

Lixiviation Simultanée du Cuivre et Cobalt dans le Système $\text{CuFeS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_2\text{O}_3$ régie par la boucle $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$

MBUYA ILUNGA Bienvenu*¹, TSHIBANDA NTAKAMUTSHI Patrick², MUHUNGU TSHUYI Symphorien¹,
KAWAMA NGOIE Francis¹, KASONGO KALENGA Gigi², NKULU WA NGOIE Guy³

Paper History

Received:

December 28, 2018

Revised:

March 03, 2019

Accepted:

May 16, 2019

Published:

July 27, 2019

Keywords:

Leaching, sulphide ore, oxidized ore, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, oxidant, reductant.

ABSTRACT

Simultaneous Leaching of Copper and Cobalt in The $\text{CuFeS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_2\text{O}_3$ System Governed by the $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ loop

The current technological and economic constraints impose the development of efficient and eco-friendly processes for the simultaneous treatment of sulphide and oxidized ores. This work investigated the simultaneous extraction of copper and cobalt from the ternary chalcopyrite-magnetite-heterogenite system ($\text{CuFeS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_2\text{O}_3$) without the addition of oxidizing and reducing reagents. The redox pair ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), called loop $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$, created and maintained in the reaction medium served to make this simultaneous leaching possible. The following parameters were considered: acidity (75, 204, 332 and 460 g/L), temperature (25, 40, 60 and 80°C), and mass of iron oxide (8, 16, 24, 32 g). The copper and cobalt solubilization yields obtained were 89.93% and 95.72% at 32 g and 80 ° C. The results showed that solubilization of cobalt was not influenced by temperature.

¹Département de Métallurgie, Faculté Polytechnique, Université de Likasi, B.P. 1946, Likasi, Haut-Katanga, R. D. Congo.

²Département de Chimie Industrielle, Faculté Polytechnique, Université de Lubumbashi, B.P. 1825, Lubumbashi, Haut -Katanga, R. D. Congo.

³Département de Métallurgie, Faculté Polytechnique, Université de Lubumbashi, B.P. 1825, Lubumbashi, Haut -Katanga, R. D. Congo.

* To whom correspondence should be addressed: mbuya.bienvenu@gmail.com

INTRODUCTION

L'utilisation croissante du cobalt en raison de la demande accrue dans les technologies de stockage d'énergie crée un environnement dans lequel le traitement amélioré des minerais cobaltifères peut faire gros impacts [MBUYA *et al.*, 2018a]. Par ailleurs, l'industrie métallurgique est confrontée à de défis majeurs pour l'extraction des métaux, en particulier la nécessité d'extraire les ressources naturelles d'une manière durable et écologiquement acceptable tout en répondant aux objectifs économiques sur des marchés volatils. L'utilisation de minerais à faible teneur avec des minéralogies de plus en plus complexes, la rareté de l'eau, et la gestion des résidus sont aussi des problèmes résurgents. L'hydrométallurgie, et en particulier le procédé de lixiviation, n'en est pas épargnée. Il est donc possible de relever certains de ces défis avec le développement continu des technologies prometteuses comme alternative aux procédés conventionnellement utilisés pour le traitement des minerais mixtes.

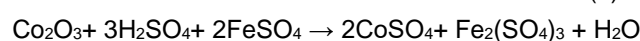
La région de Copperbelt abrite l'une des plus grandes réserves de Cu et de Co au monde [USGS, 2014 ; DECREE *et al.*, 2015], avec une variabilité minéralogique entre les différents gisements de la région, et parfois même dans le même gisement [HITZMAN *et al.*, 2005 ; SELLEY *et al.*, 2005]. Cette variabilité de la minéralogie dans un gisement entraîne habituellement des réponses différentes

au cours du traitement métallurgique [MBUYA *et al.*, 2018a]. Certains minéraux de cuivre et de cobalt comme la malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), l'azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), et la kolwezite ($(\text{Cu}, \text{Co})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) sont facilement lessivés dans des conditions acides. D'autres minéraux tels que l'hétérogénite ($\text{CoO}(\text{OH})$), l'asbolane ($(\text{Ni}, \text{Co})_{2-x}\text{Mn}^{4+}(\text{O}, \text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$), et la chrysocolle ($\text{Cu}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) nécessitent des conditions plutôt particulières avec la présence d'agents réducteurs ou d'acides forts pour leur lixiviation [KIME *et* MAKGOALE, 2016; NTAKAMUTSHI *et al.*, 2017]. La lixiviation de Cu et Co devient encore plus difficile lorsqu'ils sont enfermés dans des minéraux de gangue réfractaires tels que les argiles et les micas. Néanmoins, l'usage des réactifs oxydants ou réducteurs est une des solutions thermodynamiquement prouvées à ce processus de lixiviation [PHILIBERT *et al.*, 2002].

Les agents réducteurs communément utilisés pour dissoudre le cobalt trivalent comprennent les ions ferreux et le dioxyde de soufre [FERRON, 2008 ; MBUYA *et al.*, 2017a ; NTAKAMUTSHI *et al.*, 2017]. Les équations (1-2) décrivent les réactions de réduction-libération du Co (III) en milieu acide sulfurique par le SO_2 et Fe^{2+} , respectivement.



$$\Delta G \text{ à } 25^\circ\text{C} = -79.042 \text{ kCal/mol} \quad (1)$$



$$\Delta G \text{ à } 25^\circ\text{C} = -81.227 \text{ kCal/mol} \quad (2)$$

Bien que la lixiviation réductrice des minerais de cobalt (Co^{3+}) soit maintenant bien établie dans l'industrie minière Cu-Co, avec des rendements de dissolution en réacteur cuve agitée supérieurs à 95% Co, le processus est confronté à quelques problèmes dont une consommation de SO_2 élevée en raison de l'inefficacité de transfert de SO_2 dans les pulpes et les risques pour l'environnement et la sécurité du personnel associés aux émissions de SO_2 gazeux [FERRON, 2008]. Un excès de SO_2 affecte aussi négativement le rendement du Cu en le précipitant sous forme de sel de *Chevreuil* ($\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [FERRON, 2006 ; FERRON, 2008 ; NTAKAMUTSHI *et al.*, 2017]. L'utilisation des ions ferreux comme réducteur du Co (III) est une bonne alternative au SO_2 étant donné qu'il est non polluant, bon marché et, du point de vue métallurgique, il ne conduit pas aux pertes du Cu.

Par ailleurs, la minéralogie des minerais sulfurés est aussi très complexe. Les différents centres miniers et carrières recèlent une grande diversité d'espèces minérales. Dans la ceinture cuprifère congolaise, on y trouve carrollite (CuCo_2S_4), siegenite ($(\text{Ni},\text{Co})_3\text{S}_4$) et linnaeite ($\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}_2\text{S}_4$) sont les minéraux primaires de minerais de cobalt les plus abondants. La chalcopirite (CuFeS_2), la bornite (Cu_5FeS_4), la chalcosine (Cu_2S), la covellite (CuS) sont les principaux minéraux de cuivre, la sphalérite (ZnS) pour le zinc. On y retrouve également en quantité abondante la galène (PbS) et la pyrite (FeS_2) [INTIOMALE, 1982 ; DECREE *et al.*, 2015]. Comme pour l'hétérogénite, la chalcopirite et la carrollite sont particulièrement réfractaires ; même en présence d'un oxydant, elles se lixivient difficilement. De nombreuses études ont porté sur la lixiviation de la chalcopirite, les causes de la réfractarité seraient la formation d'une couche passive de Jarosite sur la surface ou la formation d'une couche cohérente de soufre qui inhiberait le transfert des matières [STOTT *et al.*, 2000 ; ROMANO *et al.*, 2001 ; DREISINGER, 2006 ; PRADHAN *et al.*, 2008]. En ce qui concerne la carrollite, très peu d'études y ont été consacrées [RISPENS, 2005 ; TELLING *et al.*, 2008 ; NKULU *et al.*, 2013, 2015]. Parallèlement, les sulfures présentent un enjeu environnemental majeur dû à l'instabilité physique et chimique des rejets lorsqu'ils sont exposés à l'action de l'oxygène atmosphérique et l'eau de pluie, ils peuvent générer le drainage minier acide (DMA) [BENZAOUA *et al.*, 2004 ; MBUYA *et al.*, 2018b].

Dans cette étude, l'emphase est mise sur l'implication du couple redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans la solubilisation de deux métaux de valeurs, le cuivre et le cobalt, dans un système ternaire. Le rôle de ce couple dans un système binaire biotique a déjà fait l'objet d'une étude aux conclusions satisfaisantes [ZEKA *et al.*, 2015]. Le cas du système ternaire n'a pas encore été abordé. La mise en solution du Co (III) présent dans l'hétérogénite est réalisée par lixiviation réductrice utilisant des ions ferreux générés lors de la mise en solution de la chalcopirite. La chalcopirite nécessite quant à elle la présence des ions ferriques, ces derniers proviennent de la mise en solution des oxydes de fer. De ce fait, la mise en solution simultanée du Cu et Co dépendant de la boucle $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ serait envisageable. Étant donné la

richesse et la diversité de la minéralisation du Copperbelt congolais, vu les contraintes environnementales et économiques, cette étude a pour objectif de contribuer au développement des procédés efficaces et respectueux de l'environnement pour le traitement simultané des minerais sulfurés et oxydés.

MATERIEL ET METHODES

Origine, Caractérisation et Préparation des échantillons

Le système des minéraux étudiés $\text{CuFeS}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Co}_2\text{O}_3$ est un composite. Il est constitué d'échantillons provenant de plusieurs origines aux minéralogies spécifiques. Le premier échantillon est un minerai sulfuré dont la chalcopirite (CuFeS_2) est le minéral prédominant constituant, dans ce cas précis, la source principale du cuivre. L'échantillon de chalcopirite provient de la mine souterraine de Kipushi située à 30 km de la ville de Lubumbashi dans le Haut-Katanga en R.D.-Congo. Le deuxième échantillon est un minerai oxydé de cobalt dont l'hétérogénite ($\text{aCoO} \cdot \text{bCo}_2\text{O}_3 \cdot \text{cCuO} \cdot \text{dH}_2\text{O}$) constitue la source principale du cobalt (sous la forme Co_2O_3). L'hétérogénite est issue de Tilwezembe dans la ville de Kolwezi à 300 km de la ville de Lubumbashi, dans la province du Lualaba. Le troisième échantillon est constitué d'oxydes de fer, constituant la source de fer et se trouvant sous forme de magnétite (Fe_3O_4) et de limonite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O} \cdot \text{pFeO}(\text{OH}) \cdot \text{qH}_2\text{O}$). Le minerai de fer, quant à lui, provient d'un gisement de fer situé le long de la route Kambove à environ 18 km de la ville de Likasi, soit environ 7 km du territoire minier de Kambove.

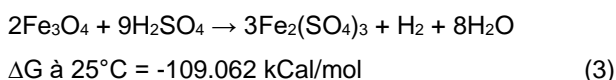
L'analyse chimique des solides a été faite au spectromètre d'absorption atomique (AA400, Perkins Elmer) et au spectromètre de fluorescence X (Hitachi). L'analyse minéralogique a été faite au diffractomètre à rayons X. Ces analyses ont été réalisées au laboratoire d'Études Métallurgiques (EMT) de la Gécamines dans la ville de Likasi et au laboratoire de la Faculté Polytechnique de l'Université de Lubumbashi.

Tous les échantillons de minerais ont été broyés à 70% - 75 μm . La solution lixivante est une eau acidulée préparée en mélangeant de l'eau distillée à une quantité adéquate, selon l'essai, d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 à 98%, densité de 1.84). L'acidité libre est déterminée par titrage acide-base en utilisant une solution d'oxalate de potassium ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) et de soude caustique (NaOH). La caractérisation de la liqueur (solution contenant les métaux étudiés Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{tot}) s'est faite par le même spectromètre à absorption atomique (AA400). Le Fe^{2+} a été déterminée par dosage avec une solution titrée de permanganate de potassium (KMnO_4). Le Fe^{3+} est calculé par différence entre le Fe^{tot} et Fe^{2+} .

Expérimentations et méthodologie

Trois séries d'essais ont été réalisées. La première a porté sur la lixiviation des oxydes de fer. Elle a consisté à mettre le fer des oxydes en solution à différentes acidités afin d'évaluer leur lixivabilité. Ceci permettra de connaître la

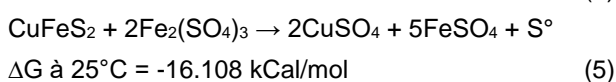
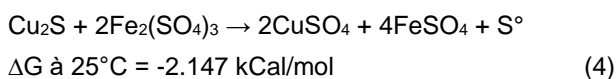
quantité de fer solubilisé ainsi que la forme (Fe^{2+} et/ou Fe^{3+}) sous laquelle il se trouve en solution. Ces essais se sont déroulés à la température de 60°C et à pression atmosphérique, avec comme seul réactif l'acide sulfurique (H_2SO_4). La réalisation de ces essais a consisté successivement à peser une quantité donnée de minerai de fer qu'on déverse dans un bécher de 2000 mL placé sur un agitateur mécanique. Ensuite, une solution préparée d'acide sulfurique est ajoutée dans le bécher ; au bout de deux heures, on arrête le processus, on filtre le mélange et on sèche le gâteau (résidu de lixiviation). Enfin, le gâteau et la liqueur sont analysés chimiquement par le spectromètre d'absorption atomique, de fluorescence X ou par titrage, selon le cas. L'équation (3) représente la réaction de dissolution des oxydes de fer.



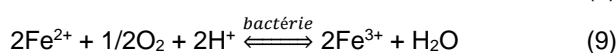
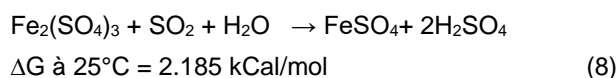
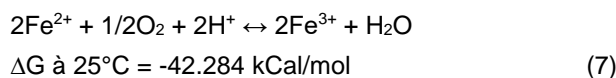
La deuxième série d'essais a consisté à introduire dans le milieu $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ le minéral de cuivre (CuFeS_2). Dans ces essais, on a procédé à la mise en solution du cuivre de la chalcopirite par la présence des ions ferriques produits lors la mise en solution des oxydes de fer rendant ainsi le milieu oxydant. Les proportions des masses des échantillons ont été prélevées dans les conditions stœchiométriques selon la réaction 5. Ces essais se sont déroulés à la température de 60°C et à la pression atmosphérique, avec comme seul réactif, une solution d'acide sulfurique. La procédure expérimentale est similaire à celle décrite précédemment à la première série d'essais. Bien avant, les échantillons ont subi une lixiviation en milieu acide sulfurique seul, le but étant de les débarrasser de la partie oxydée et du cobalt bivalent, respectivement pour le minerai de cuivre et de cobalt. Donc, la deuxième et troisième série d'essais ont été réalisées sur les résidus d'une lixiviation subséquente.

La troisième et dernière série d'essais a porté sur l'utilisation simultanée des trois minéraux $\text{CuFeS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_2\text{O}_3$. Ces essais ont permis d'étudier l'influence de l'acidité, de la masse d'oxyde de fer et de la température sur la solubilisation simultanée du cuivre et du cobalt dans un système de trois minéraux. Comme dans le cas des essais précédents, le fer a permis la mise en solution du cuivre et du cobalt suite à la formation de la boucle $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$.

Le rôle de la boucle $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ est crucial dans cette étude. En effet, la lixiviation directe des minéraux sulfureux étant essentiellement une réaction d'oxydation, à priori du soufre lié aux métaux de valeur, nous nous sommes intéressés à la lixiviation directe par l'ion ferrique comme oxydant. Les équations (4-5) décrivent quelques réactions de dissolution des minerais sulfurés par les ions ferriques.



L'efficacité de la lixiviation avec les ions ferriques réside dans la capacité du processus à régénérer ces ions à partir du fer ferreux. La lixiviation au sulfate ferrique des sulfures de cuivre se fait par un procédé en deux étapes : l'oxydation du sulfure, la lixiviation du métal avec la production de sulfate ferreux, suivie de la régénération du sulfate ferrique. Comme le renseignent les équations (1-5), les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} sont impliqués dans l'oxydoréduction des minéraux, condition nécessaire pour la lixiviation des oxydes supérieures (Co (III)) ou des sulfures métalliques, respectivement. Les possibilités de régénération des ions ferriques peuvent se réaliser par des processus chimiques (Eq. 7 et 8), biologiques (Eq. 9) ou électrochimiques (Eq. 6).



Le couple redox ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) joue un rôle majeur dans la lixiviation réductrice ou oxydante. La plupart des usines de Katanga utilise le schéma de traitement lixiviation-extraction par solvant - électrolyse d'extraction [MBUYA *et al.*, 2017b ; KIME *et* KANOWA, 2017], le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est impliqué dans chaque opération unitaire. Le schéma proposé dans cette étude est présenté à la Figure 1. Ce schéma de traitement permet la récupération successive des métaux de valeur tels que Cu et Co. Le mécanisme du système $\text{CuFeS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_2\text{O}_3$ pourrait être décrit de la manière suivante : les trois minéraux étant présents au départ dans le milieu réactionnel constitué d'eau acidulée. Au départ, le milieu n'étant ni oxydant ni réducteur. Le processus est déclenché par l'action de l'acide sulfurique sur les oxydes de fer entraînant la libération du fer sous la forme Fe^{3+} . La présence du Fe^{3+} rend le milieu oxydant et donc, propice à la mise en solution du cuivre de la chalcopirite. Cette dissolution du cuivre entraîne par voie de conséquence la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} , ce dernier réduit à son tour le cobalt trivalent. La boucle $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ est ainsi créée. Cela signifie que la réduction de Fe (III) et l'oxydation de Fe (II) sont réalisables sur le plan énergétique lorsque des réserves suffisantes de donneurs et d'accepteurs d'électrons correspondants coexistent simultanément.

RESULTATS

Caractérisations des échantillons de minerais

L'analyse minéralogique au microscope a été réalisée sur des particules de 2000 μm . Le minerai de cuivre a révélé la présence des minéraux suivants : Chalcopirite (CuFeS_2), Bornite (Cu_5FeS_4), Chalcosine (Cu_2S), Malachite ($\text{CuCO}_3.\text{Cu}(\text{OH})_2$), Quartz (SiO_2). Le minerai de cobalt contient l'Hétérogénite ($\text{aCoO.bCo}_2\text{O}_3.\text{cCuO.dH}_2\text{O}$) et la Limonite ($\text{Fe}_2\text{O}_3.n\text{H}_2\text{O.pFeO}(\text{OH})n\text{H}_2\text{O}$). Le minerai de fer a révélé la présence de la magnétite (Fe_3O_4), la Limonite et le Quartz. La limonite étant en faible proportion, nous

considérons que l'échantillon de fer n'est constitué que de la magnétite, le quartz restant inerte au cours de tout ce processus de lixiviation.

Les résultats d'analyse chimique du minerai de cuivre sont repris dans le **Tableau 1**. Le rapport (%Cu)/(%S) = 0,91 montre que ce minerai est à prédominance

chalcopytrique. Les résultats d'analyse chimique du minerai de cobalt sont consignés dans le **Tableau 2**. Les résultats de ce **Tableau 2** montrent que ce minerai est cobaltifère, vue les conditions opératoires de son obtention, le minéral porteur de cobalt trivalent est l'hétérogénite. Le **Tableau 3** reprend les résultats de l'analyse chimique du minerai de fer.

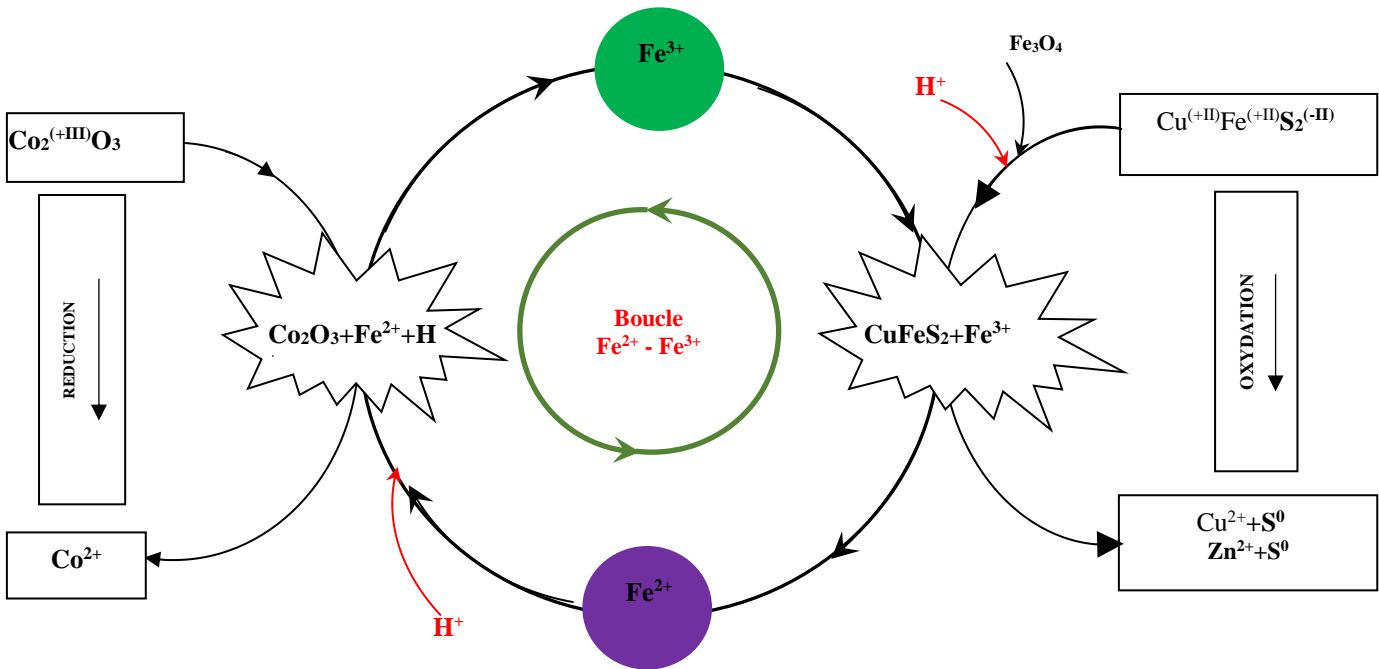


Figure 1 | Schéma de principe du procédé d'oxydoréduction minéral-minéral

Tableau 1 | Composition chimique de l'échantillon de minerai de cuivre

Cu (%)	Co (%)	Fe (%)	Mn (%)	Zn (%)	S (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)
18,33	0,06	5,26	0,11	6,12	20,05	20,54	6,34	3,61	3,62

Tableau 2 | Composition chimique de l'échantillon de minerai de cobalt

Co (%)	Cu (%)	Fe (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	S (%)
0,81	0,2	1,62	57,88	0,73	0,84	0,39

Tableau 3 | Composition chimique de l'échantillon de minerai de fer

Fe (%)	Cu (%)	Co (%)	Mn (%)	Zn (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)
19,26	0,24	0,25	3,28	0,056	14,76	0,09	7,52	0,07

Tableau 4 | Rendements de solubilisation et solubilisation du fer

Acidités (g/L)	Concentration des éléments (g/L)					Rendements de solubilisation (%)	Solubilisation (kg/t)
	Cu ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	Fe ^{tot}	H ₂ SO ₄		
75	0,069	0,019	0,107	1,41	61,43	4,88	9,41
150	0,102	0,029	0,124	3,97	130,6	13,75	26,47
225	0,125	0,031	0,086	5,46	199,09	18,9	36,41
300	0,169	0,046	0,085	9,47	292,14	32,78	63,14

La mise en solution simultanée du Cu et du Co est dépendante de la présence d'ions ferriques pour le Cu et d'ions ferreux pour le Co. A cet effet, la forme chimique sous laquelle se trouverait le fer en solution est d'importance capitale, raison pour laquelle des essais de lixiviation du minerai de fer ont été menés. Les résultats de cette série d'essais sont consignés dans le **Tableau 4**. Il résulte de l'analyse de la solution ferrifère générée que les ions ferriques (Fe^{3+}) sont majoritaires. Le rendement de solubilisation en fer total le plus élevé de 32,78% a été obtenu à une concentration acide de 300 g/L, avec une solubilisation de 63,14 kg/t. La concentration en ions ferriques est à 9,39 g/L et celle en ions ferreux à 0,0847 g/L.

De ces résultats au **Tableau 4**, et à la lumière du test de caractérisation par titrage volumétrique de la solution de

fer, une série d'essais de lixiviation du système $CuFeS_2-Fe_3O_4$ a été réalisée. La présence du Fe^{3+} en solution est la raison du choix de la chalcoppyrite en lieu et place de l'hétérogénite, cette dernière requérant la présence des ions ferreux pour sa mise solution.

Essai de lixiviation du système $CuFeS_2-Fe_3O_4$

Le **Tableau 5** résume les résultats de mise en solution du cuivre en présence de la magnétite. La **Figure 2** montre l'évolution des rendements de dissolution du Cu et du Fe. Les résultats présentés dans le **Tableau 5** et sur la **Figure 2** montrent que l'acidité a une grande influence sur la lixiviation du système étudié. L'allure de la courbe représentant les rendements de solubilisation du cuivre en fonction de l'acidité montre que le rendement de solubilisation augmente avec l'acidité.

Tableau 5 | Rendements de solubilisation, solubilisation du cuivre, du cobalt et du fer

Acidité (g/L)	Rendements de solubilisation (%)		Solubilisations (kg/t)		Consommations spécifiques d'acide (kg/t)				
	Cu	Fe	Cu	Co	Fe	CAT	CA-Cu	CA-Co	CAG
	75	29,11	3,59	15,45	0,05	5,5	80,5	23,79	0,01
204	43	15,02	22,82	0,69	23,05	298,32	35,14	0,09	263,1
332	51,96	16,01	27,57	1	24,57	263,15	42,46	0,12	220,56
460	88,63	31,07	47,03	1,53	47,66	252,79	72,43	0,19	180,18

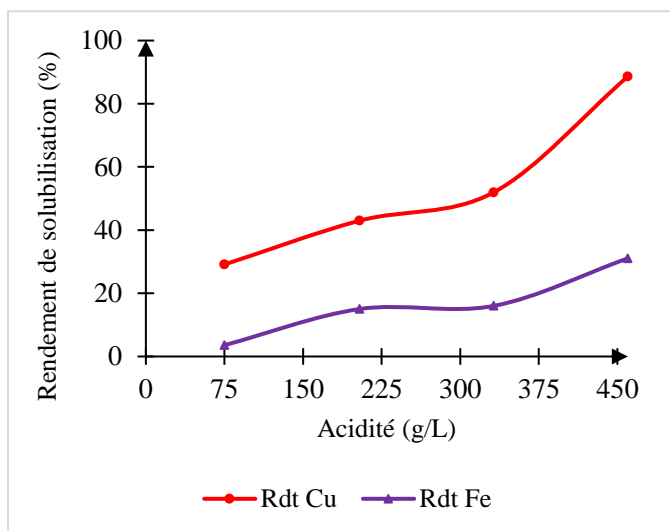


Figure 2 | Rendements de solubilisation de cuivre et fer en fonction de l'acidité

La mise solution du cuivre telle que présentée à la **Figure 2** montre que les ions ferriques mettent en solution le sulfure métallique de cuivre. Néanmoins, le faible rendement

de cuivre obtenu, aux faibles acidités requises pour un procédé industriel, serait imputable au manque d'ions ferriques nécessaires à l'oxydation de la chalcoppyrite. Ceci nous amène à introduire dans ce système $CuFeS_2-Fe_3O_4$ le minéral de cobalt trivalent pour permettre la régénération des ions ferriques, ainsi créer la boucle $Fe^{3+} - Fe^{2+}$.

Essai de lixiviation du système $CuFeS_2-Fe_3O_4-Co_2O_3$ avec variation d'acidité

Se référant aux valeurs stœchiométriques des différents minéraux, les masses prises pour la lixiviation de ce système sont : 35 g, 20 g et 20 g respectivement pour la chalcoppyrite, l'hétérogénite et l'oxyde de fer. Le **Tableau 6** donne les résultats de la variation de l'acidité. La **Figure 3** montre l'évolution des rendements Cu, Co et Fe ainsi que la consommation totale d'acide (CAT), la consommation d'acide par le cuivre (CA-Cu), par le cobalt (CA-Co) et par la gangue (CAG). Les résultats présentés dans le **Tableau 6** montrent l'influence de l'acidité sur la solubilisation du cuivre, du cobalt et du fer. La **Figure 3** donne les allures des courbes des rendements de solubilisation en fonction de l'acidité.

Tableau 6 | Rendements de solubilisation, solubilisation de cuivre, cobalt et fer

Acidités (g/L)	Rendements de solubilisation (%)			Solubilisations (kg/t)		Consommations spécifiques d'acide (kg/t)				
	Cu	Co	Fe	Cu	Co	Fe	CAT	CA-Cu	CA-Co	CAG
	75	35,4	74,18	20,17	30,7	2,31	16,18	123,62	47,28	3,84
204	39,68	71,38	23,42	34,41	2,22	18,79	216,43	52,99	3,69	159,74
332	41,92	77,98	28,93	36,36	2,43	23,21	220,41	55,99	4,03	160,38
460	56,54	93,56	59,3	49,03	2,92	47,57	203,59	75,51	4,84	123,24

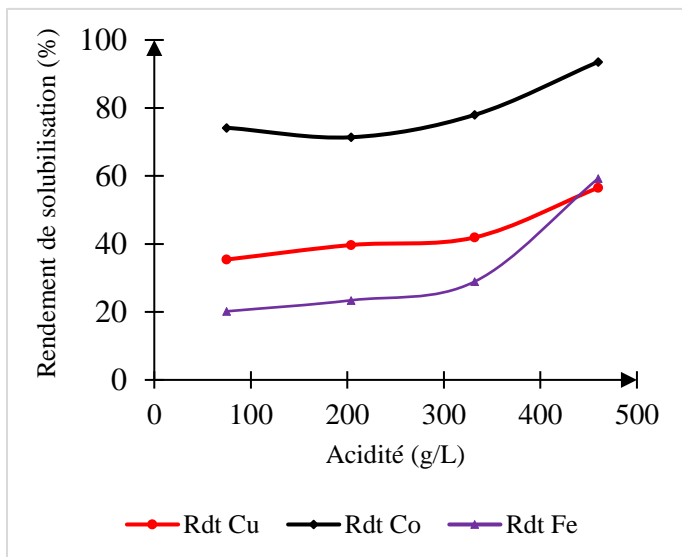


Figure 3| Rendements de solubilisation de cuivre, cobalt et fer en fonction de l'acidité

Les résultats à 75 g/L H_2SO_4 donnent des rendements de solubilisation de cuivre, cobalt et fer respectifs

Tableau 7| Rendements de solubilisation, solubilisations Cu, Co et Fe à 25°C

Masses oxyde de Fe (g)	Rendements de solubilisation (%)			Solubilisations (kg/t)		Consommations spécifiques d'acide (kg/t)				
	Cu	Co	Fe	Cu	Co	Fe	CAT	CA-Cu	CA-Co	CAG
8	23,6	50,53	3,59	14,07	2,53	1,8	232,13	21,66	4,21	206,27
16	27,35	55,35	2,77	14,54	2,62	1,83	236,5	22,39	4,35	209,76
24	32,12	70,44	2,38	15,42	3,18	1,88	219,91	23,75	5,27	190,88
32	37,7	76,39	2,44	16,52	3,3	2,18	208,53	25,45	5,49	177,6

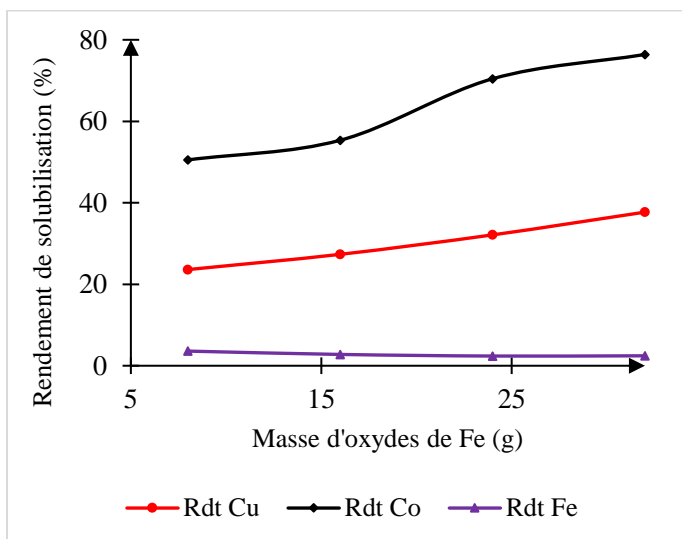


Figure 4| Rendements de solubilisation du Cu, Co et Fe à 25°C en fonction de la masse d'oxyde de Fe

Les résultats du **Tableau 7** et de la **Figure 4** montrent que les rendements de solubilisation du cuivre et du cobalt augmentent avec la masse d'oxyde de fer, par contre ceux du fer diminuent. La **Figure 4** montre, selon l'allure de la courbe, que le rendement du cuivre n'augmente pas fortement, il est de 23,60% à la masse d'oxyde de fer de 8 g avec un écart de 14,1% de celui obtenu à 32 g d'oxyde de fer qui est de 37,70%. Cependant, quant au rendement de solubilisation du

de 35,40%, 74,18% et 20,17%. Ces rendements croissent au fur et à mesure que l'acidité augmente jusqu'à 460 g/L H_2SO_4 où les rendements de solubilisation du cobalt et du fer augmentent sensiblement jusqu'à atteindre des valeurs respectives de 93,56% et 59,30% de cobalt et fer, alors que celui du cuivre n'atteint qu'une valeur de 56,54%. Ces résultats montrent que la boucle $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ a mieux fonctionné pour le Co que pour le Cu, ceci nous a conduit à faire varier la masse de minerai de fer dans le but d'apporter des ions ferriques supplémentaires à la solution.

Essai de lixiviation du système $CuFeS_2-Fe_3O_4-Co_2O_3$ avec variation de la masse d'oxyde de fer

Cette série d'essais se focalise sur l'influence de la masse d'oxydes de fer sur la mise en solution du cuivre de la chalcopryrite et du cobalt trivalent de l'hétérogénite à la température de 25°C. Les résultats sont présentés au **Tableau 7**. La **Figure 3** montre l'évolution des rendements de solubilisation du Cu, du Co et du Fe à 25°C en fonction de la masse d'oxyde de fer.

cobalt, l'allure montre une faible variation aux masses de 8 et 16 g qui sont respectivement de 50,53% et 55,35%. A 24 g d'oxyde de fer, l'allure montre une forte augmentation du rendement de solubilisation jusqu'à 70,44%, pour ensuite atteindre 76,39% à 32 g d'oxydes de fer. Ces résultats de la variation de quantité de minerai de fer montrent une influence négligeable comparativement aux résultats relatifs à la variation de l'acidité ; ceci nous amène à envisager un contrôle du processus par réaction chimique. De ce fait, pour une dépendance par réaction chimique, le processus de lixiviation dépendrait de la température, à première approximation. D'où la série d'essais de dissolution simultanée du Cu et du Co avec variation de la température.

Essai de lixiviation du système $CuFeS_2-Fe_3O_4-Co_2O_3$ avec variation de la température

Ces essais ont permis d'étudier l'influence de la température sur la solubilisation du cuivre de la chalcopryrite et du cobalt trivalent de l'hétérogénite tout en variant la masse d'oxyde de fer. Les essais se sont déroulés avec variation de la masse d'oxydes de fer à chaque température considérée. Ils ont permis de voir l'influence de la température à chaque masse d'oxyde de fer considérée. Les **Figures 5, 6 et 7** montrent l'évolution des rendements de Cu, Co et Fe en fonction de la température.

Les Figures 8, 9 et 10 montrent les évolutions des rendements de solubilisation de cuivre, du cobalt et du fer au fur et à mesure que la masse d'oxydes de fer est variée. Elles montrent que l'influence de la masse d'oxydes de fer augmente avec la température. Contrairement aux résultats obtenus aux températures de 25, 40 et 60 °C (Figures 5, 6 et

7), ceux à 80 °C ont donné des rendements de solubilisation très élevés, surtout pour le cuivre ; ce qui nous a permis de dire que l'influence de la masse d'oxydes de fer sur la solubilisation du cuivre de la chalcoppyrite a augmenté avec la température.

Tableau 8 Rendements de solubilisation, solubilisations Cu, Co et Fe à différentes masses d'oxyde de fer (8, 16, 24 et 32 g) et températures (25, 40, 60 et 80 °C)

Masse de l'oxyde de fer (g)	T °C	Rendements solubilisation (%)			Solubilisations (kg/t)			Consommations spécifiques d'acide (kg/t)			
		Cu	Co	Fe	Cu	Co	Fe	CAT	CA-Cu	CA-Co	CAG
8	25	23,6	50,53	3,59	14,07	2,53	1,8	232,13	21,66	4,21	206,27
	40	34,22	52,61	3,21	20,4	2,64	1,61	101,73	31,41	4,38	65,94
	60	27,18	54,17	9,41	16,2	2,72	4,72	224,67	24,95	4,51	195,21
	80	52,6	70,43	41,79	31,35	3,53	20,94	192,94	48,28	5,86	138,79
16	25	27,35	55,35	2,77	14,54	2,62	1,83	236,5	22,39	4,35	209,76
	40	40,69	70,62	5,05	21,63	3,34	3,34	83,81	33,31	5,55	44,95
	60	44,02	66,42	12,4	23,4	3,14	8,21	191,57	36,04	5,22	150,31
	80	81,82	70,75	63,09	43,49	3,35	41,77	75,6	66,97	5,56	3,07
24	25	32,12	70,44	2,38	15,42	3,18	1,88	219,91	23,75	5,27	190,88
	40	47,49	82,25	6,31	22,8	3,71	4,98	98,33	35,11	6,16	57,07
	60	57,65	89,11	16,58	27,69	4,02	13,1	148,43	42,64	6,67	99,12
	80	86,32	91,26	43,39	41,44	4,11	34,29	60,15	63,81	6,83	-10,49
32	25	37,7	76,39	2,44	16,52	3,3	2,18	208,53	25,45	5,49	177,6
	40	52,75	84,23	7,26	23,12	3,64	6,49	121,84	35,6	6,05	80,2
	60	65,77	94,91	18,85	28,83	4,11	16,86	97,64	44,39	6,82	46,43
	80	89,93	95,72	40,04	39,41	4,14	35,82	61,08	60,69	6,87	-6,48

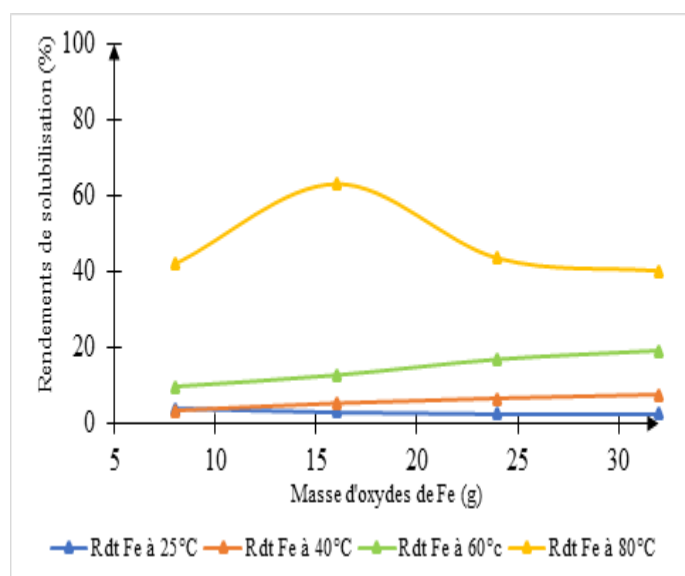


Figure 5 Rendements de solubilisation du fer à différentes masses d'oxydes de fer

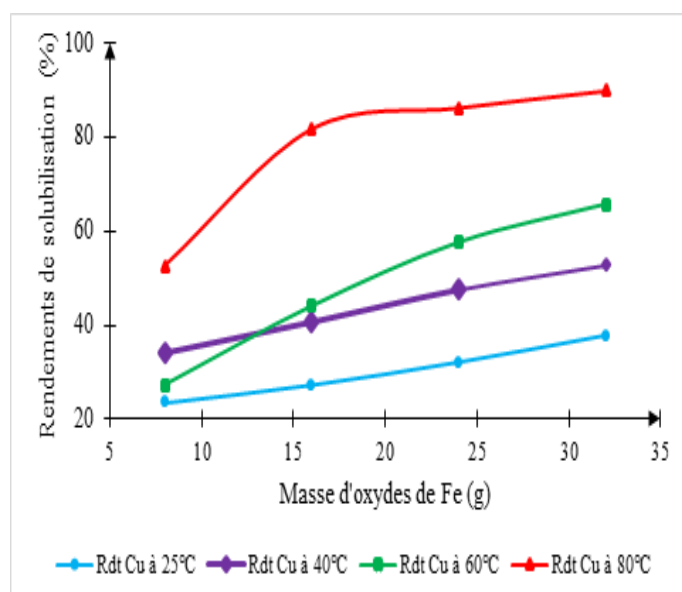


Figure 6 Rendements de solubilisation du cuivre en fonction de la masse d'oxydes de fer à différentes températures

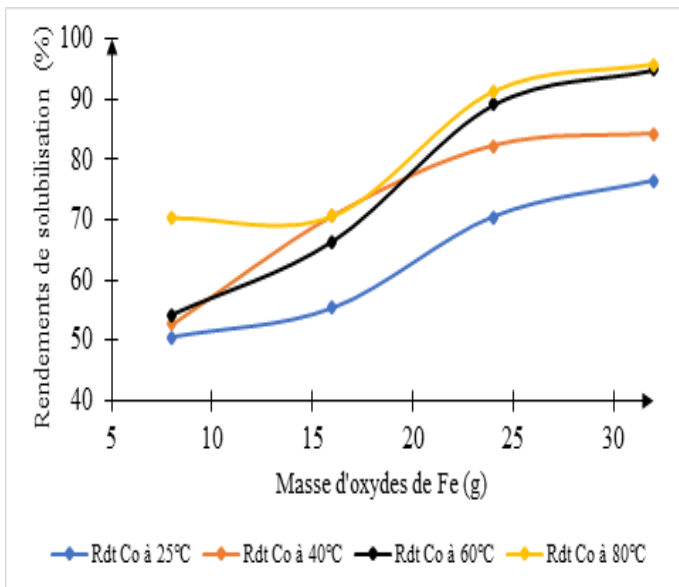


Figure 7| Rendements de solubilisation du cobalt en fonction de la masse d'oxydes de fer à différentes températures

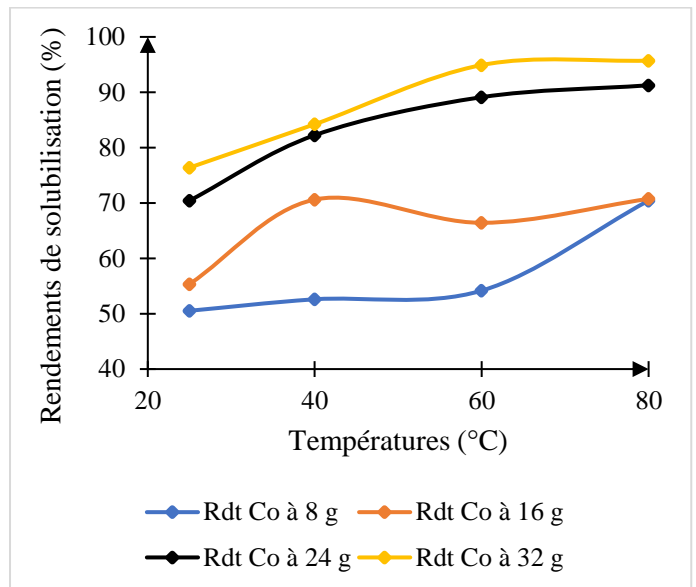


Figure 10| Rendements de solubilisation du cobalt en fonction de la température à différentes masses d'oxydes de fer

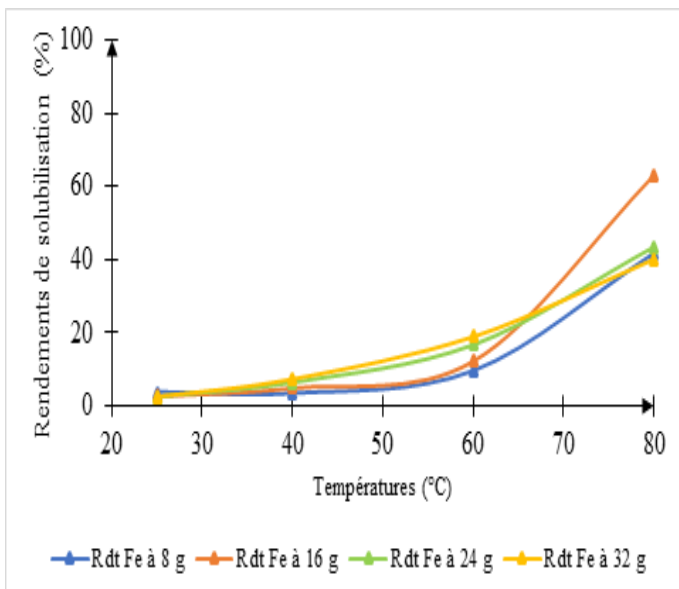


Figure 8| Rendements de solubilisation du fer en fonction de la température

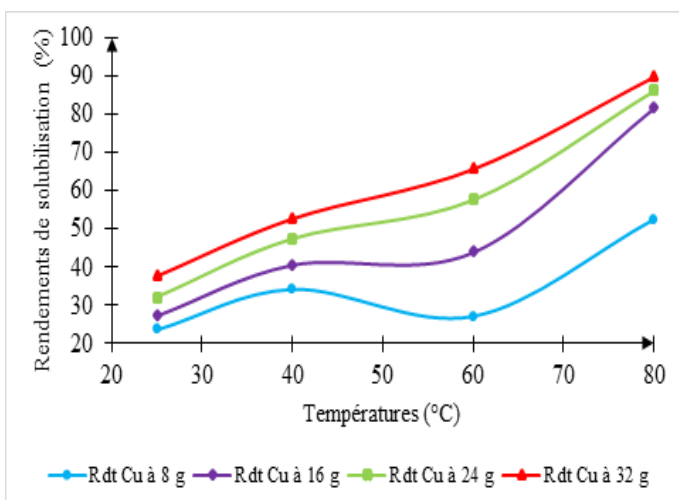


Figure 9| Rendements de solubilisation du cuivre en fonction de la température à différentes masses d'oxydes de fer

DISCUSSIONS

Les essais de lixiviation du système $\text{CuFeS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_2\text{O}_3$ ont permis d'étudier les conditions de solubilisation du cuivre de la chalcoppyrite et du cobalt de l'hétérogénite principalement.

Le fer en solution ne provient pas seulement de la solubilisation du fer d'oxydes concerné, mais aussi de la lixiviation de la chalcoppyrite en présence des ions ferriques produits. La Figure 5 montre les rendements de solubilisation du fer total à différentes valeurs de températures, en fonction de la masse d'oxydes de fer alimentée. L'influence de la masse d'oxydes de fer sur la solubilisation du cuivre de la chalcoppyrite est bien visible sur la Figure 6. Cette influence s'expliquerait par la présence accrue d'ions ferriques au fur et à mesure que cette masse d'oxyde de fer augmente, rendant le milieu très oxydant et favorable à l'oxydation du cuivre de la chalcoppyrite. Cependant, la présence des ions ferreux est indispensable pour maintenir l'équilibre du système car la concentration accrue des ions ferriques pourrait être néfaste à une oxydation efficace [HIROYOSHI *et al.*, 1997, 2008]. La présence de l'hétérogénite nous a permis de garder les deux sulfates de fer ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et FeSO_4) en solution par la formation de la boucle $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. La Figure 6 montre différents rendements de solubilisation du cuivre en fonction des masses d'oxydes de fer à chaque valeur de température considérée.

Quant à la solubilisation du cobalt trivalent de l'hétérogénite par réduction en cobalt bivalent, la température n'a eu que très peu d'influence. Les fortes solubilisations pourraient être imputées à la présence accrue de sulfate ferreux provenant de la solubilisation par oxydation du cuivre de la chalcoppyrite par réduction du sulfate ferrique aux masses élevées d'oxyde de fer (24 et 32 g) et aux températures (60 et 80°C) comme le montre la Figure 6. Sur la même Figure 7, on remarque que la variation de la masse d'oxydes de fer a eu une grande influence sur la solubilisation

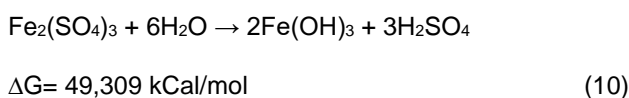
et l'oxydation du cuivre de la chalcopirite et sur la réduction du cobalt trivalent de l'hétérogénite (Co_2O_3).

La présence du sulfate ferrique en solution permet la diffusion des ions ferriques à travers la couche passive qui recouvre les sulfures métalliques lors de leur oxydation. Des études ont pu montrer la présence de cette couche sur la chalcopirite. La diffusion d'ions ferriques à travers la couche de passivation est accentuée par l'élévation de la température [KHOSHKHOO, 2014]. Les courbes de la Figure 8 élucident ces thèses.

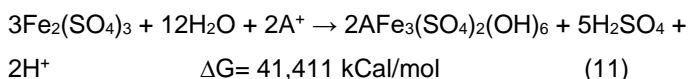
Sur la Figure 10, l'influence de la température sur la solubilisation du cobalt trivalent de l'hétérogénite par réduction en cobalt bivalent n'est que faible. Le cobalt sous sa forme Co_2O_3 est stable, pour le solubiliser dans l'acide sulfurique il faut l'apport d'un autre réactif adéquat, qui le réduit en cobalt bivalent qui est la forme soluble du cobalt dans ce milieu. Nous remarquons qu'aux masses d'oxydes de fer de 24 et 32 g les rendements de solubilisation du cobalt augmentent très faiblement aux températures de 60 et 80°C ; température auxquelles il y a présence de grandes quantités de sulfate ferreux, réduisant et solubilisant de ce fait une majeure partie du cobalt trivalent.

La régénération de l'acide au cours de nos essais a été constatée. En effet, les consommations d'acide présentées dans le Tableau 8 décroissent au fur et à mesure que la masse d'oxydes de fer augmente. A 24 et 32 g d'oxyde de fer à la température de 80°C les consommations d'acide par la gangue (CAG) sont négatives respectivement -10,49 et -6,48 kg/t, ce qui traduit une régénération d'acide au cours des essais de lixiviation.

Des études ont montré que lorsque l'acide sulfurique a été consommé dans le système de lixiviation à cause de la formation continue des sulfates de cuivre et de fer, le sulfate ferrique commence à subir l'hydrolyse selon la réaction 10 :



La précipitation de la jarosite commence à pH 2 en présence de cations monovalents appropriés. La formation de la jarosite, pendant la lixiviation en présence de sulfate ferrique dans la plage de température de 20 à 100°C, ne peut être évitée. Le pH de formation de la jarosite diminue lorsque la température augmente jusqu'à pH inférieur à 1. La jarosite se forme selon la réaction (11) :



Où A^+ représente K^+ , Na^+ , H_3O^+ , Ag^+ , $(\text{Pb}^{2+})_{0,5}$...

Nous supposons qu'il y a eu en solution, la présence d'au moins un de ces ions pour expliquer cette régénération d'acide. De deux réactions données (10) et (11), nous considérons la (11) comme étant la plus probable à cause des raisons évoquées et la (10) comme la moins probable. Le système étudié a permis de rendre possible certaines réactions (Eq. 8, 10 et 11) donnant des valeurs de ΔG

positives permettant la valorisation simultanée des minerais de cuivre, cobalt et de fer. Ce dernier n'offrant aucune perspective de valorisation jusqu'à ce jour. La tentative de production du sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) à partir de ce minerai de fer pour le traitement des eaux s'est avérée non concluante [EMT, 2013].

CONCLUSION

La récupération simultanée du cuivre et du cobalt, du système ternaire chalcopirite-magnétite-hétérogénite ($\text{CuFeS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_2\text{O}_3$) sans usage des réactifs oxydants ni réducteurs extérieurs, incontournables à ce type de processus, a fait l'objet de cette étude. L'ion Fe^{3+} provenant de la mise en solution de la magnétite a permis de dissoudre le cuivre de la chalcopirite pendant que l'hétérogénite a permis de régénérer l'ion Fe^{3+} et, par conséquent, maintenir la boucle $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$. Cette boucle a donc permis de mettre en solution simultanément le cuivre et le cobalt avec des rendements respectifs de 89,93% et 95,72 % dans les conditions granulométrie (70%-75 μm), de la température (80 °C) et de la masse d'oxyde de fer (32 g). Les résultats montrent la possibilité de lixivier simultanément le cuivre et le cobalt avec des rendements acceptables. Nous avons documenté une description de la façon dont le pouvoir d'oxydo-réduction affecte fortement la lixiviation des métaux de base en présence de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Cependant, une description correcte du cadre mécanistique nécessite une description cinétique. Une analyse des coûts opérationnels et énergétiques doit également être réalisée pour comparer de manière équitable la méthode proposée aux méthodes conventionnelles.

RÉSUMÉ

Les contraintes technologiques et économiques actuelles imposent le développement des procédés efficaces et éco-respectueux de l'environnement pour le traitement simultané des minerais sulfurés et oxydés. Pour ces raisons, cette étude est menée pour récupérer simultanément le cuivre et le cobalt du système ternaire chalcopirite-magnétite-hétérogénite ($\text{CuFeS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Co}_2\text{O}_3$) sans usage des réactifs oxydants et réducteurs extérieurs. Le couple oxydoréducteur ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), appelé boucle $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$, créé et maintenu dans le milieu réactionnel sert à rendre possible cette lixiviation simultanée. Les essais réalisés ont permis d'étudier l'influence de l'acidité, de la température et de la masse d'oxyde de fer sur les solubilisations du cuivre et du cobalt. Ces paramètres ont été variés dans les plages de 75, 204, 332 et 460 g/L, 25, 40, 60 et 80 °C et 8, 16, 24, 32 g respectivement pour l'acidité, la température et la masse d'oxyde de fer. Les rendements de solubilisation du cuivre et cobalt obtenus sont de 89,93% et 95,72% à 32 g et 80 °C. Les résultats montrent que la solubilisation du cobalt n'est pas influencée par la température.

Mots Clés

Lixiviation, minerai sulfuré et oxydé, minéral, boucle $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$, oxydant, réducteur.

REFERENCES

- BENZAOUA M., BUSSIÈRE B., DAGENAIS A.M., ARCHAMBAULT M. [2004]. Kinetic test comparison and interpretation for prediction of the joulet tailings acid generation potential, *Environmental Geology*, *Geology* 46-8 : 1086-1101.
- DECREE S., POURRET O., BAELE J.M. [2015]. Rare earth element fractionation in heterogenite (CoOOH): implication for cobalt oxidized ore in the Katanga Copperbelt (Democratic Republic of Congo), *Geochem. Explor.*, Elsevier, <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.10.005>
- DREISINGER D. [2006]. Copper leaching from primary sulfides: options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy* 83, 10-20
- EMT [2013]. Etat d'avancement sur la valorisation du fer des gisements de Kampemba, Kikula et Kisanga en vue du traitement des eaux à l'UEP, Note Interne Cécamines.
- FERRON C.J. [2006]. Iron control in hydrometallurgy: the positive side of the coin, *Sgs Minerals Services Technical Paper*.
- FERRON C.J. [2008]. Sulfur dioxide : à versatile reagent for the processing of cobaltic oxide minerals. *JOM* 60 (10), 50-54. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-008-0136-6>.
- HIROYOSHI N., HIROTA M., HIRAJIMA T., TSUNEKAWA M. [1997]. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopryrite leaching. *Hydrometallurgy* 47, 37-45.
- HIROYOSHI N., TSUNEKAWA M., OKAMOTO H., NAKAYAMA R., KUROIWA S. [2008]. Improved chalcopryrite leaching through optimization of redox potential. *Canadian Metallurgical Quarterly* 47, 253-258.
- HITZMAN M., KIRKHAM R., BROUGHTON D., THORSON J., SELLEY D. [2005]. The sediment-hosted stratiform copper ore system. *Economic Geology: one hundredth anniversary volume, 1905-2005*. Society of Economic Geologists, Littleton, CO, USA, pp. 609-642.
- INTIOMALE M. [1982]. Le gisement Zn-Pb-Cu de Kipushi. Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain, Belgique.
- KHOSHKHO M. [2014]. Chalcopryrite dissolution in sulphate-based leaching and bioleaching systems Lulea. University of Technology, Sweden.
- KIME M.B., KANOWA E.K. [2017]. Valorization of low-grade copper-cobalt ore from the Mukondo mine by heap leaching and solvent extraction. *CIM*, 8, 4, 207 - 214. <http://doi.org/10.15834/cimj.2017.25>
- KIME M.B., MAKGOALE D. [2016]. Characterization of copper-cobalt ores and quantification of Cu²⁺, Co²⁺, Co³⁺, and Fe³⁺ in aqueous leachates using UV-visible spectrophotometry, *Chem. Eng. Commun.*, 203, 12, 1648 - 1655. <http://doi:10.1080/00986445.2016.1230102>
- MBUYA B.I., KIME M.B., TSHIMOMBO A.M.D. [2017a]. Comparative study of approaches based on the Taguchi and ANOVA for optimizing the leaching of copper-cobalt flotation tailings. *Chem Eng Commun* ; 204 : 512 - 21. <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2017.1278588>.
- MBUYA B.I., KAWAMA F.N., NKULU G.N. [2018b]. Caractérisation environnementale et valorisation par lixiviation des rejets de flottation. *Congo Sciences*, 6, 1, 7 - 13. <http://www.congosciences.org>
- MBUYA B.I., KIME M.B., KABEYA C.M., KANIKI A.T. [2017b]. Clarification and solvent extraction studies of a high talc containing copper aqueous solution. *J. Mater. Res. Technol.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.014>.
- MBUYA B.I., KIME M.B., NTAKAMUTSHI. P.T., MWILEN R.T., MUHUNGU S.T., MWEMA E.M., KANDA J.M.T., KANIKI A.T. [2018a]. Evaluation of Flocculation and Settling Behavior of Leach Residues: Contribution of Principal Component Analysis, *Journal of Sustainable Metallurgy*. Springer. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0197-x>
- NKULU G., GAYDARDZHIEV S., MWEMA E. [2013]. Statistical analysis of bioleaching copper, cobalt and nickel from polymetallic concentrate originating from Kamoya deposit in the Democratic Republic of Congo. *Minerals Engineering*. 48, 77 - 8.
- NKULU G., POURRET, GAYDARDZHIEV S., MWEMA E. [2015]. SEM and EDS observations of carrollite bioleaching with a mixed culture of acidophilic bacteria. *Minerals Engineering*, in press. dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.005
- NTAKAMUTSHI P.T., KIME M.B., MWEMA E.M., NGENDA R.N., KANIKI A.T. [2017]. Agitation and column leaching studies of oxidised copper-cobalt ores under reducing conditions. *Minerals Engineering*, Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.06.001>
- PHILIBERT J., VIGNES A., BRECET Y., CAMBRAGE P. [2002]. *Métallurgie du minerai au Matériau (cours et exercices corrigés, in French)*. Dunod, Paris.
- PRADHAN N., NATHSARMA K.C., SRINIVASA K.R., SUKLA L.B., MISHRA B.K. [2008]. Heap bioleaching of chalcopryrite. *Minerals Engineering*. 21, 355 - 360.
- RISPENS G. [2005]. Properties of mineral Carrollite and synthetic CuCo₂S₄. *Chapiter book*.
- ROMANO P., BLÁZQUEZ M.L., ALGUACIL F.J., MUÑOZ J.A., BALLESTER A., GONZÁLEZ F. [2001]. Comparative study on the selective chalcopryrite bioleaching of a molybdenite concentrate with mesophilic and thermophilic bacteria. *FEMS Microbiology Letters*, 196, 71 - 75
- SELLEY D., BROUGHTON D., SCOTT R., HITZMAN M., BULL S.W., LARGE R.R., MCGOLDRICK P., CROAKER M., POLLINGTON N., BARRA F. [2005]. A new look at the geology of the Zambian Copperbelt. *Economic geology : one hundredth anniversary vol., 1905-2005*. Society of Economic Geologists, Littleton, CO, USA, pp. 965-1000.
- STOTT M.B., WATLING H.R., FRANZMANN P.D., SUTTON D. [2000]. The role of iron hydroxy precipitates in the passivation of chalcopryrite during bioleaching. *Minerals engineering*, 13, 10 - 1, 1117 - 1127.
- TELLING N.D., LAAN G. [2008]. The Oxidation State of Copper and Cobalt in Carrollite, CuCo₂S₄. *The Canadian Mineralogist*, 46, 1317-1322 (2008), <http://doi:10.3749/canmin.46.5.1317>
- USGS [2014]. *Mineral Commodity Summaries 2013*.
- ZEKA L., LAMBERT F., FRENAY J., GAYDARDZHIEV S., ILUNGANDALA A. [2015]. Possibilities for Co (III) dissolution from an oxidized ore through simultaneous bioleaching of pyrite. *Minerals Engineering* 75, 54 - 62.



This work is in open access, licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in the credit line; if the material is not included under the Creative Commons license, users will need to obtain permission from the license holder to reproduce the material. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>