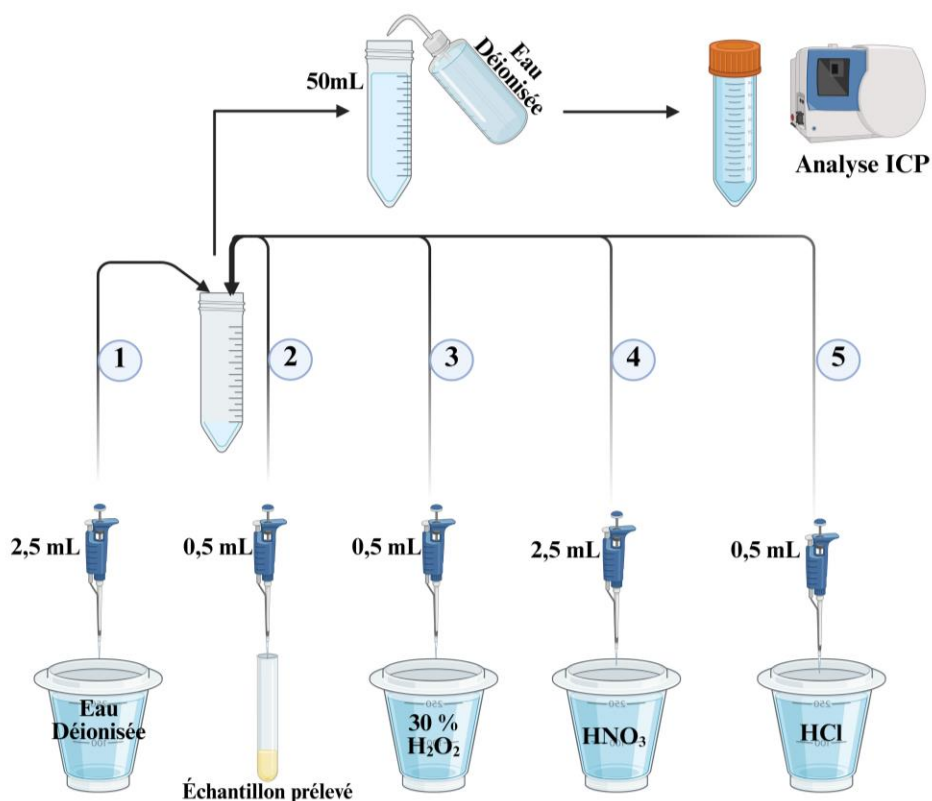


Figure 3-7 : Schéma représentant les étapes de préparation et de dilution des échantillons liquides en vue de leur analyse par ICP-OES

L'ICP-OES est une technique d'analyse chimique multi-élémentaires reposant sur l'excitation des atomes dans un plasma d'argon à température très élevée et l'émission de photons caractéristiques lors de leur retour à leur état d'équilibre. Les échantillons liquides obtenus avant et après traitement et dilués selon la méthode décrite à la [Section 3.4.2](#) sont introduits dans le nébuliseur par une pompe. Par la suite, l'échantillon est nébulisé en un nuage de très fines gouttelettes dont une partie est injectée dans le plasma où les atomes sont excités. Le retour à un état d'énergie plus faible (i.e., retour à l'état d'équilibre) s'accompagne par l'émission de photons caractéristiques, qui sont analysés par un monochromateur qui donne une gamme d'intensités en fonction des différentes longueurs d'ondes, lesquelles sont alors comparées avec une gamme d'étalons afin de déterminer la concentration de l'élément d'intérêt. Dans le cadre de cette étude, les analyses ont été réalisées à l'aide du modèle Agilent 5800 dans les laboratoires de l'URSTM-UQAT calibré à l'aide de

solutions standard certifiées à chaque série d'analyse. Des contrôles certifiés ont également été analysés à chaque série d'analyse pour certifier l'exactitude des résultats analytiques.

3.5.3 Analyse minéralogique des précipités formés lors des procédés de récupération sélective du Sb et du Te

Avant l'analyse minéralogique, les précipités ont été séchés dans une étuve à 60°C pendant 24 h puis désagglomérés avant d'être analysés directement sous forme de poudre pour les précipités de Sb. Les échantillons issus des essais de réduction du Te ont été analysés directement sur le papier filtre en raison de la faible quantité de matière formée et de son adhérence au papier filtre. Des analyses minéralogiques par DRX ont été effectuées à l'aide du diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'une source Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) en géométrie Bragg-Brentano avec rotation continue de l'échantillon afin de réduire les effets de texture. Les diffractogrammes ont été acquis dans un intervalle 2θ de 10 à 80°, avec un pas de 0,02°, sous 40 kV et 40 mA sur les précipités formés lors de la précipitation sélective du Sb puis du Te. La caractérisation morphologique et chimique des précipités obtenus après traitement a été réalisée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope Hitachi TM400 dans les laboratoires de l'URSTM-UQAT. Cette technique permet d'analyser les surfaces et de distinguer les phases minéralogiques constitutives de l'échantillon selon leur composition chimique à l'aide d'une microanalyse élémentaire par spectroscopie dispersive en énergie (EDS). Celle-ci permet d'identifier les éléments présents dans les précipités formés.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Évaluation de l'efficacité de la précipitation non sélective des éléments sur un lixiviat synthétique par ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Les essais de précipitation à la chaux ont été réalisés afin d'évaluer le potentiel de récupération non sélective des éléments d'intérêt (i.e., Sb, Te, As) présents dans le lixiviat synthétique, tout en minimisant les changements des conditions de Eh et de pH, comme le montrent les valeurs présentées aux **Tableaux 4-1** et **4-2**. Deux ratios molaires $\text{Ca}/(\text{Sb}+\text{Te}+\text{As})$ ont été testés en présence ou non d'ultrasons pour favoriser la dissolution de la chaux. Les résultats montrent une augmentation des concentrations en éléments d'intérêt dans le lixiviat après traitement pour les deux ratios molaires testés ($\text{Ca}/(\text{Sb}+\text{Te}+\text{As})$ de 2/1 et 6/1), ce qui se traduit par des rendements de précipitation nuls ou non-significatifs dans l'ensemble des conditions expérimentales évaluées. Visuellement, l'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a entraîné la formation d'un précipité de couleur vert pâle qui, après séchage, s'est transformé en un solide blanc comme le montre la **Figure 4-1**. Une légère diminution du volume de la solution a également été observée passant de 1 000 mL à 989 mL, sans dégagement de chaleur ou augmentation de température notable, que ce soit en présence ou en absence d'ultrasons. Cette légère diminution du volume de solution est potentiellement attribuée à une évaporation de l'eau favorisée par l'injection de l'air, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de concentrations en éléments d'intérêt observée.

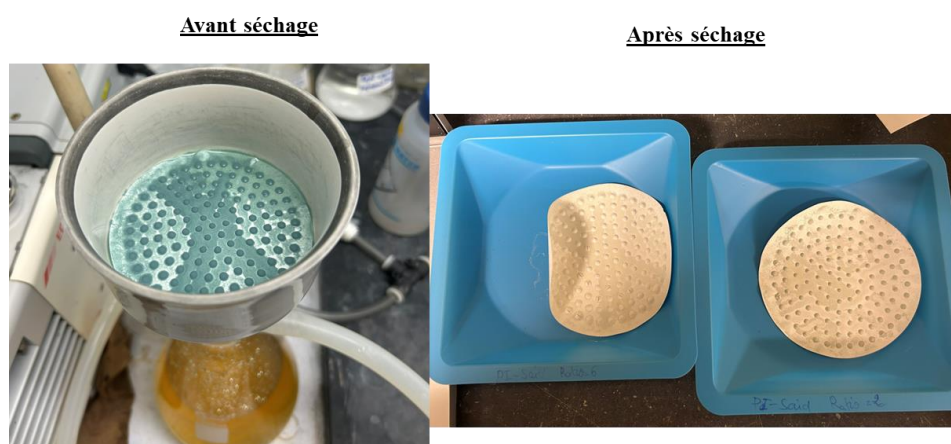


Figure 4-1 : Précipité issu de l'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à pH > 13 avant et après séchage à 60°C

Tableau 4-1 : Évolution des conditions de pH et de Eh lors de l'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour la précipitation non sélective des éléments d'intérêt présents dans le lixiviat alcalino-sulfureux synthétique

Ratio molaire $\text{Ca}/(\text{Sb}+\text{Te}+\text{As})$ 2/1		6/1		
Ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Avant	Après	Avant	Après
pH	13,88	13,74	13,88	13,67
Eh (mV)	-573	-560	-573	-572

Le fait que l'utilisation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ait pu s'avérer efficace pour la précipitation de l'As dans le cas du procédé Toowong décrit dans la [Section 2.5.4](#) peut découler de l'ajout d'une étape préalable d'oxydation, afin d'oxyder l'As(III) en As(V), permettant de le précipiter à l'instar d'autres espèces contenues dans la solution. Ainsi, la suite des travaux vise à évaluer le potentiel de la précipitation d'éléments d'intérêt après une étape d'oxydation.

Tableau 4-2 : Évolution des concentrations en éléments d'intérêt dans le lixiviat avant et après ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en fonction du ratio molaire $\text{Ca}/(\text{Sb}+\text{Te}+\text{As})$

Élément	As		Sb		Te	
Concentration (mg/L)	Initiale	Finale	Initiale	Finale	Initiale	Finale
$\text{Ca}/(\text{Sb}+\text{Te}+\text{As}) = 2/1$	18,88	20,23	69,41	74,14	24,82	24,69
$\text{Ca}/(\text{Sb}+\text{Te}+\text{As}) = 6/1$	18,88	20,54	69,41	74,80	24,82	25,51

4.2 Précipitation du Sb sous forme de NaSb(OH)_6 par oxydation

4.2.1 Évaluation de l'efficacité d'oxydation du Sb par ajout de H_2O_2 et précipitation subséquente

Différentes séries d'essais d'oxydation du Sb(III) en Sb(V) en présence de H_2O_2 ont été effectuées afin d'évaluer l'effet des paramètres opératoires (i.e., contrôle de la température lors de l'ajout de H_2O_2 , ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$) sur l'efficacité de précipitation du NaSb(OH)_6 en conditions alcalines.

La Figure 4-2 présente l'évolution de la température de la solution en fonction du volume de H_2O_2 ajouté, avec et sans système de refroidissement. Les résultats montrent que sans système de refroidissement (i.e., circulation d'eau froide dans la double paroi du bécher dans lequel la réaction a lieu), la température augmente rapidement pour atteindre près de 70°C en seulement 25 min (soit après l'ajout progressif de 60 mL de H_2O_2), alors que l'utilisation du système de refroidissement permet de limiter l'augmentation de la température liée à la réaction exothermique d'oxydation des ions sulfures (Équation 2-15), en la maintenant en-dessous de 55°C pendant tout l'essai.

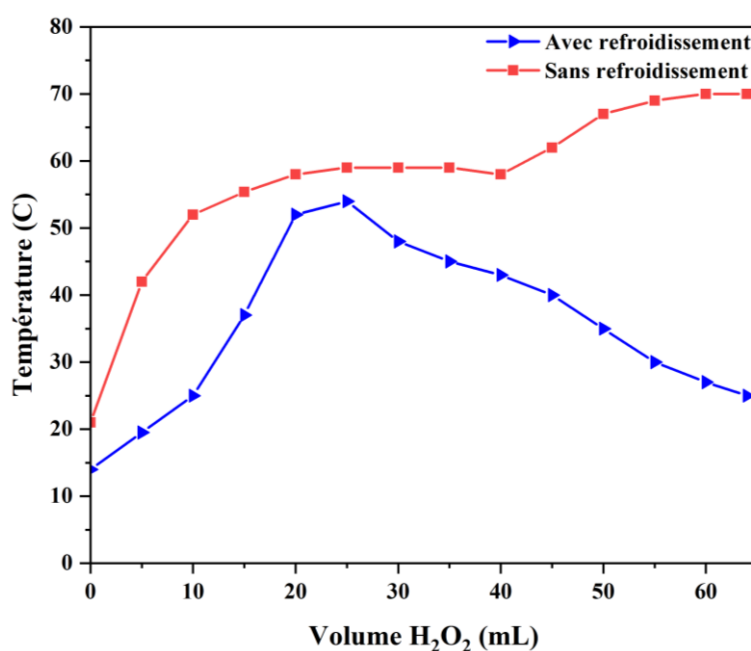


Figure 4-2 : Évolution de la température en fonction de l'ajout d' H_2O_2 avec et sans refroidissement

L'effet du refroidissement de la solution sur l'efficacité d'oxydation et de précipitation du Sb après 1 h est présenté à la **Figure 4-3**. Les rendements de précipitation du Sb sous forme de NaSb(OH)_6 augmentent de 55 à 68% lors de l'ajout du système de refroidissement, ce qui est en accord avec la littérature. En effet, Xu et al. (2020b) ont observé qu'une précipitation élevée du Sb est obtenue à une température d'environ 50°C, tandis que la co-précipitation du Te diminue significativement. Cette amélioration du rendement de précipitation du Sb lors du refroidissement de la solution pourrait s'expliquer par le fait que l'augmentation de la température combinée à l'alcalinité du milieu favorise la décomposition du H_2O_2 via sa réaction avec les ions OH^- pour former des ions perhydroxyle (HO_2^-), selon un mécanisme de décomposition, catalysé en présence de certains métaux (Siddiqui et al., 2013). Cette réaction est fortement accélérée par l'augmentation de la température et du pH, ce qui entraînerait une consommation non productive (i.e., décomposition) du H_2O_2 . Ainsi, une partie du H_2O_2 ajouté ne serait plus disponible pour l'oxydation sélective du Sb, ce qui diminuerait son rendement de précipitation. En revanche, la diminution de la température ne semble pas avoir un effet notable sur la co-précipitation du Te lors de cette étape, celle-ci demeurant assez faible (< 20%).

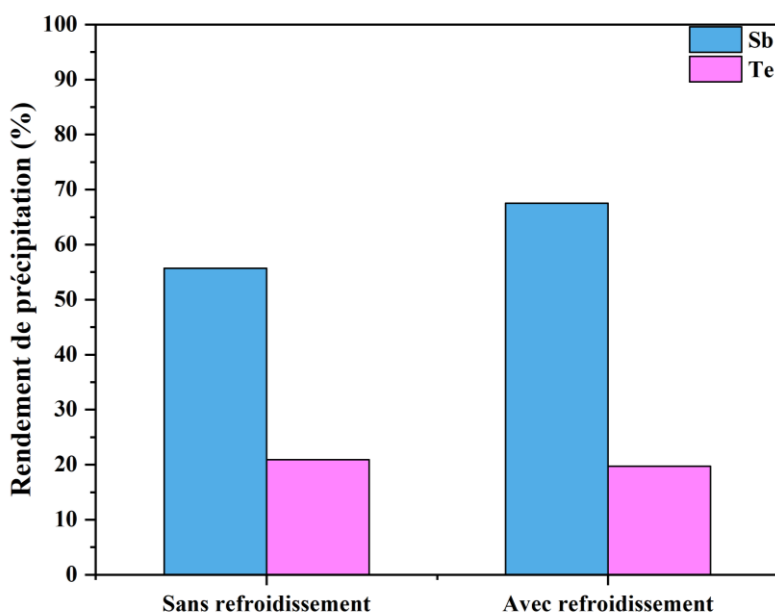


Figure 4-3 : Effet du système de refroidissement sur le rendement de précipitation du Sb et du Te (effluent synthétique : $[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, 64 mL H_2O_2 , 1 h).

Bien que le contrôle de la température permet d'améliorer l'efficacité de précipitation du Sb, les rendements obtenus restent moins performants que ceux qui rapportés par Xu et al. (2020b) à une température de 50°C, avec une récupération du Sb de l'ordre de 99% et de 0% pour le Te. Il est possible que la température, qui n'a pu être maintenue en-dessous de 55°C lors de notre étude, influence la sélectivité dans l'étape d'oxydation au H₂O₂ entre le Sb et le Te, même si son impact entre 55 et 70°C reste faible. La dissimilitude de performances observée entre notre étude et celle de Xu et al. (2020b) peut être due aux différences de concentrations initiales des éléments d'intérêt dans le lixiviat alcalino-sulfureux et des conditions de pH/Eh tel que présenté dans le [Tableau 4-3](#).

Tableau 4-3 : Paramètres et concentration lors d'essais de précipitation par oxydation dans cette étude et dans la littérature

Paramètre	Cette étude (avec refroidissement)		Xu et al. (2020b) (avec refroidissement)	
	Avant oxydation	Après oxydation	Avant oxydation	Après oxydation
Eh (mV)	-595	-11	-	-
pH	13,74	12,33	13,76	-
As (g/L)	0,0978	0,0775	-	-
Sb (g/L)	0,442	0,115	22,2	0,15
Te (g/L)	0,316	0,203	2,45	1,50*

** Les auteurs mentionnent que la différence de concentration avant/après précipitation est liée à un effet de dilution par l'ajout de H₂O₂ mais que le rendement de précipitation de Te est nul.*

Dans notre cas, la teneur en Sb diminue de 0,442 à 0,115 g/L après oxydation, alors que la concentration en Te passe de 0,316 à 0,203 g/L. La concentration en As demeure relativement stable 77,5-97,8 mg/L, confirmant que cet élément reste majoritairement en solution. L'étude de Xu et al. (2020b) a été réalisée à des concentrations de 22,8 g/L de Sb et 2,45 g/L de Te, qui sont 7,8 à 52 fois plus élevées que celles reportées dans notre projet de recherche. Toutefois, en comparant les teneurs finales obtenues entre notre étude et celle de Xu et al. (2020b) (115 mg/L vs. 150 mg/L), ces dernières sont relativement similaires, indiquant que la limite de solubilité du NaSb(OH)₆ serait possiblement atteinte, limitant les efficacités d'enlèvement aux alentours de 55% dans le cadre de ce projet de recherche. Autrement dit, malgré des concentrations initiales très

différentes, les concentrations résiduelles convergent vers une valeur similaire, ce qui suggère que la précipitation du Sb est contrôlée par une limite de solubilité de NaSb(OH)_6 formé. Dans notre cas, ce comportement suggère clairement que le facteur limitant est la concentration initiale en Sb en solution.

La cinétique de précipitation du Sb sous forme de NaSb(OH)_6 par oxydation du Sb(III) en Sb(V) à l'aide d' H_2O_2 a également été évaluée en prélevant un échantillon immédiatement après l'ajout initial du H_2O_2 et à chaque 30 minutes pendant une durée totale de 3 h. L'évolution des rendements de précipitation du Sb et du Te en fonction du temps est présentée à la Figure 4-4.

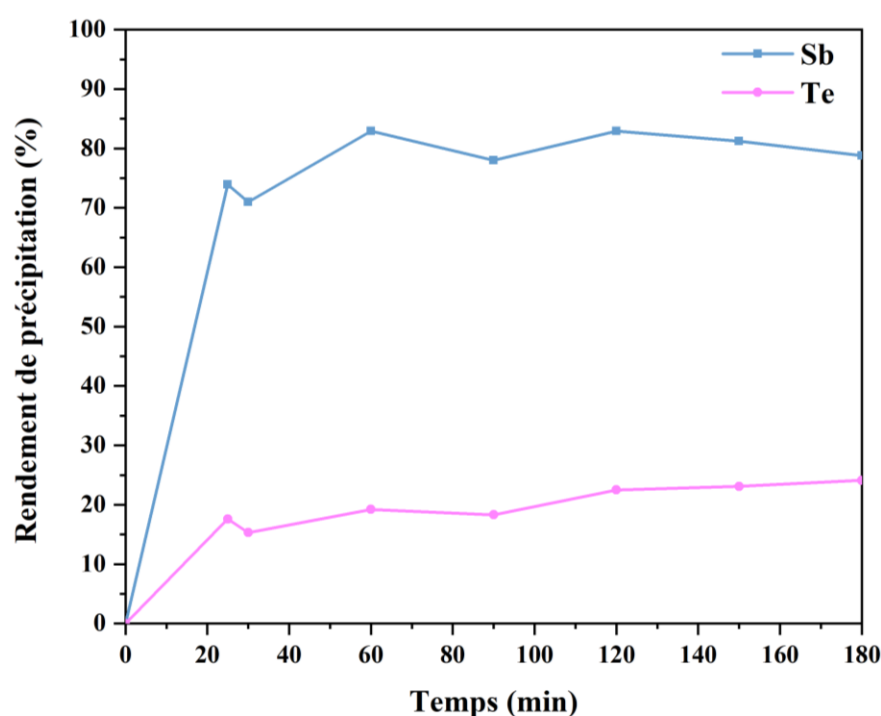


Figure 4-4 : Cinétique de précipitation du Sb et du Te à partir du lixiviat alcalino-sulfureux synthétique ($[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, 64 mL H_2O_2 , avec refroidissement – $T < 55^\circ\text{C}$)

Les résultats montrent une augmentation importante de la précipitation du Sb et modérée du Te dans les 60 premières minutes, atteignant 85% pour le Sb et seulement 20% pour le Te, avant de se stabiliser. Cette cinétique est similaire à celle rapportée par Xu et al. (2020b) qui, dans leur cas, notent un temps optimal d'oxydation de 100 minutes avec une précipitation complète du Sb et une précipitation quasi-nulle du Te. La concentration initiale du Sb étant 52 fois plus élevée dans

l'étude de Xu et al. (2020b), celle-ci ne semble donc pas influencer la cinétique de la réaction d'oxydation et de précipitation du Sb.

L'effet de la quantité de H_2O_2 ajoutée sur le rendement de précipitation sélective du Sb a été investigué en faisant varier le ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ entre 0,3/1 et 2/1 (Figure 4-5).

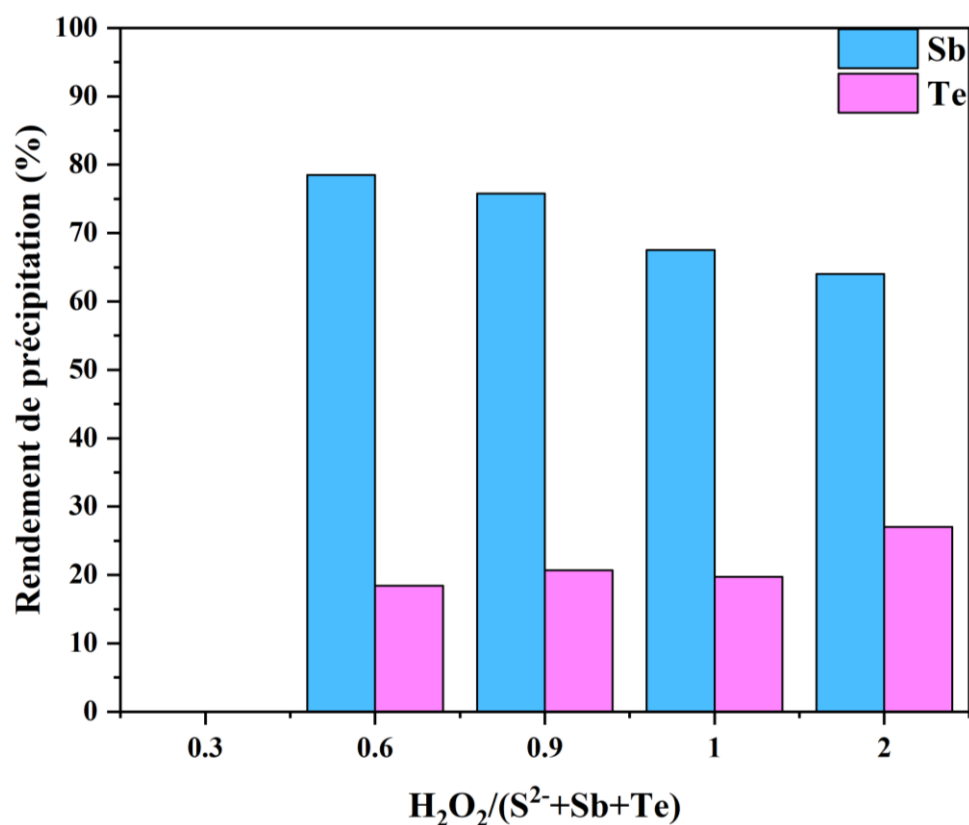


Figure 4-5 : Effet du ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ sur le rendement de précipitation du Sb et du Te à partir du lixiviat alcalino-sulfureux synthétique ($[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, 1 h, avec refroidissement – $T < 55^\circ\text{C}$)

Les résultats montrent que la précipitation du Sb atteint un maximum de 80% pour des ratios molaires $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ de 0,6/1 et de 0,9/1, tandis qu'une augmentation de ce ratio molaire au-delà de 0,9/1 entraîne une diminution de l'efficacité de précipitation du Sb et une augmentation de celle du Te (de 18 à 23%). En d'autres termes, l'ajout d'excès de H_2O_2 semble nuire à la récupération sélective du Sb. Il est à noter que pour un ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ de 0,3/1,

aucun enlèvement du Sb et du Te n'est observé. Ainsi, il apparaît que le ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ optimal pour la précipitation sélective du Te semble se situer entre 0,3/1 et 0,6/1.

L'évolution du pH et du Eh en fonction du ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ utilisé est présentée au **Tableau 4-4**. Il faut noter que dans la littérature, ces paramètres sont rarement documentés, malgré leur pertinence pour mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la récupération sélective des éléments d'intérêt, puisqu'ils impactent directement la spéciation du Sb et du Te. En excluant l'essai réalisé à un ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ de 2/1, le pH diminue progressivement au fur et à mesure que la quantité de H_2O_2 ajoutée augmente, diminuant parfois de plus d'une unité de pH, ce qui indique la conversion de plus de 90% des ions OH^- . La réaction à l'origine de cette diminution du pH est probablement liée à l'oxydation des ions sulfures S^{2-} par le H_2O_2 , menant à la formation d'ions sulfate SO_4^{2-} . Cette réaction, présentée à l'**Équation 2-17**, consomme des ions hydroxyle OH^- , entraînant ainsi une diminution de l'alcalinité de la solution.

Tableau 4-4 : Tableau récapitulatif des mesures de pH et Eh avant et après oxydation à l'aide d' H_2O_2

$\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$	0,3/1		0,6/1		0,9/1		1/1		2/1	
Oxydation	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
pH	13,64	13,10	13,5	12,6	13,64	12,43	13,74	12,33	13,43	12,74
Eh (mV)	-592	-379	-555	-15	-592	-13	-595	-11	-585	65

L'ajout de H_2O_2 entraîne une augmentation du potentiel Eh, passant de valeurs proches de -590 mV à des valeurs proches ou supérieures à 0 mV, et atteignant +65 mV pour le ratio $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ de 2/1. Selon le diagramme de Pourbaix du Sb (**Figure 2-6**), cet élément précipite sous forme de Na_3SbO_4 (forme déshydratée de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$) à un Eh entre -379 mV et -15 mV et un pH entre 13,5 et 12,5, suite à l'oxydation de Sb(+III) en Sb(+V). Ainsi, le suivi du Eh pourrait s'avérer un outil intéressant pour identifier si les conditions de Eh/pH sont favorable à l'oxydation de Sb(+III) en

Sb(+V) et à sa précipitation, à condition qu'une sonde de Eh puisse résister aux conditions alcalines et réductrices lorsqu'immergées en continu dans un réacteur à échelle industrielle.

En se basant sur les résultats obtenus, il est possible de conclure que la quantité de peroxyde d'hydrogène ajoutée joue un rôle majeur sur l'efficacité d'oxydation du Sb et son potentiel de récupération sélective à partir de la solution alcalino-sulfureuse. Cette augmentation du ratio $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ favorise une augmentation du potentiel rédox (Eh), ce qui mène à une oxydation des S^{2-} , mise en évidence par une diminution du pH, ainsi qu'à la précipitation du Sb et d'une portion du Te. D'après les tendances observées, un intervalle optimal du ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ pourrait se situer entre 0,3/1 et 0,6/1. À cette valeur idéale, l'oxydation des ions S^{2-} et du Sb(III) en Sb(V) serait suffisante pour permettre la précipitation sélective du Sb, tout en limitant l'oxydation excessive du Te qui peut mener à sa précipitation sous forme élémentaire, mais aussi l'accroissement de température qui peut promouvoir la décomposition de notre agent oxydant. Le suivi du Eh serait un paramètre pertinent pour identifier une condition opératoire optimale qui pourrait être facilement surveillée en continu pour ajouter la dose adéquate d'oxydant et ainsi maintenir les performances de précipitation sélective du Sb.

L'analyse au MEB du précipité obtenu après oxydation à l'aide de H_2O_2 , présenté à la [Figure 4-6](#), révèle une morphologie caractérisée par des cristaux cubiques, typiques de la mopungite ($\text{NaSb}(\text{OH})_6$), tel qu'observé par Xu et al. (2020b). L'analyse chimique par EDS du précipité indique une composition relativement homogène du précipité formé ([Figure 4-7](#)) et proche de la stœchiométrie théorique de la mopungite (9,32% Na, 49,3% Sb, 38,9% O), avec la présence d'une phase majoritairement composée de Na (9,90%), de Sb (44,8%) et O (33,9%) ([Tableau 4-5](#)). En calculant les rapports des atomes par rapport au Sb, nous trouvons des ratios atomiques Na/Sb de 1,2 et O/Sb de 5,8 ce qui est proche de la stœchiométrie de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$. La détection de 7,91% de Te dans ce précipité indique toutefois une précipitation partielle de cet élément d'intérêt et confirme les rendements de co-précipitation présentés précédemment. Le mécanisme exact d'incorporation du Te à la mopungite (substitution au Sb ou autre) reste toutefois à confirmer, afin de pouvoir limiter sa co-précipitation. Cette potentielle substitution du Sb par le Te peut être liée avec la similarité des rayons ioniques de Sb^{5+} et Te^{6+} ($\text{Sb}^{5+} \sim 0,60 \text{ \AA}$ et $\text{Te}^{6+} \sim 0,56 \text{ \AA}$) puisque selon les règles de Goldschmidt, des ions de taille différent de moins de 15% peuvent se substituer au sein d'une même structure cristalline (Goldschmidt, 1926).

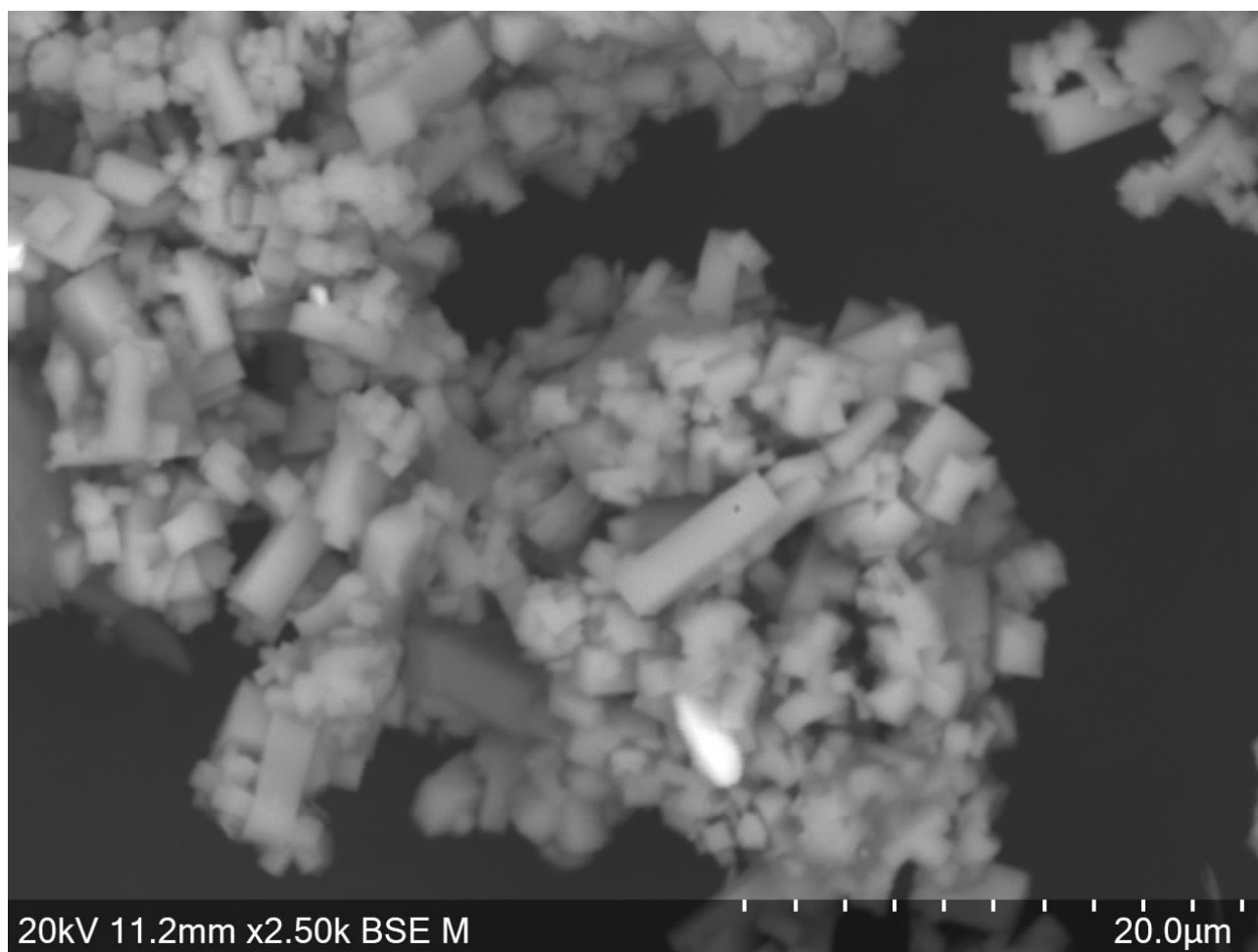


Figure 4-6 : Image MEB du précipité produit par oxydation d'un lixiviat alcalino-sulfureux synthétique au H_2O_2 ($[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te}) = 1/1$, 1 h, avec refroidissement – $T < 55^\circ\text{C}$)

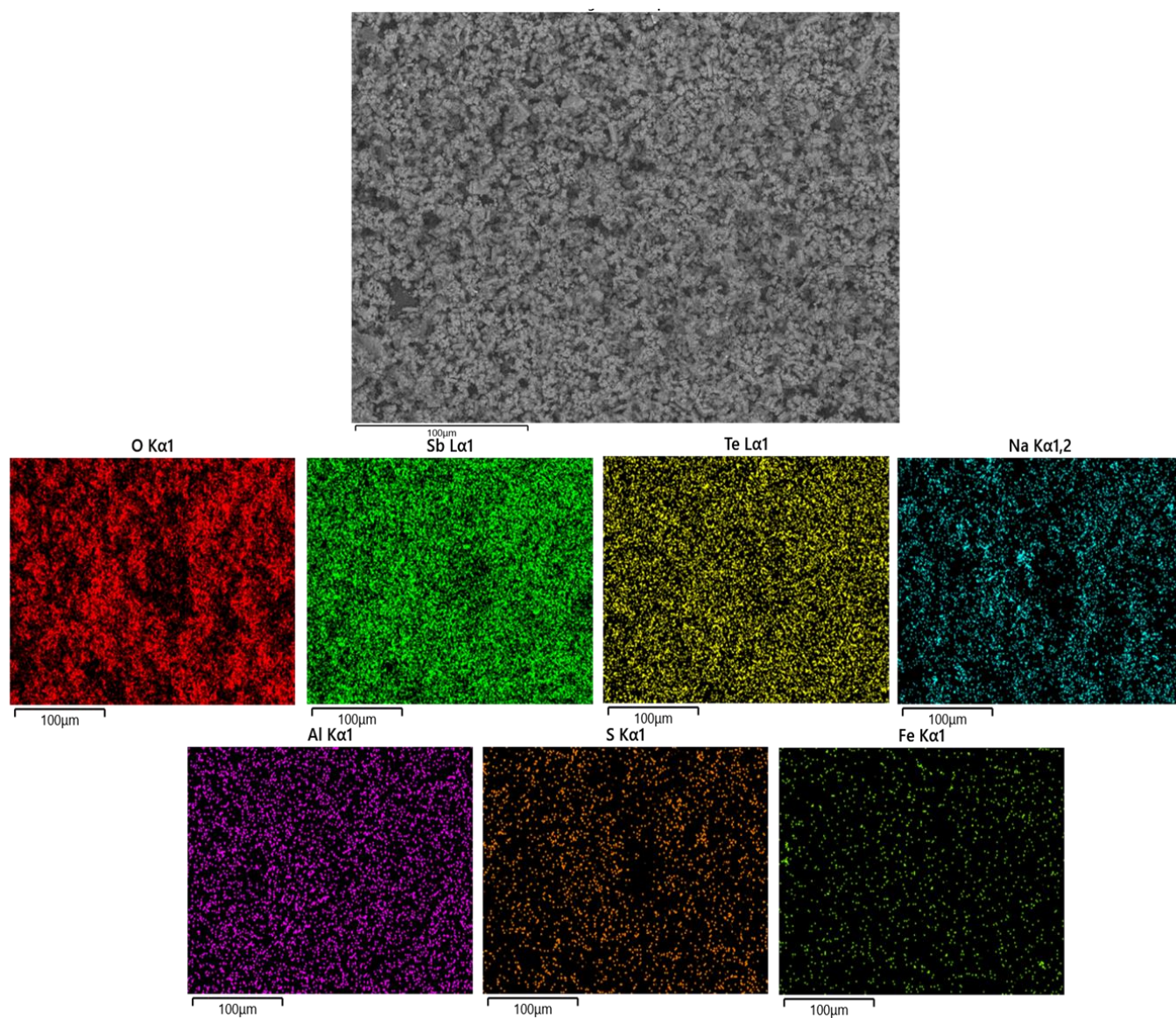


Figure 4-7 : Cartographie EDS du précipité produit par oxydation d'un lixiviat alcalino-sulfureux synthétique au H_2O_2 ($[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$, ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te}) = 1/1$, 1 h, avec refroidissement – $T < 55^\circ\text{C}$)

Tableau 4-5 : Composition chimique du précipité obtenu par oxydation au H_2O_2 mesurée par MEB-EDS

Élément	% atomique Précipité	% massique Précipité	% massique théorique mopungite*
Sb	11,86	44,84	49,33
O	68,18	33,86	38,90
Na	13,87	9,90	9,32
Te	2,00	7,91	-
Al	3,7	3,10	-
S	0,39	0,39	-
Total	100	100	100

* (*Mopungite Mineral Data*, 2026)

4.2.2 Évaluation de l'efficacité d'oxydation/précipitation du Sb par injection d'air ou d' O_2 pur

Les travaux antérieurs de Yang et al. (2002) ont démontré la possibilité de précipiter le Sb présent dans une solution de thioantimonite de sodium sous forme de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ par oxydation à l'air en présence d'agents catalytiques (phénol et dihydroxybenzène) en 7-10 h (Section 2.7.1). Dans le cadre notre étude, un essai d'oxydation a été réalisé sur notre effluent alcalino-sulfureux synthétique ($[\text{Sb}]_i = 430 \text{ mg/L}$, $[\text{Te}]_i = 300 \text{ mg/L}$) pendant 24 h avec un débit d'air de 6 L/min sans ajout d'agents catalytiques, afin de simplifier le procédé et d'éviter l'introduction d'espèces potentiellement nuisibles issues des catalyseurs. Les résultats obtenus montrent toutefois des rendements de précipitation presque nuls, sans variation notable du pH ni du potentiel rédox (Eh : -585 à -561 mV). Ceci suggère que, bien que thermodynamiquement possible, l'air seul, à température ambiante et sans catalyseur, ne permet pas d'oxyder les ions S^{2-} et le Sb(III) présents dans le lixiviat alcalino-sulfureux.

Des essais additionnels ont été effectués en injectant de l' O_2 pur dans le lixiviat alcalino-sulfureux, pour identifier si la concentration en O_2 dans le gaz injecté peut jouer un rôle sur la faisabilité et la cinétique de réaction d'oxydation/précipitation du Sb et ainsi remplacer le H_2O_2 . La cinétique de précipitation par oxydation à l'aide d' O_2 a été évaluée en injectant de l'oxygène pur pendant 3 h avec un débit de 1 L/min à la solution synthétique, puis en prélevant un échantillon toutes les 15 minutes afin de suivre l'évolution du rendement de précipitation du Sb par oxydation en fonction du temps (Figure 4-8).

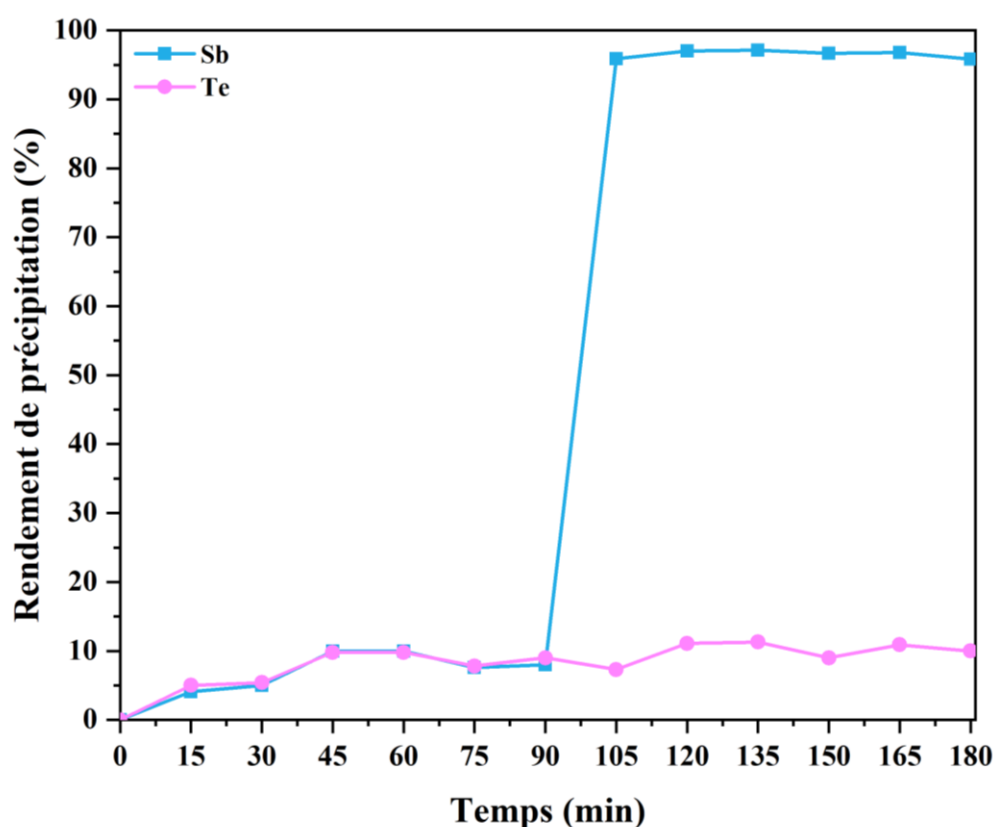


Figure 4-8 : Cinétique de la précipitation par oxydation à l'aide d' O_2 ($[Sb]_i = 430$ mg/L, $[Te]_i = 300$ mg/L, injection 1 L/min d' O_2 pur)

Les résultats montrent que les rendements de précipitation du Sb et du Te sont quasiment nuls pendant 90 min, tandis qu'une augmentation brusque du rendement de précipitation du Sb survient entre 90 et 105 min, atteignant plus de 95%. Cette brusque augmentation du rendement de

précipitation, corrélée par une augmentation du Eh de -124 à +4 mV, peut être expliquée par la complétion de l'oxydation des ions sulfures à ce point, permettant alors le début de l'oxydation et de la précipitation du Sb présent en solution. Le Te, quant-à-lui, demeure majoritairement en solution, avec un rendement de précipitation inférieur à 15%, témoignant d'une sélectivité plus importante de la précipitation du Sb en présence de Te lorsque l'O₂ est utilisé comme agent oxydant comparativement à H₂O₂ (Figure 4-9).

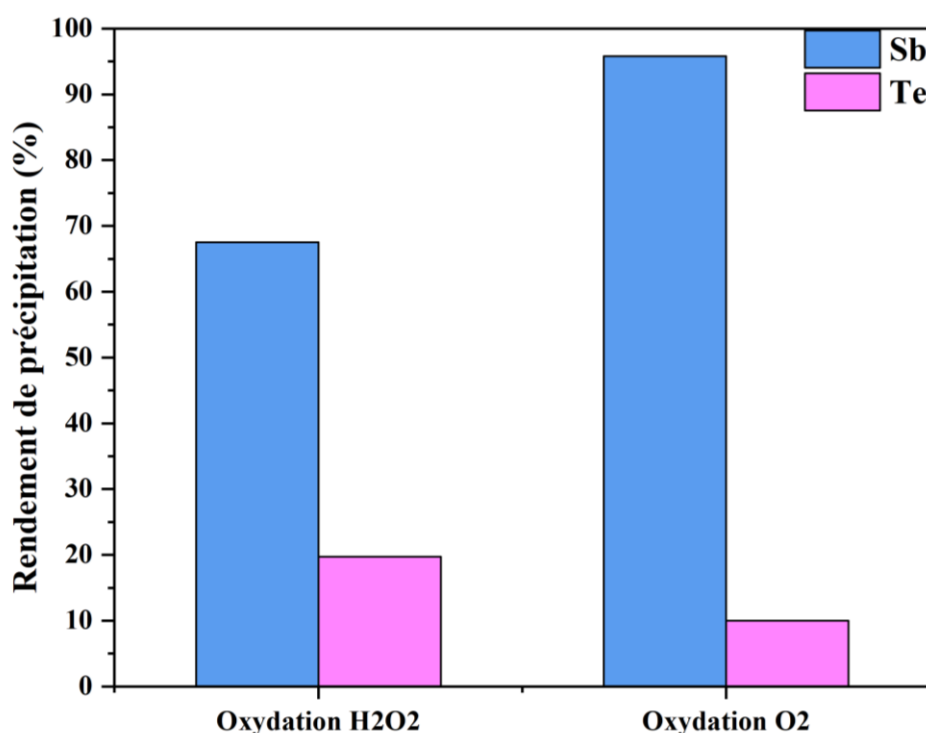


Figure 4-9 : Comparaison des rendements de précipitation à l'aide d'H₂O₂ et O₂ ([Sb]_i = 430 mg/L, [Te]_i = 300 mg/L, VH₂O₂ : 64 mL ou injection 1 L/min d'O₂ pur)

La Figure 4-10 présente l'analyse au MEB du précipité obtenu après oxydation à l'aide d'O₂. Le précipité obtenu présente aussi une morphologie cubique caractéristique de la mopungite, appuyant la précipitation du même composé que celui issu de l'oxydation à l'aide d'H₂O₂. Cependant, le précipité à l'O₂ révèle des cristaux plus réguliers que ceux obtenus avec l'oxydation H₂O₂ (Figure 4-6), qui montraient une structure irrégulière avec des agglomérations de particules. Cette

différence pourrait être liée à la plus grande sélectivité du Sb/Te obtenue à l'O₂ par rapport à l'oxydation au H₂O₂.

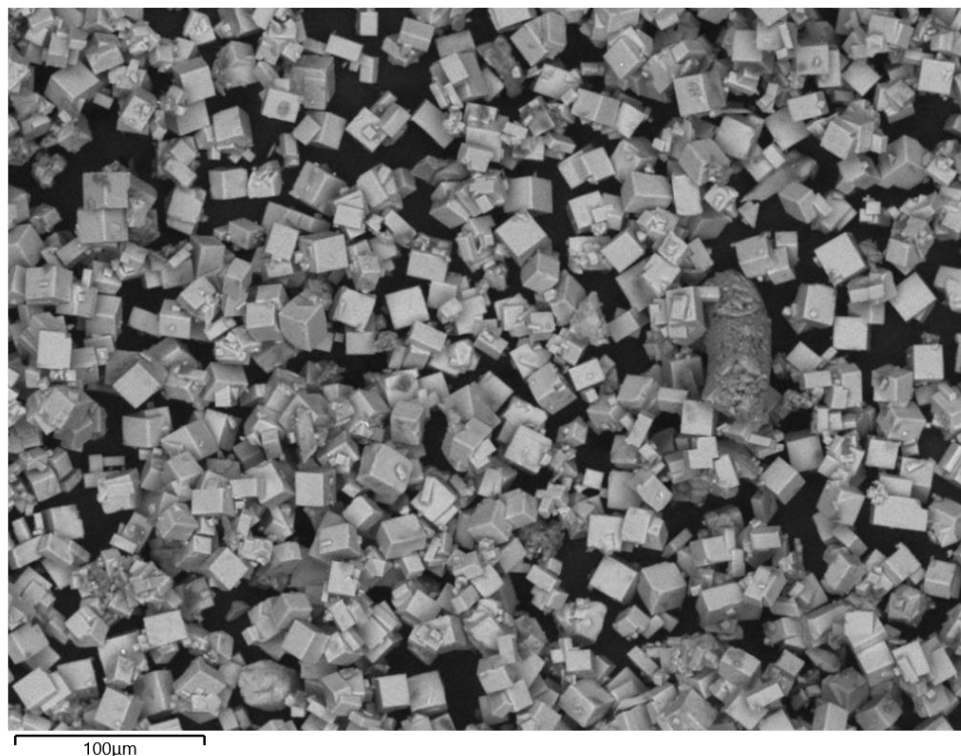


Figure 4-10 : Image du MEB du précipité produit par oxydation à l'aide d'O₂ ([Sb]_i = 430 mg/L, [Te]_i = 300 mg/L, injection 1 L/min d'O₂ pur, 3 h)

L'analyse chimique par EDS du précipité confirme une précipitation homogène du Sb sous forme de mopungite [NaSb(OH)₆] (Figure 4-11) avec des teneurs en Sb, en O et en Na de 38,9%, 37,5% et 11,0%, respectivement (Tableau 4-3). Selon l'analyse EDS, aucun Te n'a été détecté dans le précipité formé, ce qui confirme non seulement la sélectivité accrue de l'O₂ comme oxydant pour la précipitation du Sb, mais suggère même un changement du mode d'incorporation du Te au précipité, qui est peut-être présent dans le liquide interstitiel dans le gâteau de filtration au lieu d'être substituer au Sb dans la structure de la mopungite.

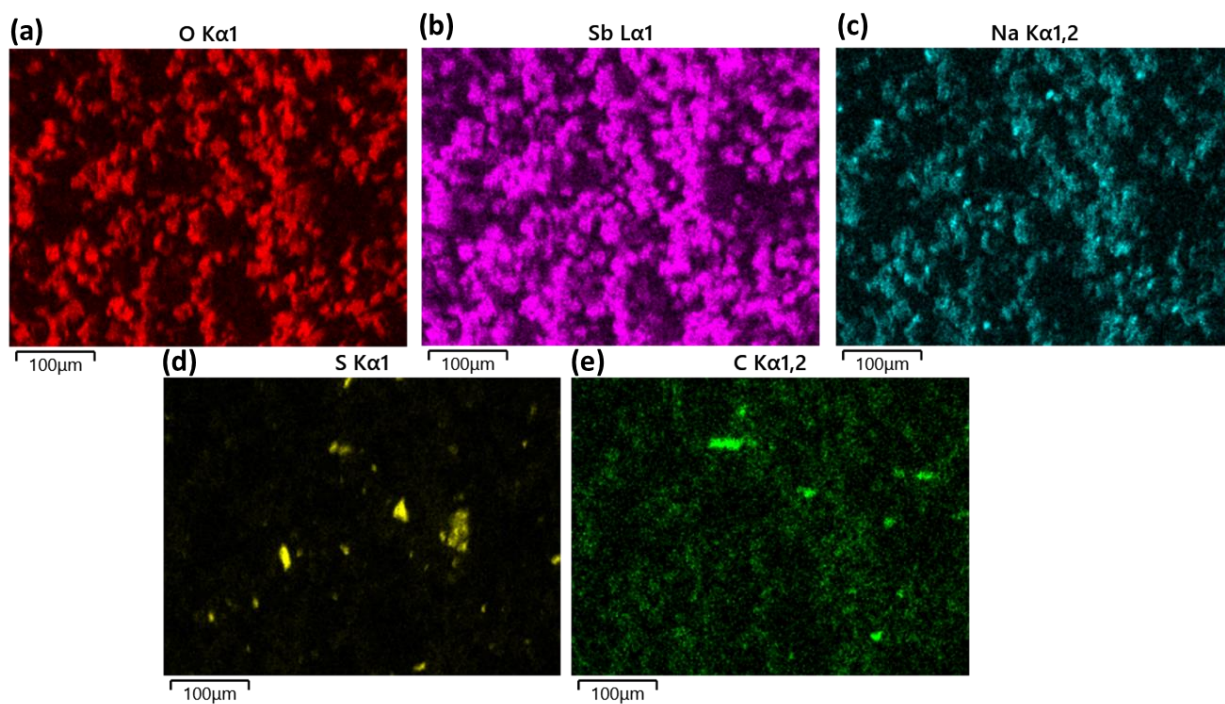


Figure 4-11 : Cartographie EDS du précipité produit par oxydation à l'aide d' O_2 montrant la distribution des éléments : (a) O $K\alpha_1$, (b) Sb $L\alpha_1$, (c) Na $K\alpha_{1,2}$, (d) S $K\alpha_1$ et (e) C $K\alpha_{1,2}$.

Tableau 4-6 : Composition chimique (% massique) du précipité obtenu par oxydation à l'aide d' O_2

Élément	% massique
Sb	38,9
O	37,5
Na	11,0
C	8,48
Fe	2,20
S	1,28
Al	0,32
Si	0,21
Mg	0,15
Total	100

La documentation entourant le procédé Toowong évoque l'oxydation du lixiviat alcalino-sulfureux en présence d'oxygène mais sans donner plus de détails sur les rendements de précipitation des éléments d'intérêt. Pour la récupération du Sb et du Te, aucune étude n'a été recensée qui compare systématiquement l'influence de l'agent oxydant sur leur récupération à partir de lixiviats alcalino-sulfureux, rendant impossible la comparaison de nos résultats avec la littérature. L'utilisation de l'oxygène présente un intérêt potentiel du point de vue économique comparativement au H_2O_2 dans une perspective industrielle, puisqu'il s'agit d'un réactif généralement moins coûteux et plus facilement disponible à grande échelle. De plus, son utilisation permettrait de réduire la consommation de réactifs chimiques liquides et les contraintes associées à leur stockage et à leur manipulation, ainsi qu'aux effets de dilution qui peuvent influencer la récupération subséquente du Te. Ainsi, bien que les conditions opératoires optimales n'aient pas été déterminées dans ce travail pour l'oxydation à l' O_2 , les résultats obtenus suggèrent qu'une optimisation plus approfondie de cette voie serait pertinente afin d'évaluer son potentiel économique et ainsi son intégration à l'échelle industrielle dans le procédé de récupération sélective du Sb/Te.

4.3 Précipitation du tellure par réduction sélective

La cinétique de précipitation du Te réalisée lors de l'étape de réduction par ajout de Na_2S et de Na_2SO_3 sur la solution préalablement oxydée au H_2O_2 (ratio $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ de 1/1) est présentée à la [Figure 4-12](#). Aucune précipitation notable du Te ($< 5\%$) n'est observée avant 20 minutes, tandis que les rendements de précipitation du Te augmentent de manière très importante entre 20 et 40 minutes, pour atteindre près de 90% avant de se stabiliser. Cette évolution du rendement de précipitation tend à suggérer une étape de nucléation lente (0-20 minutes), suivie par une précipitation efficace du Te. Les travaux de Xu et al. (2020b) suggèrent une cinétique de réduction beaucoup plus rapide (83% de Te précipités après 5 minutes) que celle observée ici, une différence majeure qui pourrait s'expliquer par la concentration initiale en Te 7,8 fois plus faible dans l'étude présente, laquelle rendrait l'étape de nucléation beaucoup plus lente.

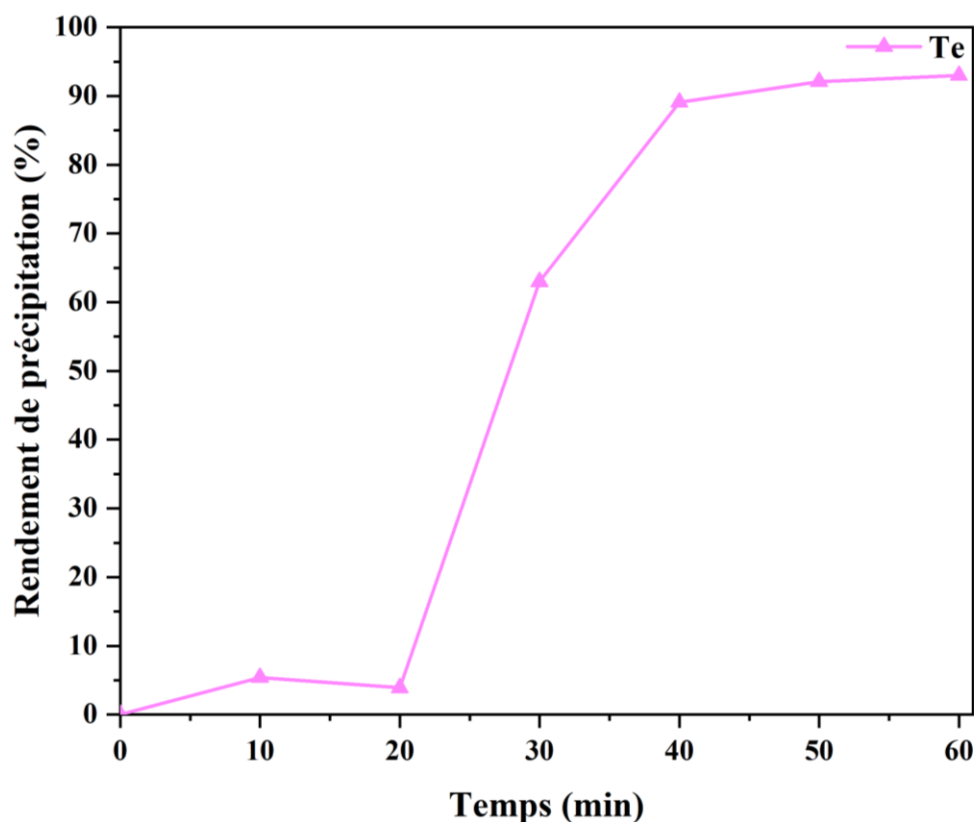


Figure 4-12 : Cinétique de la précipitation du Te élémentaire par réduction (solution oxydée de $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$, excès molaire $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction)

Les lixiviats issus des étapes d'oxydation du Sb à différents ratios $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ ont été soumis à une étape de réduction en présence de ratios molaires de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et de $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$ pendant 1 h afin de récupérer le Te restant en solution. Les résultats montrent que le rendement de précipitation du Te est fortement lié à la quantité de H_2O_2 ajoutée lors de l'étape d'oxydation du Sb (Figure 4-13). En effet, le rendement de précipitation subséquent du Te élémentaire passe d'environ 50% pour un ratio $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ de 0,6/1 à plus de 99% pour un ratio de 2/1. Ces résultats concordent avec les observations rapportés par Xu et al. (2020b) qui mentionnent que la quantité de H_2O_2 ajoutée lors de l'oxydation du Sb influence la récupération du Te lors de l'étape de réduction, même si les teneurs en Te présentes sont beaucoup plus élevées que dans notre étude. Les auteurs attribuent l'effet positif du ratio $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te})$ sur la récupération subséquente du Te sous forme élémentaire par réduction à une oxydation incomplète

des ions S^{2-} qui peuvent redissoudre le Te formé lors de l'étape de réduction. De plus, selon l'Équation 2-16, une oxydation complète des ions TeS_4^{2-} en TeO_4^{2-} est nécessaire afin de permettre, lors de l'étape de réduction par ajout de Na_2S et de Na_2SO_3 , la formation de Te sous forme élémentaire.

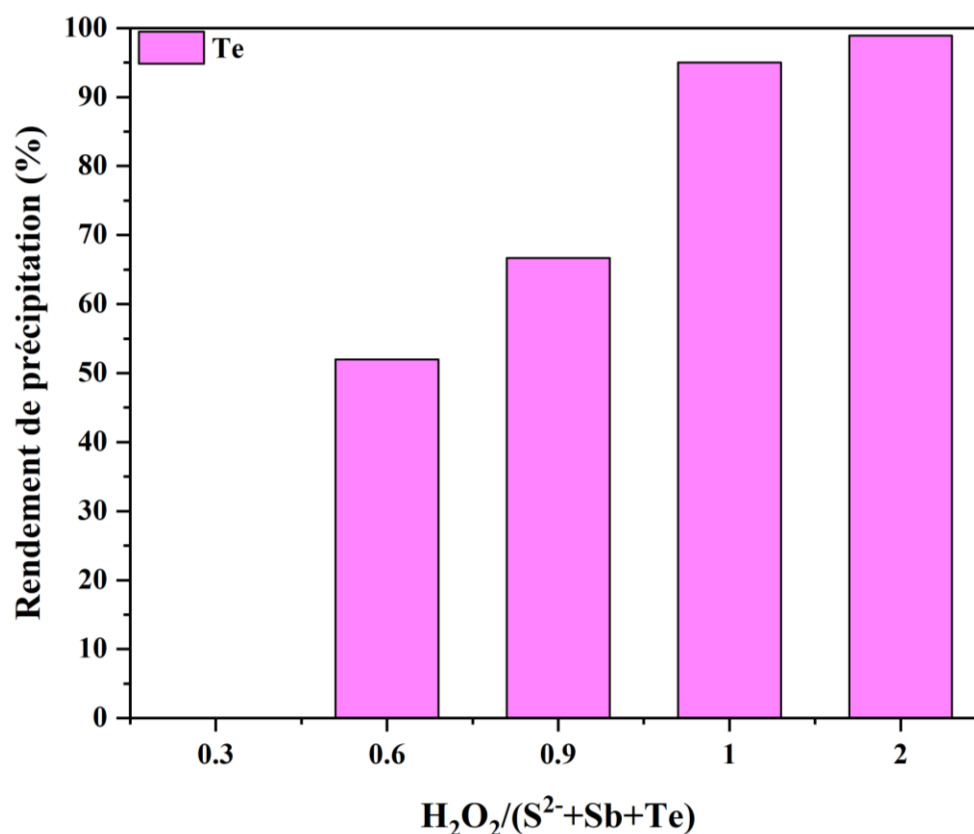


Figure 4-13 : Effet de la quantité de H_2O_2 sur le rendement de réduction/précipitation du Te élémentaire (excès molaire $Na_2S \cdot 6H_2O/Te = 1/1$ et $Na_2SO_3/Te = 3/1$, $70^\circ C$, 1 h de réaction)

La Figure 4-14 présente la morphologie obtenue au MEB du précipité formé après l'étape de réduction du lixiviat après oxydation/précipitation du Sb. Des particules allongées sous forme d'aiguilles caractéristiques du Te élémentaire (Presentato et al., 2018) sont observées dans le précipité formé. L'analyse chimique par EDS indique une concentration de 70,8% Te, confirmant que le précipité est composé majoritairement du Te élémentaire, avec la présence d'impuretés comme le Na (11,8%), l'O (11,6%) et le S (5,44%) provenant possiblement de la matrice alcalino-sulfureuse (Tableau 4-6). Un lavage du précipité pourrait permettre d'affiner sa

composition réelle. Dans tous les cas, il est possible d'affirmer que la précipitation du Te par réduction au Na_2S - Na_2SO_3 est efficace pour la récupération sélective du Te à partir du lixiviat alcalino-sulfureux synthétique et que celle-ci demeure influencée par l'étape précédente d'oxydation/précipitation du Sb.

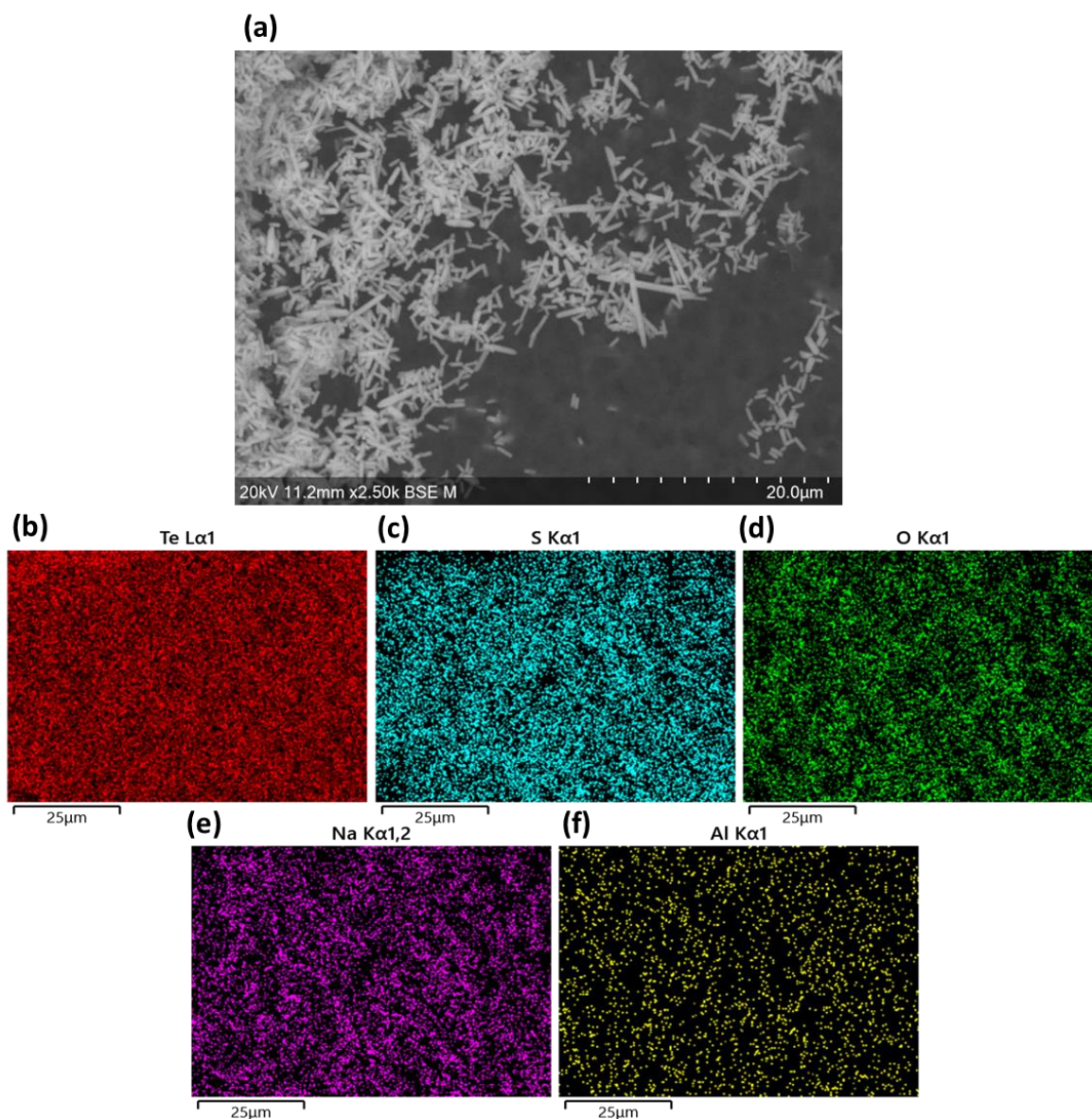


Figure 4-14 : Image MEB du précipité formé lors de la réduction/précipitation du Te élémentaire à partir du lixiviat issu de l'oxydation en présence de $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^2+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$ (excès molaire $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction) (a) image MEB (BSE), (b) Te Lα₁, (c) S Kα₁, (d) O Kα₁, (e) Na Kα_{1,2} et (f) Al Kα₁

Tableau 4-7 : Composition chimique du précipité formé lors de l'étape de réduction réalisée sur le lixiviat issu de l'oxydation du Sb en présence de $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^2+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$ (excès molaire $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction)

Élément	Teneur massique (%)
Te	70,8
Na	11,8
O	11,6
S	5,44
Al	0,47
Total	100

4.4 Performances de récupération sélective du Sb et du Te à partir de lixiviats alcalino-sulfureux réels

4.4.1 Effet de la composition initiale du lixiviat alcalino-sulfureux sur les performances de récupération sélective du Sb et du Te.

Les conditions optimales des étapes d'oxydation/précipitation du Sb sous forme de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ puis de réduction/précipitation du Te élémentaire ont été appliquées sur des lixiviats alcalino-sulfureux réels afin d'évaluer la robustesse du procédé développé à récupérer sélectivement le Sb et le Te. La composition des lixiviats alcalino-sulfureux synthétiques et réels est présentée au [Tableau 4-8](#). Il est à noter que pour le lixiviat réel provenant du mélange de concentrés de sulfures CSC3 contient une teneur plus élevée en Sb (1 400 mg/L) et plus faible en Te (7 mg/L) que le lixiviat synthétique. Tandis que pour le lixiviat alcalino-sulfureux réel provenant du mélange CSC1, les teneurs en Sb et en Te sont 2 à 10 fois plus faibles que le lixiviat synthétique (32 vs 430 mg/L pour Sb et 165 vs 300 mg/L pour Te), ce qui pourrait influencer les performances du procédé de récupération sélective du Sb et du Te, tant au niveau de l'efficacité de précipitation de ces éléments d'impuretés que de la pureté des précipités formés.

- **Étape d'oxydation/précipitation du Sb et autres éléments d'intérêt**

Les résultats des essais d'oxydation/précipitation du Sb en présence de H_2O_2 montrent que les rendements de précipitation du Sb et du Te sont supérieurs pour le lixiviat provenant de CSC3, atteignant plus de 95% pour les deux éléments (Figure 4-15). Le rendement supérieur de précipitation de Sb peut être expliqué par sa concentration 3 fois plus élevée dans le lixiviat réel, favorisant la précipitation de $NaSb(OH)_6$. En effet, l'atteinte d'une même concentration résiduelle en Sb, correspondant au minimum de solubilité, entraîne un rendement de précipitation plus élevé lorsque la teneur initiale est plus importante.

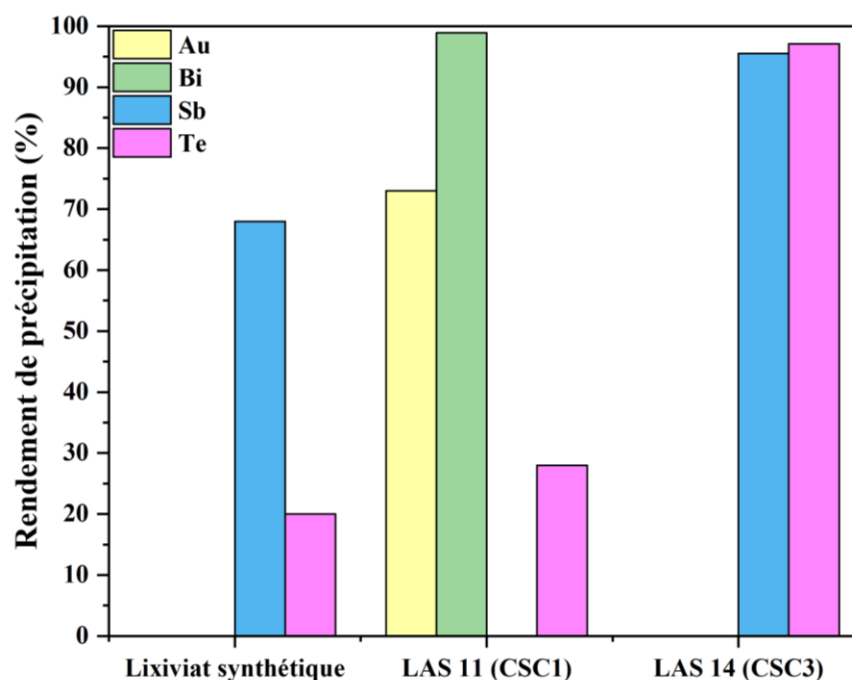


Figure 4-15 : Comparaison des rendements de précipitation des éléments d'intérêt lors de l'étape d'oxydation/précipitation en présence de H_2O_2 (ratio molaire $H_2O_2/(S^{2-}+Sb+Te) = 1/1$, 1 h de réaction)

À l'inverse, le rendement nul observé pour le lixiviat provenant de CSC1 ne reflète pas une inefficacité de l'oxydation/précipitation du Sb mais plus probablement une limitation liée à la faible concentration présente dans le lixiviat. En effet, la teneur initiale en Sb présent dans CSC1 (32 mg/L) est 3,5 fois plus faible que la teneur finale obtenue après traitement du lixiviat

synthétique, ce qui confirme que le rendement de précipitation nul observé pour CSC1 est lié au fait que le minimum de solubilité de l'espèce NaSb(OH)_6 semble avoir été atteinte.

Dans les deux cas, l'oxydation par H_2O_2 entraîne une augmentation du potentiel d'oxydo-réduction passant de -595 à -11 mV pour le lixiviat synthétique, de -546 à -9 mV pour le lixiviat issu de CSC1 et de -515 à -16 mV pour le lixiviat issu de CSC3 (Tableau 4-8). Après oxydation, les valeurs d'Eh deviennent proches de 0 mV, suggérant que les conditions finales sont similaires pour les lixiviats réels que pour le lixiviat synthétique. De même, le pH diminue légèrement pour les différents lixiviats, (de 13,74 à 12,33 pour le synthétique, de 13,31 à 12,90 pour le lixiviat issu de CSC1 et de 13,65 à 12,44 pour le lixiviat issu de CSC3), ce qui indique une consommation partielle des ions OH^- durant les réactions d'oxydation. Ainsi, les différences observées dans les rendements de précipitation entre les lixiviats issus de CSC1, CSC3 comparativement au lixiviat synthétique ne semblent pas liées aux conditions de Eh/pH après traitement, mais plutôt à la concentration et à la forme des éléments en solution, notamment en ce qui concerne le comportement du tellure.

Tableau 4-8 : Comparaison des caractéristiques physico-chimiques des lixiviats synthétique et réels provenant des mélanges de concentrés CSC1 et CSC3 avant et après oxydation/précipitation (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$, 1 h de réaction)

Paramètre	Lixiviat synthétique		Lixiviat réel issu de CSC1 (LAS 11)		Lixiviat réel issu de CSC3 (LAS 14)	
	Avant oxydation	Après oxydation	Avant oxydation	Après oxydation	Avant oxydation	Après oxydation
Eh (mV)	-595	-11	-546	-9	-515	-16
pH	13,74	12,33	13,31	12,90	13,65	12,44
Volume (mL)	200	250	172	220	200	258
As (g/L)	0,0978	0,0775	0,010		0,413	0,321
Au (g/L)	-	-	0,030	-	-	-
Bi (g/L)	-	-	0,115	0,001	-	-
Sb (g/L)	0,442	0,115	0,032	0,026	1,420	0,424
Te (g/L)	0,316	0,203	0,165	0,092	0,075	0,010

Il est à noter que cette étape d'oxydation a permis de précipiter efficacement l'Au (73%) et le Bi (98%), deux éléments qui n'étaient pas présents dans le lixiviat synthétique. Une caractérisation minéralogique par DRX (Figure 4-16) et MEB-EDS (Figure 4-17) du précipité obtenu a été réalisée afin d'identifier sous quelle forme le Bi et dans une moindre mesure l'Au ont été précipités.

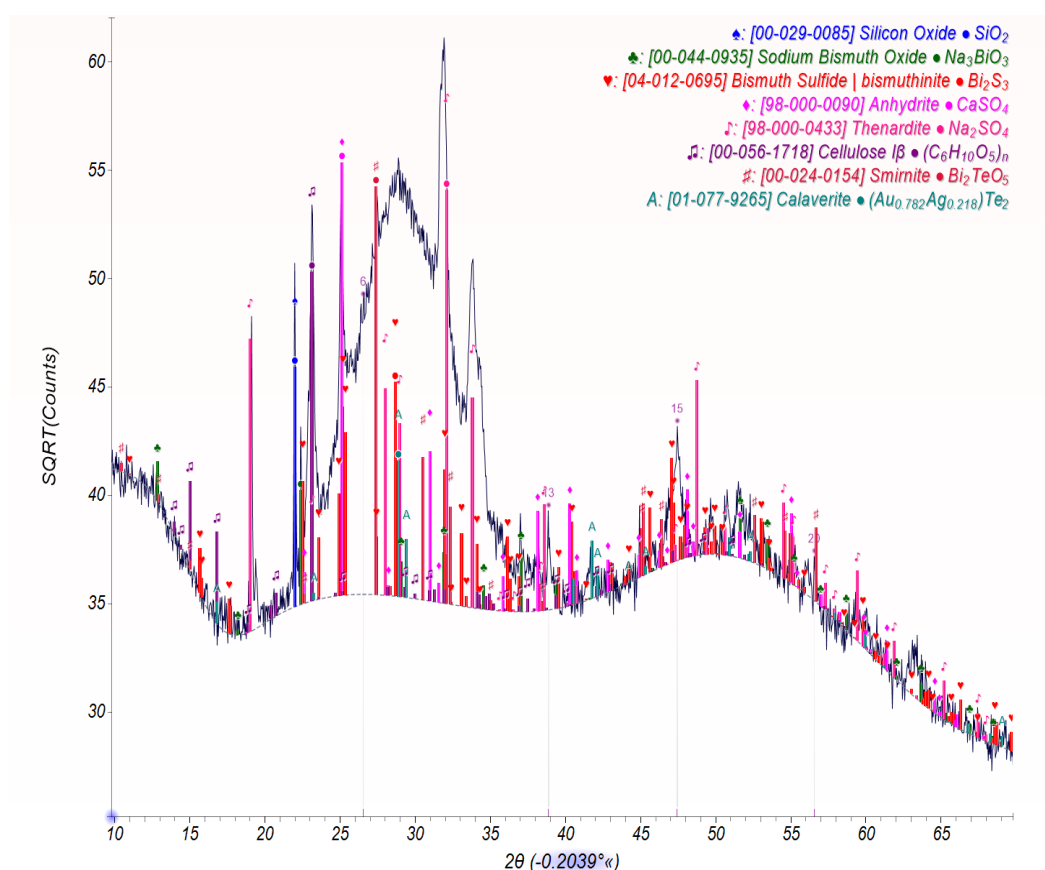


Figure 4-16 : Diffractogramme DRX du précipité formé après l'étape d'oxydation/précipitation en présence de H_2O_2 du lixiviat issu de CSC1 (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$, 1 h de réaction)

L'analyse par DRX met en évidence la présence majoritaire de bismuthinite (Bi_2S_3), avec plusieurs pics caractéristiques observés à $22,4^\circ$; $24,9\text{--}25,2^\circ$; $28,6^\circ$; $31,8^\circ$; $35,6^\circ$ et $46,5^\circ$ (2θ). Cette identification est confirmée par la composition chimique mesurée par EDS du précipité produit par oxydation du lixiviat provenant de CSC1 (Tableau 4-9), qui montre des teneurs importantes en Bi (29,0% massique ; 4,11% atomique) et en S (6,73% massique ; 6,21% atomique), ce qui représente

un ratio atomique Bi/S proche de 0,66 ($\sim 2/3$), correspondant à la stœchiométrie de la bismuthinite – (Bi_2S_3). Il est important de noter que la précipitation du Bi à partir d'un lixiviat alcalino-sulfureux par oxydation est très peu documentée dans la littérature. Les études disponibles portant sur l'oxydation de lixiviats alcalino-sulfureux à l'aide d' H_2O_2 se concentrent principalement sur la précipitation du Sb, les lixiviats étudiés ayant des teneurs en Bi faibles, voire nulles. Cette observation constitue donc une contribution intéressante, le Bi étant à la fois considéré comme un MCS et comme un élément délétère dans les concentrés sulfurés de Cu.

Tableau 4-9 : Composition du précipité obtenu après oxydation/précipitation du lixiviat issus de CSC1 déterminée au MEB-EDS (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$, 1 h de réaction)

Élément	Composition massique (%)	Composition atomique (%)
O	33,4	61,8
Bi	29,0	4,11
Na	18,2	23,4
Te	9,36	2,17
S	6,73	6,21
Al	1,53	1,68
Au	1,11	0,17
Ca	0,68	0,50
Total	100	100

L'analyse MEB-EDS indique également la présence de traces d'Au dans le précipité (1,11% massique et 0,17% atomique), Cette observation suggère une possible association entre l'Au et le Te, potentiellement sous forme d'une phase de tellure d'or, telle que la calavérite, sans toutefois permettre une identification formelle du composé (Tableau 4-9). Cette observation n'est pas confirmée par les résultats de DRX, où aucune phase dominante porteuse d'or n'a été clairement identifiée (Figure 4-16). Toutefois, des pics de très faible intensité compatibles avec la calavérite (AuTe_2) sont observés à $2\theta = \sim 29^\circ$, $\sim 39^\circ$ et $\sim 47^\circ$. Un mécanisme potentiel qui pourrait expliquer la présence de l'Au serait que ce métal, présent à une concentration élevée en solution, puisse se fixer sur le Te lors de l'oxydation. En supposant que l'Au est présent sous forme de AuS^{2-} en milieu

alcalino-sulfureux (Anderson, 2016), l'oxydation des ions S^{2-} par le H_2O_2 conduirait à la « libération » de l'or qui ensuite se combinerait avec le Te pour former un composé insoluble de Te-Au. La récupération potentielle de l'Au lors de l'étape d'oxydation/précipitation en présence de H_2O_2 pourrait constituer un aspect intéressant pour la valorisation économique du procédé développé, d'autant plus que le comportement de l'Au dans les lixiviats alcalino-sulfureux est très peu documenté dans la littérature. Il serait pertinent, dans des travaux futurs, d'évaluer la précipitation de l'Au à partir de lixiviats présentant des teneurs plus élevées, afin de confirmer le rendement et d'identifier plus précisément les phases dans lesquelles l'Au pourrait (co-)précipiter.

Concernant le Te, la [Figure 4-15](#) montre une précipitation partielle d'environ 28% pour le lixiviat alcalino-sulfureux issu de CSC1, ce qui est cohérent avec l'analyse MEB-EDS qui montre la présence du Te dans le précipité et suggère une co-précipitation partielle du Te avec le Bi, l'Au et le Sb. Dans le lixiviat issu du CSC 3 (LAS 14), la faible concentration initiale en Te (7 mg/L) entraîne une précipitation complète de cet élément lors de l'étape d'oxydation/précipitation. Ce résultat est en accord avec les observations obtenues sur le lixiviat synthétique, confirmant que lors de l'étape d'oxydation en présence de H_2O_2 , une précipitation partielle du Te est observée lorsque cet élément est présent en solution à une concentration assez élevée.

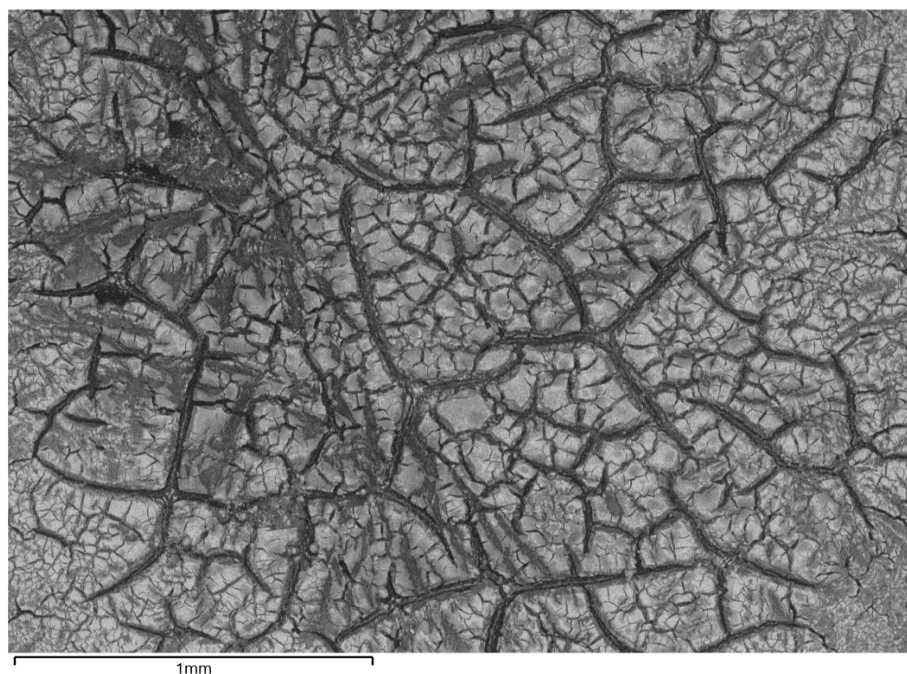


Figure 4-17 : Image du MEB du précipité obtenu après oxydation/précipitation du lixiviat issu de CSC1 déterminée au MEB-EDS (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$, 1 h de réaction)

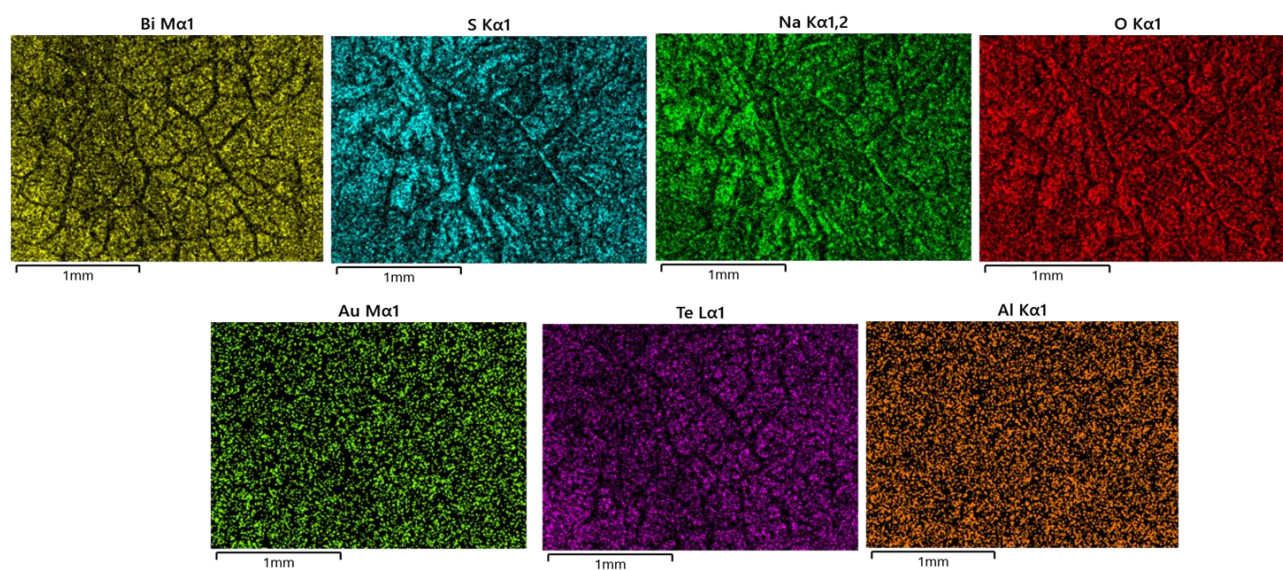


Figure 4-18 : Cartographie EDS du précipité obtenu après oxydation/précipitation du lixiviat issu de CSC1 déterminée au MEB-EDS (ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$, 1 h de réaction)

- **Étape de réduction/précipitation du Te**

L'étape de réduction appliquée au lixiviat alcalino-sulfureux issu de CSC1 après l'étape d'oxydation/précipitation du Sb en présence de H_2O_2 a, pour sa part, permis la formation d'un précipité riche en Te avec un rendement de précipitation de 90% (Figure 4-15), confirmant ainsi que le Te restant en solution après l'étape d'oxydation/précipitation du Sb peut être récupéré efficacement lors de la réduction à l'aide de Na_2S et de Na_2SO_3 . L'analyse MEB du précipité formé indique la présence majoritaire de Te (Figures 4-19 et 4-20), confirmée par la composition obtenue par EDS (Tableau 4-10) indiquant une teneur massique d'environ 65% en Te. Cette pureté demeure inférieure à celle obtenue lors du traitement du lixiviat synthétique, ce qui peut être attribué à la présence accrue de Si et d'Al, ions qui semblent pouvoir co-précipiter. Ceci aurait aussi pour effet de limiter la croissance des cristaux lors de la nucléation et de réduire l'apparence des aiguilles caractéristiques du Te élémentaire observée par le MEB.

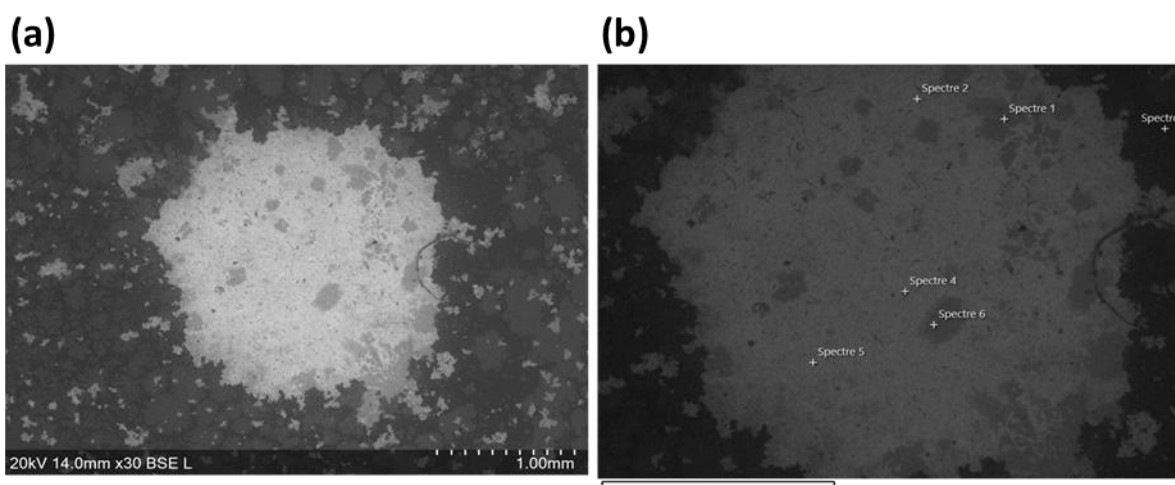


Figure 4-19 : Image MEB du précipité formé lors de la réduction/précipitation du Te élémentaire à partir du lixiviat issu de l'oxydation du lixiviat issu de CSC1 en présence de H_2O_2 ($(\text{S}^2+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$ (excès molaire $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction) : (a) image MEB montrant un agrégat de particules, (b) image MEB indiquant les zones d'analyse EDS (spectres)

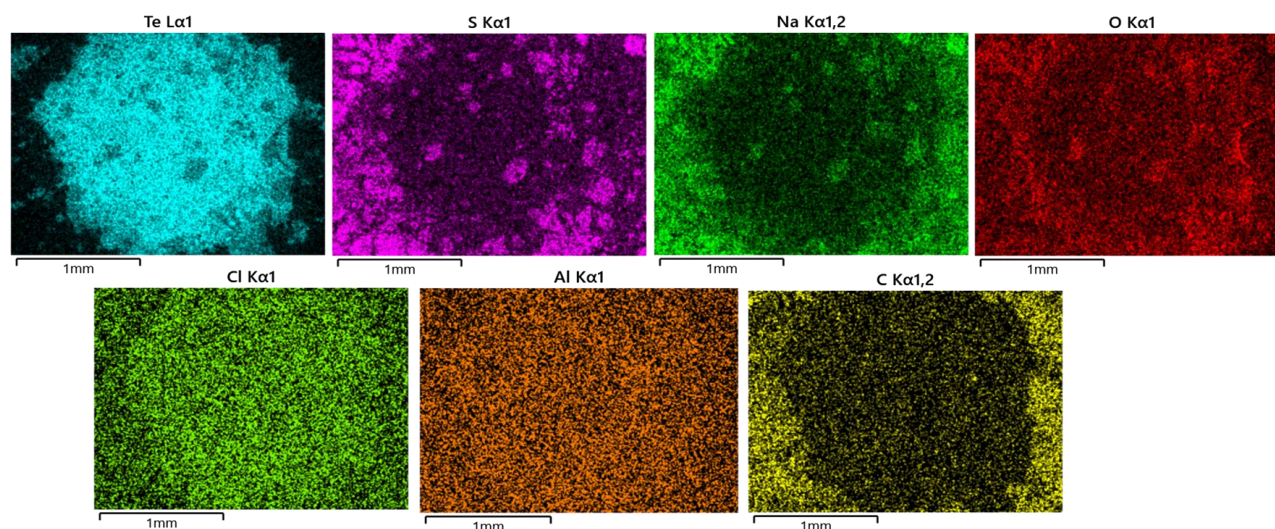


Figure 4-20 : Cartographie EDS du précipité formé lors de la réduction/précipitation du Te élémentaire à partir du lixiviat issu de l'oxydation du lixiviat issu de CSC1 en présence de $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^2+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$ (excès molaire $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction)

Tableau 4-10 : Composition chimique du précipité formé lors de la réduction/précipitation du Te élémentaire à partir du lixiviat issu de l'oxydation du lixiviat issu de CSC1 en présence de $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^2+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$ (excès molaire $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Te} = 1/1$ et $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te} = 3/1$, 70°C , 1 h de réaction)

Élément	% massique
Te	65,3
O	14,7
Na	8,34
Si	9,38
Al	1,82
S	0,18
Total	100

Afin d'identifier les phases cristallines présentes dans le précipité formé, une analyse par DRX a été réalisée. Le diffractogramme, présenté à la **Figure 4-21**, met en évidence la formation prédominante de tellure élémentaire caractérisé par des pics de diffraction intenses et bien définis, indiquant une phase cristalline majoritaire. La présence de pics attribuables au sulfite de sodium (Na_2SO_3) est également observée et constitue l'impureté principale du précipité formée. Cette phase secondaire provient soit d'une solubilisation incomplète du réactif ou, plus vraisemblablement, de la solution réactionnelle interstitielle, puisque le précipité n'a pas été lavé après filtration.

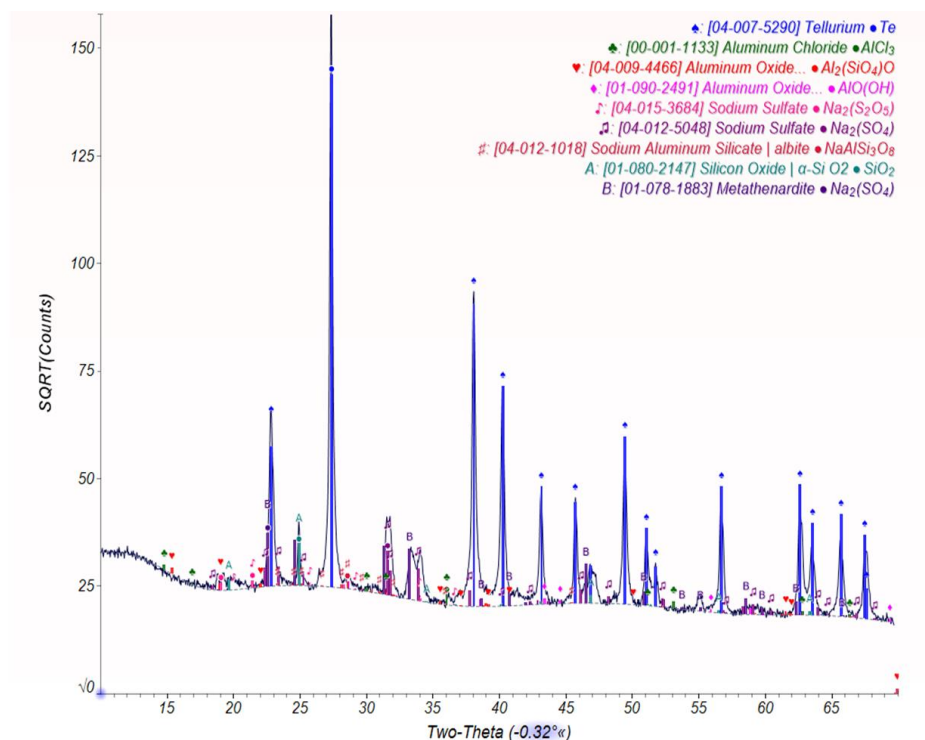


Figure 4-21 : Diffractogramme DRX du précipité formé lors de l'étape de réduction/précipitation du Te présent dans le lixiviat oxydé issu du CSC1

L'ensemble de ces observations démontre que, pour un lixiviat réel riche en Te, l'étape de réduction permet de récupérer efficacement cet élément d'intérêt sous sa forme élémentaire. La proposition d'une précipitation séquentielle du Sb et du Te, avec une étape de précipitation par oxydation pour

le Sb et réduction pour le Te, apparaît donc comme une voie applicable à des lixiviats réels, même sans recirculation. Il est d'ailleurs probable que pour des lixiviats recirculés, plus concentrés en Sb et en Te, des rendements de précipitation encore plus élevés seraient obtenus.

4.4.2 Effet du vieillissement du lixiviat alcalino-sulfureux

Une série supplémentaire d'essais a été réalisée afin d'évaluer l'effet du vieillissement d'un lixiviat réel (lixiviat issu de CSC3) sur l'efficacité de la précipitation du Sb en présence de H_2O_2 . L'objectif était de voir si l'évolution du lixiviat réel, notamment des changements dans les conditions physico-chimiques et la spéciation des éléments d'intérêt, peuvent influencer les rendements de précipitation du Sb et du Te. Pour ce faire, le lixiviat réel issu de la lixiviation du CSC3 a été conservé à température autour de 5°C dans une bouteille en plastique Nalgene fermée, puis soumis à des tests d'oxydation après différents temps d'attente (un jour, une, deux, trois et quatre semaines). Avant la réalisation de chaque essai d'oxydation/précipitation du Sb, le pH, le pOR et les concentrations des éléments d'intérêt ont été mesurés afin de suivre leur évolution lors du vieillissement du lixiviat alcalino-sulfureux. Les résultats présentés dans le [Tableau 4-11](#) montrent que les valeurs demeurent stables tant au niveau des concentration d'intérêt que du pH et du pOR, suggérant qu'aucun phénomène d'oxydation ou de précipitation important ne survient à travers le temps de conservation des lixiviats alcalino-sulfureux. Cela indique que l'effet du vieillissement, initialement attendu sur les paramètres physico-chimiques du lixiviat, demeure négligeable, n'impactant ni les concentrations ni les rendements, et suggère ainsi que des lixiviats conservés peuvent être utilisés sans influence significative des performances du procédé.

Tableau 4-11 : Caractérisation du lixiviat réel à travers le temps

	pH	Eh (mV)	Concentrations (mg/L)	
			Sb	Te
Jour 1	13,65	-560	1 400	7,18
Semaine 1	13,51	-570	1 420	7,55
Semaine 2	13,53	-566	1 550	7,77
Semaine 3	13,44	-588	1 840	9,55
Semaine 4	13,61	-565	1 660	8,33

Les résultats de précipitation présentés dans la **Figure 4-22** montrent que les rendements de précipitation du Sb restent stables et élevés (> 95 %), indépendamment du temps de vieillissement du lixiviat alcalino-sulfureux, ce qui indique que la solution ne semble pas subir d'oxydation ni d'autre changement majeur au fil du temps. Cependant, même en excluant la semaine 2 comme donnée aberrante, le Te présente des rendements qui varient davantage lors de l'étape d'oxydation, ce qui peut être dû à la faible concentration initiale en Te contenu dans le lixiviat réel (7 mg/L), laquelle peut poser plus de risques de se retrouver en-dessous des limites de quantification. Globalement, ces résultats montrent qu'il ne semble pas y avoir d'effet notable du vieillissement de la solution sur le procédé de récupération du Sb et du Te présents dans le lixiviat alcalino-sulfureux.

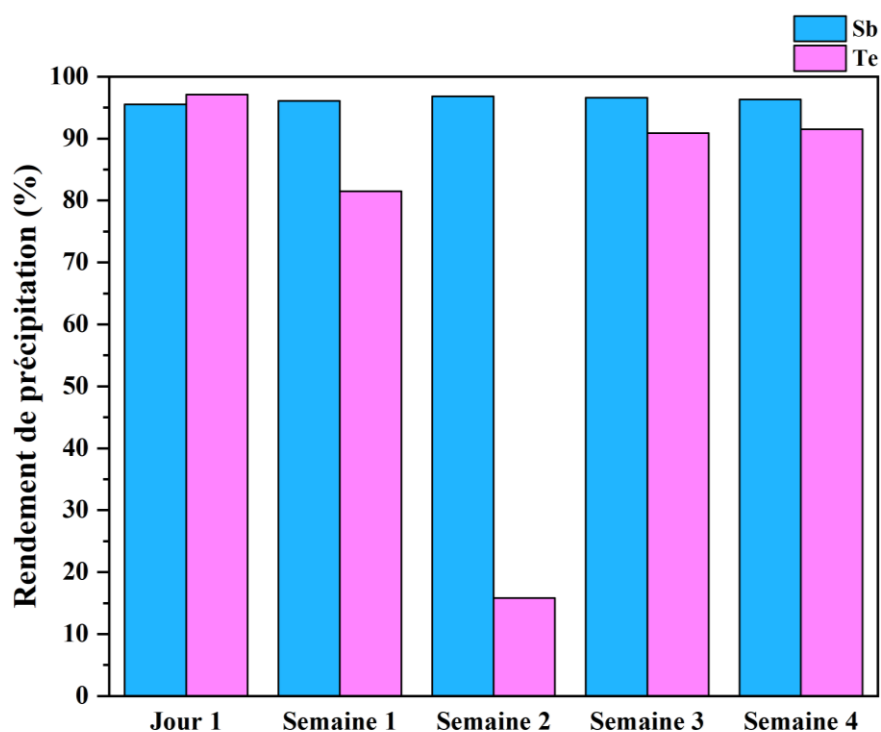


Figure 4-22 : Effet du vieillissement du lixiviat réel sur le rendement de précipitation du Sb et du Te lors de l'étape d'oxydation précipitation en présence de H_2O_2 (ratio molaire $H_2O_2/(S^{2-}+Sb+Te) = 1/1$, 1 h de réaction)

CHAPITRE 5 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

L'objectif principal de ce projet de maîtrise était d'évaluer comparativement les performances de différents procédés visant la récupération du Sb et du Te présents dans les lixiviats alcalino-sulfureux générés lors du prétraitement de mélanges de concentrés de sulfures de Cu.

Une première approche a consisté à évaluer l'applicabilité d'une voie de récupération non sélective reposant sur la précipitation de l'ensemble des éléments d'intérêt (As, Sb, Te) à l'aide de la chaux Ca(OH)_2 , suivie d'éventuelles étapes de dissolution et de traitement en milieu acide afin de les séparer ultérieurement. Cette approche a été étudiée au moyen d'une série d'essais préliminaires de précipitation réalisés sur un lixiviat synthétique. Les résultats obtenus ont toutefois montré que la précipitation à la chaux ne permettait pas la récupération des éléments ciblés (i.e., As, Sb, Te) sans changement des propriétés du lixiviat alcalino-sulfureux, puisque des rendements de précipitation quasi-nuls ont été obtenus pour les trois éléments ciblés.

Une seconde approche a consisté à développer un procédé de récupération sélective reposant sur deux étapes successives, soit une étape d'oxydation visant la précipitation de l'antimoine sous forme de NaSb(OH)_6 , suivie d'une étape de réduction permettant la récupération du tellure restant en solution sous forme de Te élémentaire. Afin d'optimiser les paramètres opératoires de ce procédé, une série d'essais a d'abord été réalisée à partir d'un lixiviat synthétique, contenant respectivement 93 mg/L d'As, 400 mg/L de Sb et 300 mg/L de Te. Dans le cadre de ce travail, l'oxydation a été explorée à l'aide du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), ainsi qu'avec l'air et l'oxygène pur comme agents oxydants alternatifs, en raison de leur potentiel avantage économique par rapport au peroxyde d'hydrogène. L'étape d'oxydation au H_2O_2 a permis de démontrer l'importance du contrôle de la température sur l'efficacité du procédé. En effet, la mise en place d'un système de refroidissement a conduit à une amélioration importante du rendement de précipitation de Sb, passant de 55 à 68%, tout en maintenant une température en-dessous de 55°C. Par ailleurs, la précipitation du Te est restée limitée à environ 20%, confirmant le caractère relativement sélectif de cette étape vis-à-vis du Sb. L'étude de la cinétique a montré que la précipitation du Sb atteint un plateau après environ 60 minutes de réaction, indiquant que l'équilibre du système est rapidement atteint dans les conditions étudiées. Enfin, l'effet de la quantité de H_2O_2 a mis en évidence qu'un ratio molaire optimal $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te})$ se situe entre

0,3/1 et 0,6/1, permettant de maximiser la précipitation du Sb, tout en limitant la co-précipitation du Te ainsi que l'ajout en excès d' H_2O_2 , ce qui permet de diminuer les coûts d'opération.

L'oxydation à l'air n'a pas permis la précipitation du Sb dans les conditions étudiées, ce qui peut s'expliquer par un manque de réactifs oxydants et qui se traduit par une absence de variation significative du pH (i.e., les ions S^{2-} ne semblent pas avoir été oxydés en SO_4^{2-}) et du pOR (i.e., conditions pas suffisamment oxydantes pour favoriser la précipitation du Sb). Ces résultats indiquent que l'air, utilisé seul à température ambiante et en absence d'agents catalytiques, ne permet pas d'atteindre un potentiel oxydant suffisant pour oxyder les espèces soufrées (S^{2-}) et ainsi initier la formation de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$. L'oxydation à l' O_2 pur s'avère très efficace pour la précipitation sélective du Sb, permettant d'atteindre des rendements supérieurs à 95%, tandis que seulement 15% du Te co-précipite. Cette meilleure sélectivité peut être expliquée par l'oxydation efficace des ions (S^{2-}) et l'augmentation du pOR, favorisant la formation de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$. Par ailleurs, les analyses MEB-EDS du précipité obtenu en présence de O_2 pur indiquent la formation de cristaux plus réguliers, suggérant une précipitation mieux contrôlée que dans le cas du H_2O_2 . Ces résultats mettent en évidence le fort potentiel de l' O_2 comme agent oxydant sélectif et économiquement avantageux. Toutefois, ils soulignent la nécessité d'optimiser les conditions opératoires (i.e., débit d' O_2 , quantité d' O_2 , température de la réaction) afin d'investiguer davantage cette voie d'oxydation dans une perspective d'application industrielle.

L'étape de réduction subséquente a permis la récupération du Te restant en solution sous forme de Te élémentaire. Les résultats de la cinétique montrent que la précipitation du Te se caractérise par une phase initiale sans précipitation notable, suivie d'une augmentation rapide du rendement atteignant environ 92% après 40 minutes, ce qui est expliqué par une étape de nucléation préalable relativement lente suivi de la cristallisation. L'effet de la quantité de H_2O_2 sur l'efficacité de l'étape de réduction subséquente démontre que cette dernière est dépendante des conditions d'oxydation utilisée en amont pour la récupération du Sb. Plus précisément, la quantité de peroxyde ajoutée lors de l'oxydation influence directement la quantité de Te restant en solution et donc sa récupération lors de l'étape de réduction. À cet effet, le ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{S}^{2-} + \text{Sb} + \text{Te}) = 1/1$ a été identifié comme optimal pour la récupération sélective du Sb et du Te, assurant un compromis entre une précipitation efficace du Sb lors de l'étape d'oxydation et un rendement maximal du Te lors de l'étape de réduction.

L'oxydation au H_2O_2 appliquée aux lixiviats réels issus de l'application de la LAS à deux mélanges de concentrés de sulfures de Cu (CSC1 et CSC3), réalisée sous les conditions opératoires optimales établies à partir du lixiviat synthétique (ratio $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{S}^{2-}+\text{Sb}+\text{Te}) = 1/1$, temps de réaction de 1 h et utilisation d'un système de refroidissement), met en évidence l'influence importante de la concentration initiale des éléments cibles en solution sur les rendements de précipitation. En effet, le lixiviat réel issu de la LAS sur CSC3 présente une concentration en Sb nettement plus élevée ($\sim 1\,400$ mg/L) que le lixiviat synthétique (~ 430 mg/L), tandis que la teneur en Te est beaucoup plus faible (~ 7 mg/L vs 300 mg/L). Cette différence de composition se traduit par des rendements de précipitation supérieurs pour le Sb dans le lixiviat réel ($> 95\%$ pour le lixiviat issu de CSC3 vs 68% pour le lixiviat synthétique), ce qui peut s'expliquer par une sursaturation plus importante de l'élément, favorisant la formation de quantités plus importantes de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ avant l'atteinte de l'équilibre de solubilité de l'espèce. Par ailleurs, l'étude du vieillissement du lixiviat réel montre que les paramètres physico-chimiques (pH, Eh) ainsi que les rendements de précipitation du Sb demeurent relativement stables dans les 4 mois suivant la production du lixiviat alcalino-sulfureux, indiquant une bonne stabilité du lixiviat alcalino-sulfureux et des performances de récupération sélective du Sb et du Te du procédé développé.

Dans une perspective de vérification de la robustesse du procédé, les conditions opératoires optimales ont été appliquées à un second lixiviat réel de composition contrastée (issu de l'application de la LAS à CSC1), caractérisé par des teneurs plus élevées en Te (~ 165 mg/L) et en Bi (~ 115 mg/L), ainsi que la présence d'Au (~ 30 mg/L), mais des concentrations plus faibles en Sb (~ 32 mg/L) et en As (~ 10 mg/L). L'application des conditions opératoires optimales à ce lixiviat réel a permis de mettre en évidence la possibilité de précipiter efficacement le Bi lors de l'étape d'oxydation, sous forme de Bi_2S_3 avec un rendement élevé (98%), confirmant l'applicabilité du procédé pour la récupération de cet élément. Une précipitation de l'Au a également été observée, possiblement sous forme d'un composé Au–Te. Ces résultats montrent que le procédé développé ne se limite pas à la récupération du Sb, mais peut également permettre la valorisation d'autres éléments présents dans les lixiviats, renforçant ainsi sa robustesse et son intérêt pour le traitement des lixiviats issus de la LAS de compositions variées. Par ailleurs le Te restant en solution a pu être récupéré efficacement (90%) lors de l'étape de réduction subséquente. Les analyses MEB-EDS

indiquent que le précipité (probablement constitué de tellure élémentaire) est majoritairement composé de Te (65% massique), ainsi que d'O (15%), de Si (9,4%) et de Na (8,3%).

Les travaux réalisés dans le cadre de ce projet ont permis de démontrer la faisabilité d'un procédé hydrométallurgique en deux étapes (oxydation puis réduction) pour la récupération sélective d'éléments d'intérêt à partir de lixiviats de la LAS des concentrés de Cu. L'optimisation des conditions opératoires a mis en évidence l'efficacité du H_2O_2 pour la précipitation sélective et efficace du Sb, ainsi que le potentiel de l' O_2 pur comme agent oxydant alternatif. L'étape de réduction a permis la récupération du Te sous sa forme élémentaire, tandis que l'application du procédé à des lixiviats réels a confirmé sa robustesse envers des variations de composition, en plus de permettre la valorisation d'autres éléments tels que le Bi et possiblement l'Au. Ces résultats mettent en évidence l'intérêt du procédé pour le traitement d'une matrice complexe comme celle des lixiviats alcalino-sulfureux issus de la LAS. Toutefois, des travaux complémentaires sont nécessaires afin de :

- Approfondir l'optimisation des conditions opératoires des étapes d'oxydation, notamment pour l'injection de l' O_2 (débit, quantité, température), cette voie apparaissant comme la plus prometteuse en raison de sa meilleure sélectivité potentielle et de ses avantages économiques par rapport au H_2O_2 ;
- Mieux comprendre l'influence de la composition initiale des lixiviats alcalino-sulfureux sur les performances de récupération, notamment dans les cas où des éléments tels que le Sb, le Bi et l'Au sont présents à des concentrations élevées et peuvent co-précipiter lors de l'oxydation ; dans ce contexte, le développement de procédés de séparation en aval est nécessaire, incluant une étape de re-dissolution du précipité suivie de techniques de séparation (extraction par solvant, échange d'ions, précipitation sélective) afin de récupérer les éléments individuellement ; des étapes de purification des précipités devront également être envisagées pour obtenir des produits vendables ;
- Évaluer la mise à l'échelle du procédé à travers des essais à plus grande échelle permettant de produire des quantités significatives de précipités et de valider la reproductibilité des performances de l'étape de l'oxydation et aussi de la réduction. Cette démarche devra également inclure l'élaboration de scénarios de gestion des effluents résiduels, notamment l'enlèvement et la stabilisation de l'arsenic restant en solution, ainsi que le traitement de l'effluent final riche en sulfates afin de respecter les normes environnementales ;

- Réaliser une évaluation technico-économique approfondie du procédé, intégrant les coûts liés aux réactifs (notamment la comparaison entre H_2O_2 et O_2), à l'énergie, aux équipements et au traitement des effluents finaux, ainsi que les bénéfices associés à la valorisation des éléments récupérés et sous quelles formes vendables. Cette analyse devra également être étendue aux étapes de la lixiviation et la gestion des effluents, afin d'obtenir une vision globale de la viabilité économique sans oublier l'intégration de la recirculation des lixiviats qui est considérée comme un levier potentiel pour la réduction de la consommation de réactifs. Par ailleurs, l'étude des étapes de lavage (rinçage) des précipités devra également être envisagée afin d'améliorer leur pureté et leur valorisation.

RÉFÉRENCES

- Adham, K., Lee, C., Francey, S., Hussein, A. M. S., Lemieux, D., & Mai, J. P. (2019). A comparison of roasting technologies for arsenic removal from copper concentrates. Conference of Metallurgists 2019, ISBN: 978-1-926872-44-5.
- Anderson, C.G. (1992). Processing of antimony at the Sunshine Mine. Conference TMS 1992, San Diego, USA.
- Anderson, C. G., & L Ernest. (1993). Leaching of antimony from a refractory precious metals concentrate. *Hydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Innovation*, 342-363.
- Anderson, C. G. (1994a). Antimony Recovery. Sunshine Mining Company.
- Anderson, C. G. (1994b). Antimony separation process. United States Patent and Trademark Office Brevet - US5290338A.
- Anderson, C. G. (2016). Alkaline sulfide gold leaching kinetics. *Minerals Engineering*, 92, 248-256. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.009>
- Ashiq, A., Kulkarni, J., & Vithanage, M. (2019). Hydrometallurgical recovery of metals from E-waste. In *Electronic Waste Management and Treatment Technology* (pp. 225-246). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816190-6.00010-8>
- Aurubis. (2013). Copper book for architecture - Nordic Copper. ISBN 978-91-637-3300-0.
- Awe, S. A., Samuelsson, C., & Sandström, Å. (2010). Dissolution kinetics of tetrahedrite mineral in alkaline sulphide media. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 167-172. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.014>
- Awe, S. A., & Sandström, Å. (2010). Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution. *Minerals Engineering*, 23(15), 1227-1236. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.08.018>
- Awe, S. A., & Sandström, Å. (2013). Electrowinning of antimony from model sulphide alkaline solutions. *Hydrometallurgy*, 137, 60-67. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.04.006>
- Awe, S. A., Sundkvist, J.-E., Bolin, N.-J., & Sandström, Å. (2013). Process flowsheet development for recovering antimony from Sb-bearing copper concentrates. *Minerals Engineering*, 49, 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.026>
- Bailey, C., Ferguson, J., Lebaron, C., Boyton, M., & Corby G Anderson. (2018). Hydrometallurgical recovery of tellurium. Technical report, 46 p. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.27038.84806>
- Baláz, P. (2000). Antimony and arsenic extraction from sulfides pretreated chemical processing. *Minor Elements*, 285-292.
- Baláz, P., & Achimovičová, M. (2006). Mechano-chemical leaching in hydrometallurgy of complex sulphides. *Hydrometallurgy*, 84(1-2), 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.04.006>
- Baláz, P., Achimovičová, M., Bastl, Z., Ohtani, T., & Sánchez, M. (2000). Influence of mechanical activation on the alkaline leaching of enargite concentrate. *Hydrometallurgy*, 54(2-3), 205-216. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00071-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00071-7)
- Bartlett, R. W. (1992). Upgrading copper concentrate by hydrothermally converting chalcopyrite to digenite. *Metallurgical Transactions B*, 23(3), 241-248. <https://doi.org/10.1007/BF02656279>

- Broadhurst, J. L., Petrie, J. G., & Von Blottnitz, H. (2007). Understanding element distribution during primary metal production. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 116(1), 1-16. <https://doi.org/10.1179/174328507X163751>
- Chagnes, A., & Pospiech, B. (2013). A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(7), 1191-1199. <https://doi.org/10.1002/jctb.4053>
- Chakraborti, N., & Lynch, D. C. (1983). Thermodynamics of roasting arsenopyrite. *Metallurgical Transactions B*, 14(2), 239-251. <https://doi.org/10.1007/BF02661020>
- Chen, H., Wu, H., Dai, Y., Shi, H., Sun, X., Qiu, F., & Zhang, T. (2024). Continuous recovery of tellurium and cadmium from simulated CdTe leachates using a fixed-bed-column adsorption system. *Journal of Cleaner Production*, 478, 143944. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.143944>
- Coman, V., Robotin, B., & Ilea, P. (2013). Nickel recovery/removal from industrial wastes : A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 73, 229-238. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.01.019>
- Das, A. (2001). Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions. *Talanta*, 55(1), 1-28. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00400-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00400-3)
- Das, D., Gupta, U., & Das, A. K. (2012). Recent developments in solid phase extraction in elemental speciation of environmental samples with special reference to aqueous solutions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 38, 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.01.020>
- Dayton, S. (1982). Equity silver on line with leach plant. *Engineering and Mining Journal*, 183(1), 78-83.
- Debelletfontaine, H., Chakchouk, M., Foussard, J. N., Tissot, D., & Striolo, P. (1996). Treatment of organic aqueous wastes : Wet air oxidation and wet peroxide oxidation®. *Environmental Pollution*, 92(2), 155-164. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00100-X](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00100-X)
- Deschênes, G. (2016). Treatment of gold-telluride ores. In *Gold ore processing : Project development and operations* (2nd Edition), pp. 919-926. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00051-7>
- Dreisinger, D. (2006). Copper leaching from primary sulfides : Options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy*, 83(1-4), 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.032>
- Dreisinger, D., & Abed, N. (2002). A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I : Kinetic analysis. *Hydrometallurgy*, 66(1-3), 37-57. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00079-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00079-8)
- Dunn, G. M. (2014). Hydrometallurgical method for the removal of radionuclides from radioactive copper concentrates, U.S. Patent and Trademark Office Brevet - No. US 9,587,290 B2.
- Dupont, D., Arnout, S., Jones, P. T., & Binnemans, K. (2016). Antimony recovery from end-of-life products and industrial process residues : A critical review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(1), 79-103. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0043-y>
- Edwards, C. R. (1985). Equity Leach Plant. *CIM Bulletin*, 78(884), 84-93.
- Filippou, D., St-Germain, P., & Grammatikopoulos, T. (2007). Recovery of metal values from copper-arsenic minerals and other related resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 28(4), 247-298. <https://doi.org/10.1080/08827500601013009>
- Flores, G. A., Risopatron, C., & Pease, J. (2020). Processing of complex materials in the copper industry : Challenges and opportunities ahead. *JOM*, 72(10), 3447-3461. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04255-9>

- Fountain, C. (2013). The whys and wherefores of penalty elements in copper concentrates. *Metallurgical Plant Design and Operating Strategies (MetPlant 2013)*, 502-518.
- Francey, S., Hussein, A. M. S., Lemieux, D., & Mai, J. P. (2019). A comparison of roasting technologies for arsenic removal from copper concentrates. *Proceedings of the Conference of Metallurgists (COM)*. Conference of Metallurgists, Vancouver, Canada.
- Goldfarb, R. J. (2017). Tellurium. In *Critical Mineral Resources of the United States: Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply* (pp. R1-R27). U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/pp1802R>
- Goldschmidt, V. M. (1926). Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21), 477-485.
- Guo, X., Xu, Z., Li, D., Tian, Q., Xu, R., & Zhang, Z. (2017). Recovery of tellurium from high tellurium-bearing materials by alkaline sulfide leaching followed by sodium sulfite precipitation. *Hydrometallurgy*, 171, 355-361. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.010>
- Habashi, F., & Toor, T. (1979). Aqueous oxidation of chalcopryrite in hydrochloric acid. *Metallurgical Transactions B*, 10(1), 49-56. <https://doi.org/10.1007/BF02653971>
- Harvey, T. J., & Yen, W. T. (1998). The influence of chalcopryrite, galena and pyrite on the selective extraction of zinc from base metal sulphide concentrates. *Minerals Engineering*, 11(1), 1-21. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00135-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00135-0)
- Havlik, T. (2008). *Hydrometallurgy principles and application*. Woodhead Publishing, 552 p. ISBN-10 : 1845694074
- Hii, K., Baroutian, S., Parthasarathy, R., Gapes, D. J., & Eshtiaghi, N. (2014). A review of wet air oxidation and thermal hydrolysis technologies in sludge treatment. *Bioresource Technology*, 155, 289-299. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.066>
- Holmström, Å., Hedström, L., Lundholm, K., Andersson, M., & Nevatalo, L. (2014). Partial roasting of copper concentrate with stabilisation of arsenic and mercury. *46th Annual Canadian Mineral Processors Operators Conference*.
- Hosseinipour, S., Alamdari, E. K., & Sadeghi, N. (2023). Avrami model for the description of nucleation and growth of tellurium during cementation by copper in the sulfate media. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 54(5), 2670-2679. <https://doi.org/10.1007/s11663-023-02865-7>
- International Copper Study Group. (2023). *The World Copper Factbook 2023*. International Copper Study Group. <https://www.icsg.org>
- Jomoto. (1998). Method of extracting fluorine from minerals or mineral species. United States Patent and Trademark Office Brevet - No. US 5,830,424.
- Kapusta, J. P. T. (2004). JOM world nonferrous smelters survey, part I: Copper. *JOM*, 56(7), 21-27. <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0086-6>
- Krishnan, S., Zulkapli, N. S., Kamyab, H., Taib, S. M., Din, M. F. B. M., Majid, Z. A., Chairapat, S., Kenzo, I., Ichikawa, Y., Nasrullah, M., Chelliapan, S., & Othman, N. (2021). Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101525. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101525>
- Küçükoğlu, Ö., Çetiner, B. N., Morcalı, M. H., & Aktaş, S. (2022). Comparison of the antimony cementation from chloride media using various cementators. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 39(2), 793-804. <https://doi.org/10.1007/s42461-021-00489-6>

- Lane, D. J., Cook, N. J., Grano, S. R., & Ehrig, K. (2016). Selective leaching of penalty elements from copper concentrates : A review. *Minerals Engineering*, 98, 110-121. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.006>
- Li, D., Guo, Y., Deng, T., Chen, Y.-W., & Belzile, N. (2014). Solvent extraction of tellurium from chloride solutions using tri-n-butyl phosphate : Conditions and thermodynamic data. *The Scientific World Journal*, 2014, 1-6. <https://doi.org/10.1155/2014/458705>
- Luo, D., Fernández De Labastida, M., Cortina, J. L., & Lopez, J. (2023). Recovery of antimony and bismuth from arsenic-containing waste streams from the copper electrorefining circuit: An example of promoting critical metals circularity from secondary resources. *Journal of Cleaner Production*, 415, 137902. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137902>
- Luo, D., Wu, X., Vázquez, B., Maestre, M., Davoise, D., Lopez, J., & Cortina, J. L. (2024). Selective recovery of antimony from Sb-bearing copper concentrates by integration of alkaline sulphide leaching solutions and microwave-assisted heating : A new sustainable processing route. *Science of The Total Environment*, 951, 175576. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175576>
- Marin, K. M. G., El Mabtouti, S., Coudert, L., & Boulanger, J. F. (2025). Selective leaching of deleterious elements by alkaline sulfide leaching from copper sulfide concentrates. *Proceedings of the 63rd Conference of Metallurgists, COM 2024* (pp. 295-303).
- Mihajlovic, I., Strbac, N., Zivkovic, Z., Kovacevic, R., & Stehernik, M. (2007). A potential method for arsenic removal from copper concentrates. *Minerals Engineering*, 20(1), 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.04.006>
- Mishra, V. S., Mahajani, V. V., & Joshi, J. B. (1995). Wet air oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(1), 2-48. <https://doi.org/10.1021/ie00040a001>
- Moats, M., Alagha, L., & Awuah-Offei, K. (2021). Towards resilient and sustainable supply of critical elements from the copper supply chain: A review. *Journal of Cleaner Production*, 307, 127207. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127207>
- Mopungite Mineral Data*. (2026). <https://webmineral.com/data/Mopungite.shtml>
- Nadkarni, R. M., & Kusik, C. L. (1975). Method for removing arsenic and antimony from copper ore concentrates. United States Patent and Trademark Office Brevet - US3911078A.
- Navarro, P., Simpson, J., & Alguacil, F. J. (1999). Removal of antimony (III) from copper in sulphuric acid solutions by solvent extraction with LIX 1104SM. *Hydrometallurgy*, 53(2), 121-131. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00033-X)
- Nishad, P. A., Bhaskarapillai, A., & Mohan, T. V. K. (2022). Speciality commercial ion exchange resins for use in nuclear industries for antimony removal: A systematic study. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 6, 100087. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100087>
- Nixon, D. (2013). Method for treating arsenic containing materials. European Patent Office Brevet - WO2012051652A1.
- Parada, F., Jeffrey, M. I., & Asselin, E. (2014). Leaching kinetics of enargite in alkaline sodium sulphide solutions. *Hydrometallurgy*, 146, 48-58. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.03.003>
- Parizot, M. (2022). The Copper Gap. CIM Magazine. <https://magazine.cim.org/fr/actualit%25C3%25A9s/2022/the-copper-gap-fr/>
- Parsons, R. (1967). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 13(4), 471. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(67\)80059-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(67)80059-7)

- Podobińska-Staniec, M., Wiktor-Sułkowska, A., Kustra, A., & Lorenc-Szot, S. (2025). Copper as a critical resource in the energy transition. *Energies*, 18(4), 969. <https://doi.org/10.3390/en18040969>
- Presentato, A., Piacenza, E., Darbandi, A., Anikovskiy, M., Cappelletti, M., Zannoni, D., & Turner, R. J. (2018). Assembly, growth and conductive properties of tellurium nanorods produced by *Rhodococcus aetherivorans* BCP1. *Scientific Reports*, 8(1), 3923. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22320-x>
- Reeve, J., Cross, K., Smith, R., & Oreskes, N. (1990). Olympic Dam copper–uranium–gold–silver deposit. In *Geology of the Mineral Deposits of Australia and Papua New Guinea*, pp. 1009-1035.
- Rohner, P., Loraine, J., MacDonald, L., Ross, M., Bangerter, P., & Baillie, J. (2021). The economics of removing arsenic from copper concentrates using the Toowong Process. *Canadian Mineral Processors Conference*.
- Salomon-de-Friedberg, H. (2016). Tackling impurities in copper concentrates. <https://www.teck.com/media/Tackling-Impurities-in-Copper-Concentrates.pdf>.
- Schlesinger, M. (2024). Extractive metallurgy of copper (6^e éd.). Elsevier, ISBN: 9780128218754.
- Shao, L., Diao, J., Ji, C., & Li, G. (2020). A novel and clean process for extracting tellurium and bismuth from Dashuigou tellurium ore by oxidizing leaching. *Hydrometallurgy*, 191, 105205. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105205>
- Siddiqui, S., Keswani, M., Brooks, B., Fuerst, A., & Raghavan, S. (2013). A study of hydrogen peroxide decomposition in ammonia-peroxide mixtures (APM). *Microelectronic Engineering*, 102, 68-73. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2012.04.003>
- Silwamba, M., Ito, M., Hiroyoshi, N., Tabelin, C. B., Hashizume, R., Fukushima, T., Park, I., Jeon, S., Igarashi, T., Sato, T., Nyambe, I., Nakata, H., Nakayama, S., & Ishizuka, M. (2022). Alkaline leaching and concurrent cementation of dissolved Pb and Zn from zinc plant leach residues. *Minerals*, 12(4), 393. <https://doi.org/10.3390/min12040393>
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Strukul, G. (2013). Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant. Springer Science & Business Media, ISBN: 978-0-7923-1771-5. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-0984-2>
- Tian, Q., Qiao, S., Guo, X., He, Z., Xu, Z., & Li, D. (2025). Recovery and high-purity preparation of tellurium from secondary sources—A Review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 11(4), 3361-3387. <https://doi.org/10.1007/s40831-025-01248-3>
- Tongamp, W., Takasaki, Y., & Shibayama, A. (2010a). Precipitation of arsenic as Na₃AsS₄ from Cu₃AsS₄–NaHS–NaOH leach solutions. *Hydrometallurgy*, 105(1-2), 42-46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.07.007>
- Tongamp, W., Takasaki, Y., & Shibayama, A. (2010b). Selective leaching of arsenic from enargite in NaHS–NaOH media. *Hydrometallurgy*, 101(1-2), 64-68. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.020>
- Torrise, C. (2001). Leaching of fluorine bearing minerals from lead and zinc concentrates. *Minerals Engineering*, 14(12), 1637-1648. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00182-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00182-0)
- U.S. Geological Survey. (2025). *Copper* - U.S. Geological Survey, Scientific Investigations Report, pp. 64-65.

- Viñals, J., Roca, A., Hernández, M. C., & Benavente, O. (2003). Topochemical transformation of enargite into copper oxide by hypochlorite leaching. *Hydrometallurgy*, 68(1-3), 183-193. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00200-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00200-1)
- Wikedzi, A., Sandström, Å., & Awe, S. A. (2016). Recovery of antimony compounds from alkaline sulphide leachates. *International Journal of Mineral Processing*, 152, 26-35. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.05.006>
- Wilkomirsky, I., Parra, R., Parada, F., Balladares, E., Etcheverry, J., & Díaz, R. (2020). Partial roasting of high-arsenic copper concentrates. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 51(5), 2030-2038. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01893-x>
- Wu, L.-K., Li, Y.-Y., Cao, H.-Z., & Zheng, G.-Q. (2015). Copper-promoted cementation of antimony in hydrochloric acid system: A green protocol. *Journal of Hazardous Materials*, 299, 520-528. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.053>
- Xu, L., Xiong, Y., Zhang, G., Zhang, F., Yang, Y., Hua, Z., Tian, Y., You, J., & Zhao, Z. (2020). An environmental-friendly process for recovery of tellurium and copper from copper telluride. *Journal of Cleaner Production*, 272, 122723. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122723>
- Xu, Z., Guo, X., Li, D., Tian, Q., & Zhu, L. (2020a). Optimization of tellurium and antimony extraction from residue generated in alkaline sulfide leaching of tellurium-bearing alkaline skimming slag using central composite design. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 37(2), 493-505. <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00180-2>
- Xu, Z., Guo, X., Li, D., Tian, Q., & Zhu, L. (2020b). Selective recovery of Sb and Te from the sodium sulfide leach solution of Te-bearing alkaline skimming slag by drop-wise H₂O₂ addition followed by Na₂S–Na₂SO₃ precipitation. *Hydrometallurgy*, 191, 105219. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105219>
- Xu, Z., Jia, L., Guo, X., Dong, B., He, Z., Wang, Q., Tian, Q., Tian, Z., & Tian, Q. (2023). Efficient recovery of tellurium from copper telluride slag and tellurium slag by alkaline sulfide leaching followed by sodium sulfite reduction. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4480770>
- Yang, T., Lai, Q., Tang, J., & Chu, G. (2002). Precipitation of antimony from the solution of sodium thioantimonite by air oxidation in the presence of catalytic agents. *Journal of Central South University of Technology*, 9(2), 107-111. <https://doi.org/10.1007/s11771-002-0053-8>
- Yang, W., Cao, H., Wang, Y. P., Long, T., Wan, H., Li, H., & Dong, P. (2019). Dissolution kinetics of tellurium from gold concentrate during alkaline sulphide leaching. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 119(10). <https://doi.org/10.17159/2411-9717/693/2019>
- Yang, W., Lan, X., Wang, Q., Dong, P., & Wang, G. (2021). Selective pre-leaching of tellurium from telluride-type gold concentrate. *Frontiers in Chemistry*, 9, 593888. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.593888>
- Zhang, X., Xie, N., Guo, Y., Niu, D., Sun, H., & Yang, Y. (2021). Insights into adsorptive removal of antimony contaminants: Functional materials, evaluation and prospective. *Journal of Hazardous Materials*, 418, 126345. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126345>
- Zhu, Y. N., Zhang, X. H., Xie, Q. L., Wang, D. Q., & Cheng, G. W. (2006). Solubility and stability of calcium arsenates at 25°C. *Water, Air, and Soil Pollution*, 169(1-4), 221-238. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-2099-y>

Annexe 1 – Caractérisation des concentrés de sulfures à l'étude

- Analyse granulométrique

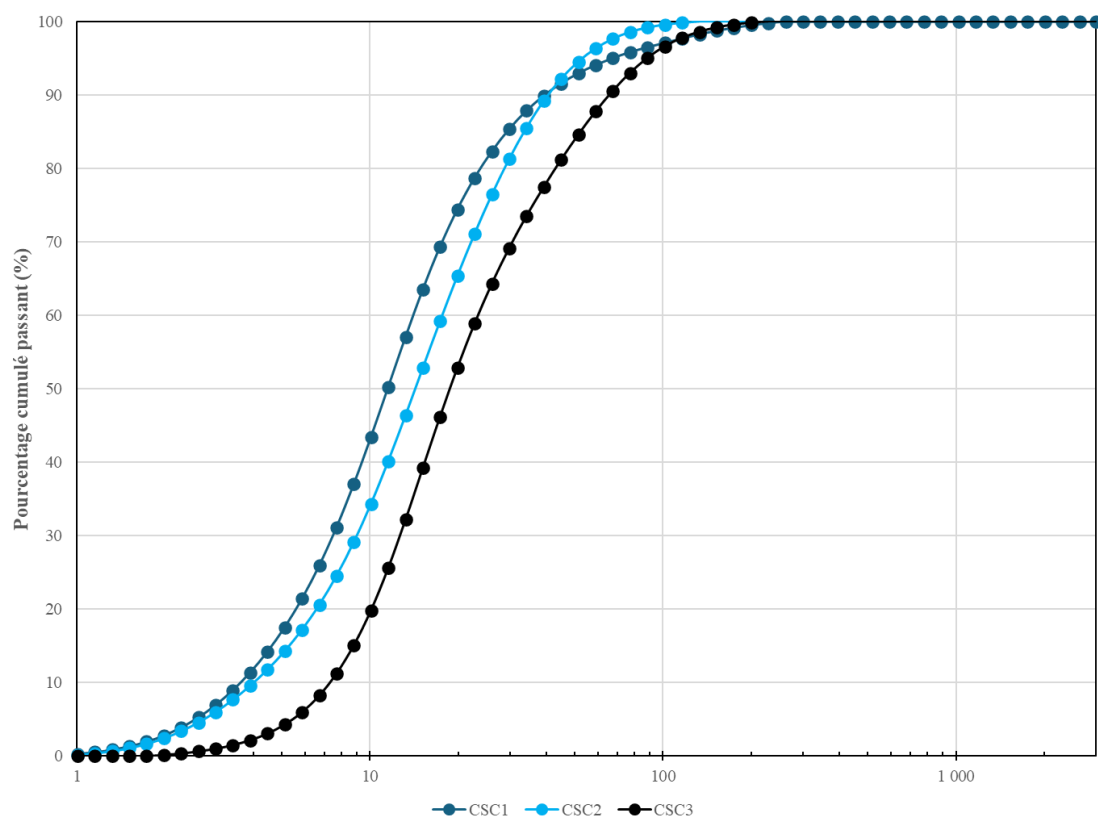


Figure A1-1 : Distribution granulométrique des concentrés de cuivre

- **Composition chimique**

Tableau A1-1 : Composition chimique de CSC1, CSC2 et CSC3

Élément	CSC 1	CSC 2	CSC 3
Cu (%)	18,2 ± 0,5	19,7 ± 0,5	23,8
Fe (%)	20,9 ± 1,1	24,6 ± 0,7	13,8
S (%)	24,2 ± 1,8	24,5 ± 0,9	25,9
Zn (%)	4,7 ± 0,15	1,59 ± 0,04	-
Si (%)	1,41 ± 0,82	2,27 ± 0,78	-
Pb (%)	1,38 ± 0,07	0,18 ± 0,01	-
Mg (%)	0,17 ± 0,03	0,14 ± 0,02	-
Ca (%)	2,47 ± 0,19	0,73 ± 0,03	-
Ag (ppm)	927 ± 49	577 ± 44	7 740
As (ppm)	168 ± 11	209 ± 30	20 300
Au (ppm)	253 ± 14	414 ± 31	<10
Bi (ppm)	<500	1 321 ± 99	1 500
Cd (ppm)	200 ± 0	52,2 ± 18,3	-
Sb (ppm)	132 ± 25	87,3 ± 23,1	62 700
Se (ppm)	92,1 ± 10,4	98,4 ± 10,9	-
Sn (ppm)	400 ± 162	400 ± 43	-
Te (ppm)	296 ± 26,6	608 ± 51	208

- **Caractérisation minéralogique**

Tableau A1-2 : Composition minéralogique de CSC1, CSC2 et CSC3

Minéral	CSC 1 (%)	CSC 2 (%)	CSC 3 (%)
Chalcopyrite	52,6	56,3	30
Chalcostibite	-	-	37
Pyrite / pyrrhotite	8,38	8,41	-
Sphalérite	6,89	2,45	11
Galène	1,39	2,32	3
Quartz	2,58	4,33	-
Autres	28,2	25,1	19