

Université de Biskra

# Métallurgie extractive

Begar Abdelhakim

## **Sommaire :**

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I</b> : Les procédés industriels d'élaboration des métaux et des alliages ...	2
1- Elaboration de l'acier.....	3
2- Elaboration de l'aluminium.....	16
3- Elaboration du nickel.....	25
4- Elaboration du cuivre .....	35
5- Elaboration du zinc .....	44
6- Elaboration du titane et du zirconium .....	51
<b>Chapitre II</b> : Les opérations unitaires .....	54
1- Les opérations de séparation « solide/solide » et « solide /fluide ».....	54
2- Les opérations de séparation d'une phase fluide.....	57
3- Les opérations unitaires chimiques et les réacteurs en pyrometallurgie.....	58
4- Les opérations unitaires chimiques et les réacteurs en hydrométallurgie.....	64
<b>Chapitre III</b> : Thermodynamique des transformations pyrometallurgiques :	
transformations de particules solides .....	67
1- Données thermodynamiques sur les réactions de formations des oxydes .....	67
2- Réduction des oxydes.....	67
3- Grillage des sulfures.....	68
4- Chloruration des oxydes.....	69
<b>Référence bibliographique</b> .....	76

## Introduction

Les métaux tels que l'aluminium, le cuivre, le fer, l'argent, l'or le chrome, le plomb et le zinc font partie des éléments importants utilisés pour la fabrication de centaines des produits employés par les hommes depuis des siècles. La production de ces métaux passe par l'exploitation minière, la valorisation de minerais et l'extraction par des procédés hydro- et/ou pyrométallurgiques.

Dans les pays francophones, on appelle métallurgie extractive les opérations d'élaboration des métaux à partir de leurs minerais utiles, et la fabrication et le traitement des alliages, afin de fournir un matériau de caractéristique précis.

Dans les pays anglo-saxons, le terme métallurgie extractive désigne à la fois les opérations visant à extraire un métal contenu dans un minerai ou dans des matières composites. Ce terme couvrir la totalité des procédés conduisant du minerai au métal.

La métallurgie extractive peut être divisée en deux parties : la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie.

La pyrométallurgie gouverne tous les processus de préparation des métaux et alliages métalliques qui font ingérer des transformations à haute température. La sidérurgie, qui a été au cœur de la développement industrielle, et qui l'est toujours si l'on considère que 93% des métaux réalisés maintenant sur le terrain sont des aciers, est le prototype même de l'industrie pyrométallurgique. Les températures obtenues par les alliages liquides en cours de production y sont de 1600°C, ce qui fournir une démarche très précise aux entreprises sidérurgiques. Mais pas seulement le fer à traiter à température élevée. Il existe le plomb, le zinc, le silicium, le nickel, le titane, l'or, le cuivre, et bien d'autres, comprendre l'aluminium qui est extrait par électrolyse à haute température.

L'hydrométallurgie consiste en une série des processus chimiques caractérisées par la dissolution d'un métal et son extraction à partir de cette solution ; elle inclure essentiellement les étapes suivantes qui sont séparées par des processus de séparation solide/liquide :

- lixiviation.
- purification.
- élaboration du métal désiré.

La purification de la solution n'est pas forcément nécessaire si le concentré contient une faible quantité d'impuretés solubles.

Bien souvent, un raffinage du métal produit est obligatoire afin d'emboîter le métal.

## Chapitre I : Les procédés industriels d'élaboration des métaux et des alliages

### Introduction

Les minéraux sont des substances naturelles minérales qui contiennent des métaux divers soit à l'état natif, soit sous forme de composés chimiques (sulfures, oxydes, carbonates...). L'utilisation directe des minéraux est impossible dans la majorité de cas car les métaux utiles des minerais doivent être extraits à l'aide des procédés spéciales dans une usine de traitement.

La métallurgie extractive consiste à transformer ces minerais utiles pour extraire les métaux essentiels. La scorification des composants du minerai utiles et la réduction des composants dont le métal est recherché sont les deux opérations de base de la métallurgie extractive

Les productions mondiales de métal, en 2018, étaient de :

Métaux	Production minière, en milliers de t
<u>Pt</u>	0,18
<u>Au</u>	3,2
<u>Pd</u>	0,21
<u>Ag</u>	24,9
<u>Sn</u>	271
<u>Ni</u>	1 989
<u>Cu</u>	20 278
<u>Pb</u>	4 994
<u>Al</u>	58 742
<u>Zn</u>	13 249
Fe	149 012

Sources : Les Echos et l'USGS

**Tableau I- Les productions mondiales de métal, en 2018**

## **I-1- Élaboration de l'acier.**

### **I-1--1-Minerais de fer**

Le fer est le 4<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Il a une dureté entre 4 et 5 sur l'échelle de Mohs. La principale source de fer dans le monde provient de minerais contenant de l'hématite, dont il existe deux variétés : l'hématite rouge et l'hématite brune ; ceux qui contiennent de la magnétite ne fournissent qu'environ 5% du fer mondial et la source la plus importante de tels minerais est la Suède et l'Oural. Le plus important minerai contenant de la sidérite se trouve à Erzberg, en Autriche. La pyrite, minerai de fer sous forme de sulfure, le fer étant difficile à séparer du soufre. De petites quantités de fer sont présentes sous forme combinée dans les eaux naturelles. La qualité d'un minerai de fer se mesure, entre autres, par sa pureté. Les minerais à haute teneur contiennent 60 à 70% de Fe, à teneur moyenne contiennent 40 à 60% de Fe et à teneur inférieure contiennent 40% de Fe.

Considérant de son abondance dans la croûte terrestre, le fer se présente en un très grand nombre de minéraux. Cependant, les minerais employés dans la sidérurgie sont limités, avec :

- Magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 72% de fer
- hématite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 70% de fer
- Goethite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ ), 63% de fer
- Sidérose ( $\text{FeCO}_3$ ), 48%

Le figure I-1-1 [1] présente bien les différences, de plus en plus importantes, qui séparent les sidérurgies basées sur :

- les minerais de fer ;
- les ferrailles.

On peut rappeler que, au temps des aciéries Martin, on pouvait employer toutes les combinaisons de fonte et de ferrailles ; la disparition des convertisseurs Martin, la croissance des aciéries à l'oxygène et l'avènement des fours électriques ont créé cette coupure de la sidérurgie. On a donc, actuellement, deux sidérurgies ou, précisément, deux filières bien différentes :

- les « mini-usines » basées sur le four électrique et les ferrailles ;
- les usines basées sur le minerai de fer, le haut-fourneau et l'aciérie à l'oxygène.

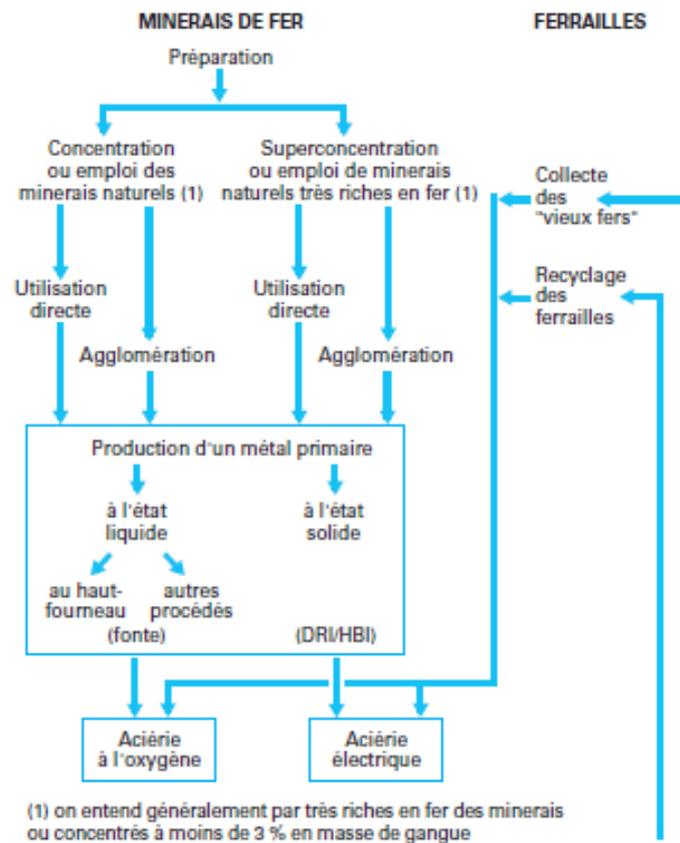


Figure I-1- détail de la production ou de la collecte des métaux primaires [1]

## I-1-2- Les usines basées sur le minerai de fer, le haut-fourneau et l'aciérie à l'oxygène :

La filière globale de la production d'acier est composée de quatre procédés (figure I-1-2) :

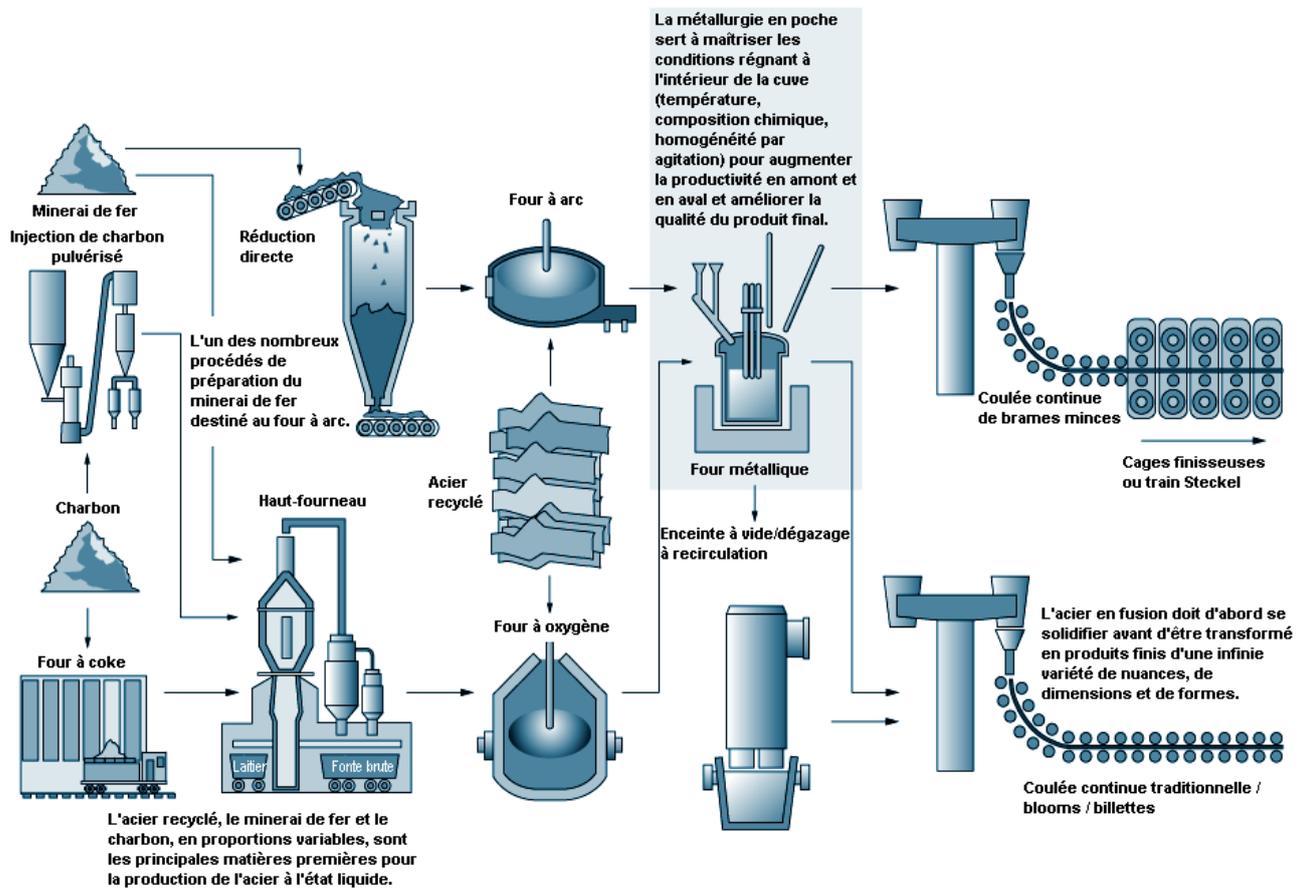
- L'agglomération
- La cokerie
- Le haut fourneau
- Le convertisseur

### I-1-2 -1- L'agglomération

#### I-1-2 -1 -1- Présentation

Le minerai de fer avant son introduction directe dans le haut fourneau est donc préalablement converti en un mâtereau plus adapté. Le rôle principal d'une unité d'agglomération est donc de convertir et de préparer le minerai de fer avant le haut fourneau. Elle garantit l'amélioration de la nature chimique, minéralogique et physique de minerai de fer pour pouvoir réduire la mise au mille, accroître la qualité de la fonte

et améliorer le rendement. Le schéma ci-dessous (figure I-1-3) [3] décrit les installations que comprend cette unité.



Source: American Iron and Steel Institute (AISI), 1995.

Figure I-1--2- Schéma de fabrication du fer et de l'acier [2]

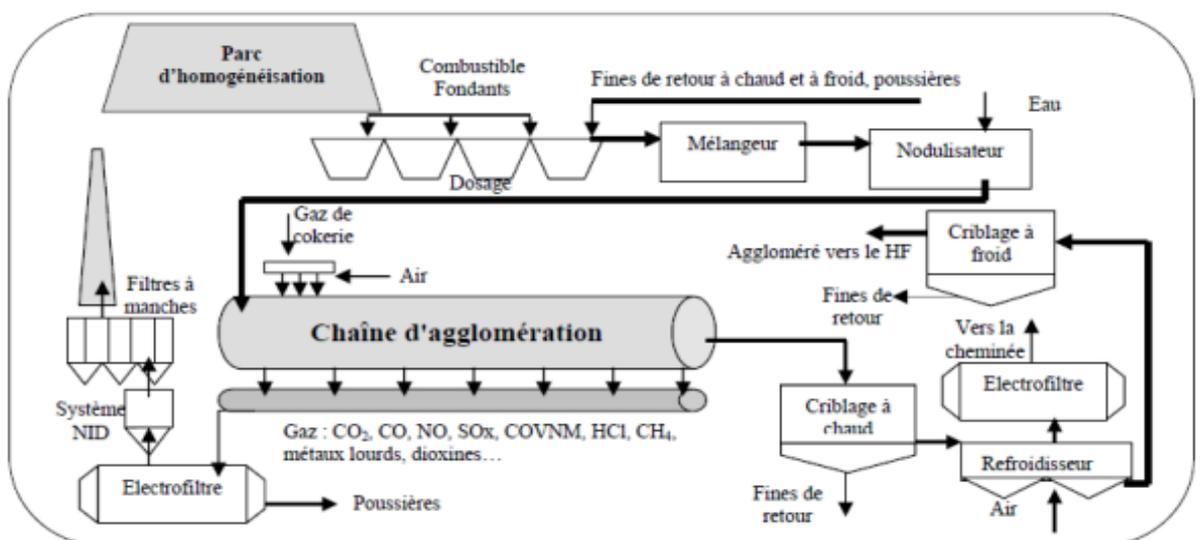


Figure I-1-3- Représentation schématique d'une usine d'agglomération [3]

Le tableau I-1-1 [4] donne les principaux phénomènes physico-chimiques intervenant dans la chaîne d'agglomération ainsi que les températures à partir desquelles ces phénomènes se produisent

Phénomènes	Température [°C]
Séchage : départ de l'eau de microboulettage et de l'humidité des minerais	< 200
Déshydratation de la limonite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hydratée) et de la goethite (FeOOH)	300
Départ des matières volatiles	300-500
Déshydratation de la chlorite (Fe(ClO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> hydratée)	530
Décarbonatation de la sidérose (FeCO <sub>3</sub> )	
Réduction par CO de l'hématite en magnétite	600
Début de la combustion	700
Décarbonatation de la castine	900
Formation de ferrites de calcium en phase solide	1150
Formation du laitier primaire	
Dissolution des minerais dans le laitier	1200-1350
Précipitation dans le laitier vitreux	1150
Formation de silicates et de ferrites de calcium	
Réoxydation de la magnétite	500
Formation de microfissures dans la phase vitreuse	

**Tableau I-1-1 : Processus physico-chimiques intervenant sur la chaîne d'agglomération [4]**

### I-1-2 -2- La cokerie

Cette unité a pour rôle la conversion du charbon naturel en coke, matériau carboné plus adapté au fonctionnement du haut fourneau. Les avantages de ce processus sont de :

- réduire le pourcentage de minéraux volatiles,
- fritter les grains de charbon,
- avoir une granulométrie adaptée au haut fourneau,
- récupérer les hydrocarbures sous forme de gaz et de goudrons.

La cokéfaction consiste à chauffer à l'abri de l'air (pyrolyse) un mélange convenable de charbon, à haute température ensuite « éteindre » le coke en versant de l'eau afin de refroidir et empêcher qu'il ne brûle.

La figure I-1-4 [3] donne une représentation schématique d'une usine de cokéfaction classique.

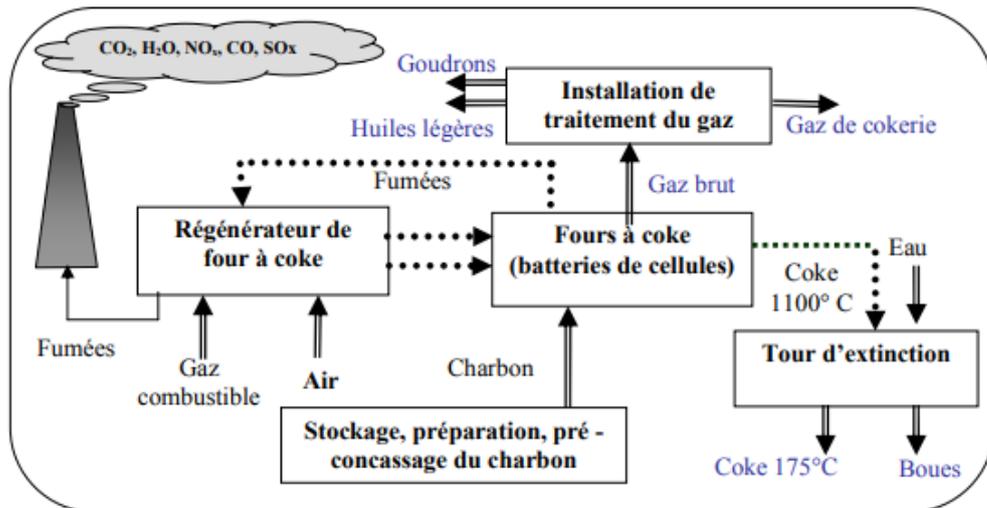


Figure I-1-4- Schéma d'une usine de cokéfaction [3]

### I-1-2 -3- Le haut fourneau

#### I-1-2 -3- 1- Introduction

Le haut fourneau est considéré comme l'un des réacteurs industriels les plus complexes. Sa principale fonction est la production de la fonte. Ses dimensions varient entre 1 et 14 m de diamètre au creuset et peuvent atteindre jusqu'à 90 m de hauteur, en fonction de la production recherchée qui peut aller jusqu'à 9000 tonnes par jour . La figure I-1-5 montre une vue réelle d'un haut fourneau et un schéma des différentes parties qui le composent.

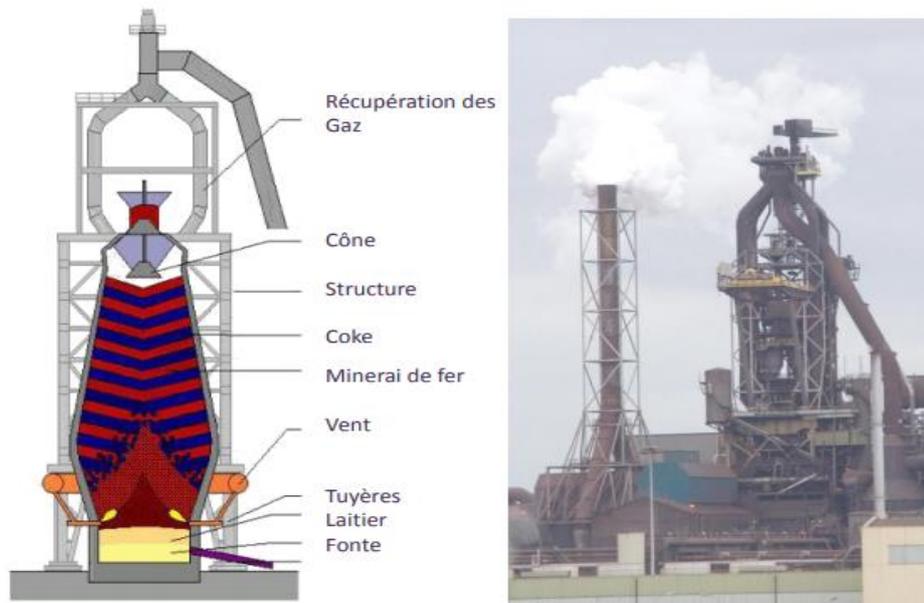


Figure I-1-5- schéma d'ensemble et une photographie d'un haut fourneau (Corus)

### I-1-2 -3- 2- Description du haut fourneau

Le haut fourneau est un réacteur à contre-courant dans lequel les matières premières (coke, minéral de fer et aggloméré) introduites solides en haut du fourneau réagissent et échangent de la chaleur avec les gaz réducteurs ascendants. Ceux-ci proviennent de l'oxydation partielle du charbon et de l'air chaud injectés au niveau des tuyères et de la gazéification du coke. Au centre du four, les oxydes de fer et le fer fondent et forment la fonte par réaction avec le carbone du coke. Fonte et laitier sont extraits alternativement par le bas du four. La figure I-1--6 [5] représente une coupe schématique d'un haut fourneau.

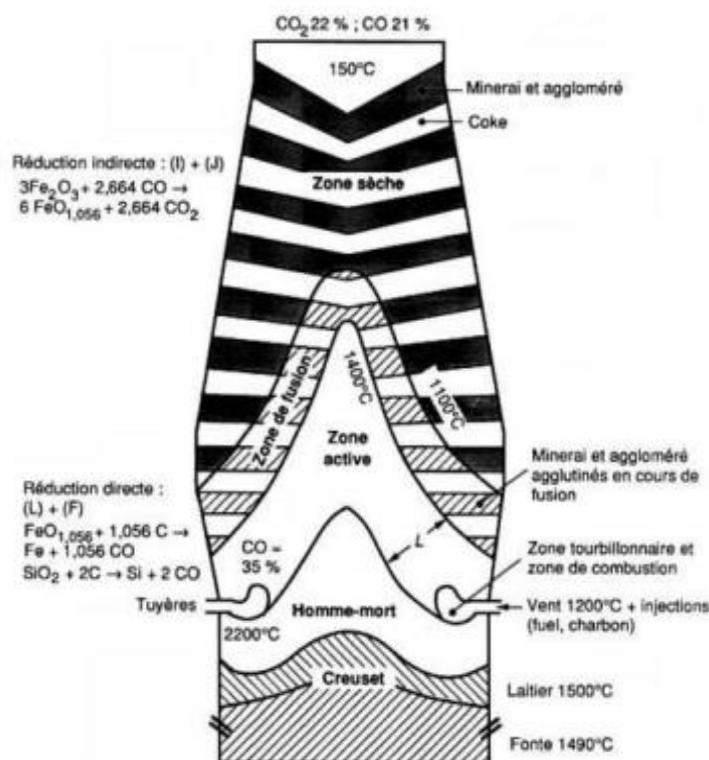


Figure I-1-6 : coupe verticale d'un haut fourneau [5]

On identifie cinq zones principales dans le haut fourneau.

**Le gueulard** : partie haute du haut-fourneau par laquelle s'exécutent le chargement de solide et l'évacuation des gaz.

**La cuve** : partie qui a la forme d'un cône agrandi vers le bas. Cette forme géométrique favorise l'écoulement de la charge solide et dans une certaine mesure contribue à la réduction de la charge dès son introduction dans le fourneau.

**Le ventre** : partie entre la cuve et les étalages où le haut-fourneau atteint sa largeur maximale. La charge pré-réduite dans la cuve termine sa réduction à l'état de fer. La zone de fusion du fer se trouve à ce niveau. Selon la position radiale l'état des matières et les phénomènes physicochimiques varient considérablement à ce niveau.

**Les étalages** : région où le minerai non encore complètement réduits entrent en fusion. Cette partie à la forme d'un tronc de cône inversé qui améliore la régularisation de la descente de la charge et son chemin vers la partie des tuyères et aussi la distribution du gaz vers la partie supérieure.

**Le creuset** : le récipient cylindrique garni de réfractaires où s'accumulent les liquides (fonte et laitier) avant d'être extraits et séparés par décantation.

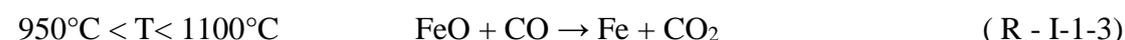
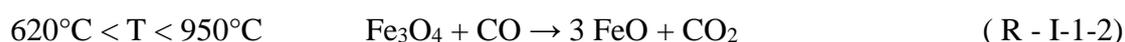
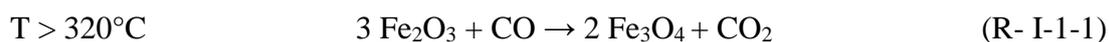
Le minerai, le fondant et le coke sont introduits par un système de répartition qui favorise une alternance des couches. Cette distribution est essentielle pour garantir une bonne marche du haut fourneau.

### **I-1-2 -3- 3- Description physico-chimique du haut fourneau**

Au cours de sa descente la charge de ferrifère est réduite par le gaz réducteur chaud produit de la combustion du coke au niveau des tuyères. A son introduction, le minerai de fer est composé d'hématite, s de magnétite et de wüstite, en plus des impuretés.

#### ***Les principales réactions chimiques selon les zones.***

• La zone sèche est le siège de la réduction des oxydes de fer par le monoxyde de carbone et l'hydrogène, dans la partie supérieure de cette zone, l'hématite est réduite en magnétite qui est ensuite réduite en wüstite. Suite à l'accroissement de température dans le haut fourneau, les réactions présentées ci-dessous interviennent successivement:



Dans la partie supérieure de la zone sèche, aux températures inférieures à 950°C, la réduction se fait par un gaz CO/CO<sub>2</sub>. La réduction de FeO se continue jusqu'à l'équilibre avec le gaz à une température de voisinage 950°C. Au niveau de la partie

inférieure de la cuve, en plus de la réduction de FeO en Fe, se produit le monoxyde de carbone réducteur selon la réaction de Boudouard (**R -I-1-4**).



- Dans la zone de fusion, se forme le laitier par fusion de la gangue et de fondants. Cette partie est aussi siège de la fusion du Fe et du FeO non réduit,

- Dans la zone active : FeO restante est réduite en Fe, également que la fonte se carbure en carbone :



- Au niveau des tuyères, le CO est produit par combustion du coke par l'oxygène selon la réaction :



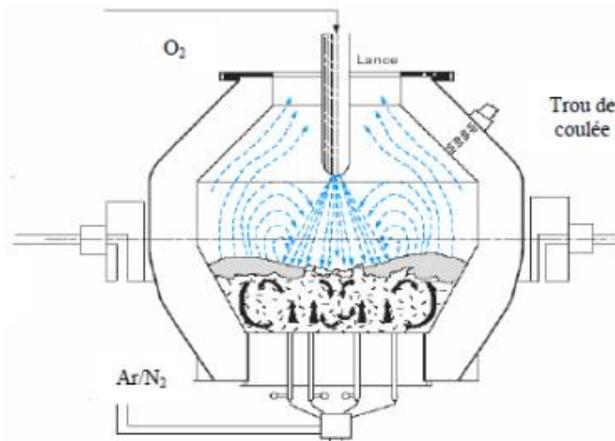
en parallèle avec :



- Enfin au niveau du creuset, la fonte et le laitier se séparent par décantation, la fonte s'affine et continue de s'enrichir en carbone jusqu'à saturation.

#### **I-1-2 -4- Le convertisseur**

Au niveau de ce processus on transforme la fonte liquide en acier. Le convertisseur est un réacteur industriel constitué d'une coque en acier, garnie intérieurement de briques réfractaires. Il fonctionne en discontinu, avec des étapes de chargement, affinage et coulée du laitier et du métal. La fonte liquide provenant du haut fourneau subit l'opération de « conversion ». Elle est réalisée par oxydation des éléments dissous (C, Si, Mn, Ti, P et S) dans le fer liquide ou solide. Cette opération d'affinage a pour objectif de diminuer les teneurs de ces éléments. Dans les convertisseurs actuels, on utilise à cet effet de l'oxygène pur soufflé par le haut au moyen d'une lance placée au-dessus du bain métallique. Pour un bon brassage du bain métallique, un gaz inerte (azote ou argon) est de plus injecté par la base du convertisseur. La figure I-1-7 schématise un convertisseur avec soufflage d'oxygène par le haut [6].



**Figure I-1-7 : schéma d'un convertisseur à oxygène [6]**

La chaleur dégagée par les réactions d'affinage est suffisante pour compenser les pertes thermiques, pour échauffer et fondre toutes les additions nécessaires aux opérations métallurgiques et pour amener le métal à une température supérieure à sa température initiale. L'ensemble des matières premières introduites dans le convertisseur sont rappelées par Béranger (1994) :

- La fonte liquide : elle arrive au convertisseur à une température approximative de 1370°C.
- Des additions contenant du fer (minerais et ferrailles, fonte solide...) introduites généralement à la température ambiante, destinées à ajuster le bilan thermique, pour obtenir la température d'acier visée.
- Des additions pour constituer le laitier et ajuster sa composition ; elles sont constituées de chaux et de dolomie cuite (CaO - MgO).

La chaux est utilisée pour favoriser le transfert dans le laitier du silicium et du phosphore contenus dans l'acier. La teneur en phosphore de l'acier est en effet un des critères de qualité du produit. La chaux permet de contrôler également la basicité du mélange en réagissant avec la silice. La dolomie permet de saturer le laitier en magnésie afin de limiter l'usure des réfractaires. Le laitier est essentiellement constitué de chaux, de silice et d'oxydes de fer.

- L'oxygène est injecté par une lance multi-trous. La présence d'oxygène dans l'acier liquide est due à la dissolution au cours du soufflage d'une certaine quantité de ce gaz dans l'acier. En pratique industrielle, la quantité d'oxygène nécessaire devant être injectée est calculée à partir de la composition de l'acier liquide et à travers des règles de priorité d'oxydation des éléments présents.

- L'injection d'azote pour favoriser le brassage du bain métallique. Une partie de ce gaz inerte peut se dissoudre dans le bain liquide et le reste se retrouve dans le gaz de convertisseur.

### **I-1--3- Réduction direct de minerai de fer**

L'industrie sidérurgique est un fort émetteur de CO<sub>2</sub>. En effet, la production d'acier se fait principalement à partir de minerai de fer, par séparation du fer et de l'oxygène grâce à un t réducteur qui contient du carbone. Elle demande aussi une importante dépense énergétique dont la plus grande partie provient de combustibles fossiles. Cette méthode conduit à la production de CO<sub>2</sub> dans des quantités importantes. Face à ce problème, et pour jouer son rôle dans la lutte contre le réchauffement climatique, l'industrie sidérurgique a utilisé diverses méthodes de réduction directe pour réduire son empreinte carbone. Cette technologie récente utilisées pour réduire au plafond les résidus et produits font appel à des procédés de réduction directe du minerai de fer (procédés MIDREX, HyL et FIOR, ...)

Le fer se trouve sous forme d'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) dans les minerais. Lors de la réduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deux oxydes intermédiaires, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et (Fe<sub>1-x</sub>O) sont formés, du moins aux températures supérieures à 570 °C (à une température supérieure, la wüstite n'apparaît pas), suivant le diagramme de stabilité Fe-O. Le suivi de l'avancement des réactions de réduction des oxydes de fer peut être caractérisé par le degré de réduction R et par le degré de métallisation M.

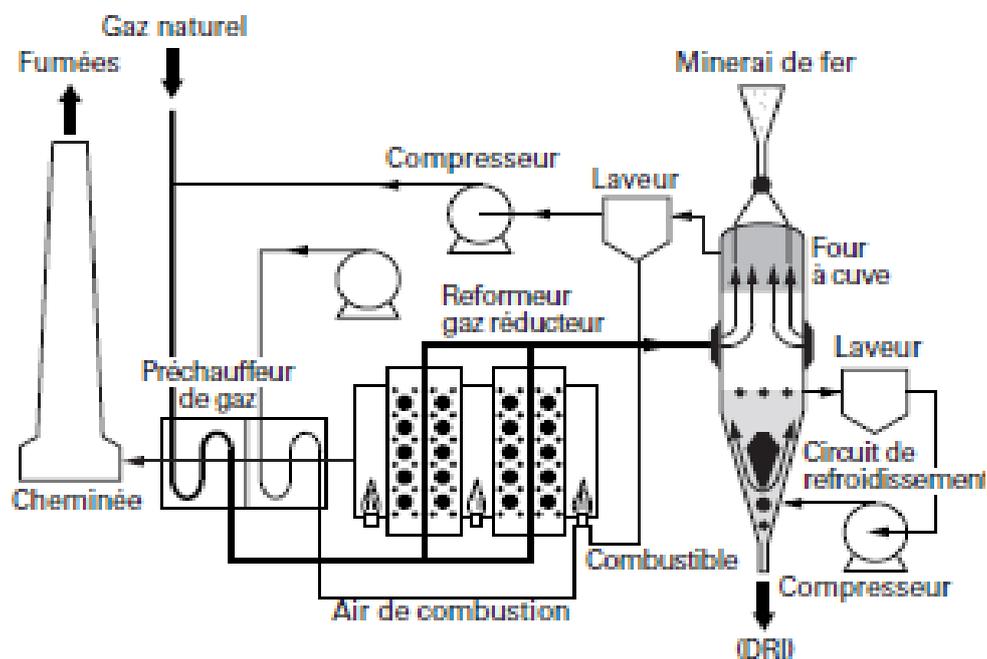
#### **I-1--3-1- Les technologies de réduction directe**

##### **I-1--3-1-1 Procédé MIDREX**

Le procédé MIDREX (figure I-1-8) [7] utilise habituellement le gaz naturel comme source d'énergie et source de gaz réducteur, mais un autre type dit MXCOL utilise le charbon qui est gazéifié. Une installation de MIDREX est constituée de deux parties principales : le four à cuve où le minerai de fer est réduit, et le reformeur qui génère le gaz de réduction, ou il faut additionner le système de production et de récupération de chaleur.

Le minerai de fer, en boulettes ou en morceaux, est introduit dans la partie supérieure du four à cuve. Lors de sa descente par gravité dans le four, la charge s'échauffe et l'oxygène est éliminé du minerai par des gaz réducteurs remontant à contre-courant (H<sub>2</sub>

et CO). Ces gaz réduisent les oxydes de fer ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  et  $FeO$ ) et les transforment en fer métallique, produisant en même temps la vapeur d'eau et dioxyde de carbone. Le DRI est refroidi et cémenté par le méthane entrant dans la zone inférieure du four à cuve. Le plus souvent, le DRI froid est stocké pour une utilisation dans un four d'aciérie électrique. Le DRI peut pareillement être déchargé à chaud et alimenter une machine de briquetage pour la production de fer briqueté à chaud (HBI), ou bien alimenter à chaud un four électrique.



**Figure I-1-8 : Procédé MIDREX [7]**

Le gaz de tête, après lavage et élimination éventuelle du  $CO_2$ , est divisé en deux zones : une zone est utilisée comme gaz combustible et l'autre zone est mélangée avec le méthane et alimente le reformeur. Le gaz est chauffé et reformé lorsqu'il traverse les tubes, selon les réactions suivantes :



Le gaz reformé (syngaz) introduit dans le four à cuve comme gaz réducteur.

Dans le procédé MIDREX, la chaleur est produite en plusieurs endroits par combustion du gaz naturel. Le four à cuve lui-même est chauffé par les gaz réducteurs. Il y a un

important système de récupération de chaleur en amont de reformeur. Une partie de la chaleur sensible du gaz de combustion du reformeur est récupérée pour préchauffer le mélange de gaz d'alimentation, l'air de combustion du brûleur et l'alimentation en gaz naturel.

### I-1--3-1-2- Procédé HYL III

Les réacteurs HYL III (figure I-1-9) [7] sont caractérisés par un four à cuve sous pression (6-8atm). La charge d'oxyde de fer (boulettes ou en morceaux) est introduite à travers un mécanisme d'étanchéité. Un système automatisé de vannes permet la mise sous pression et la dépressurisation des bacs d'entrée. La vitesse de descente est réglée par une vanne rotative à la sortie du réacteur. La zone supérieure du four est alimentée en gaz réducteurs chauds à partir d'un réchauffeur de gaz, qui reçoit du gaz réducteur refroidi, épuré, du haut du réacteur, ainsi que du gaz de réduction frais provenant du reformeur de gaz naturel. La zone de refroidissement des solides dans la partie inférieure du four à cuve est alimentée en gaz de refroidissement, qui est recyclé au moyen d'un compresseur de gaz. Après refroidissement, le DRI est évacué par un mécanisme d'étanchéité similaire à celui de l'entrée du réacteur.

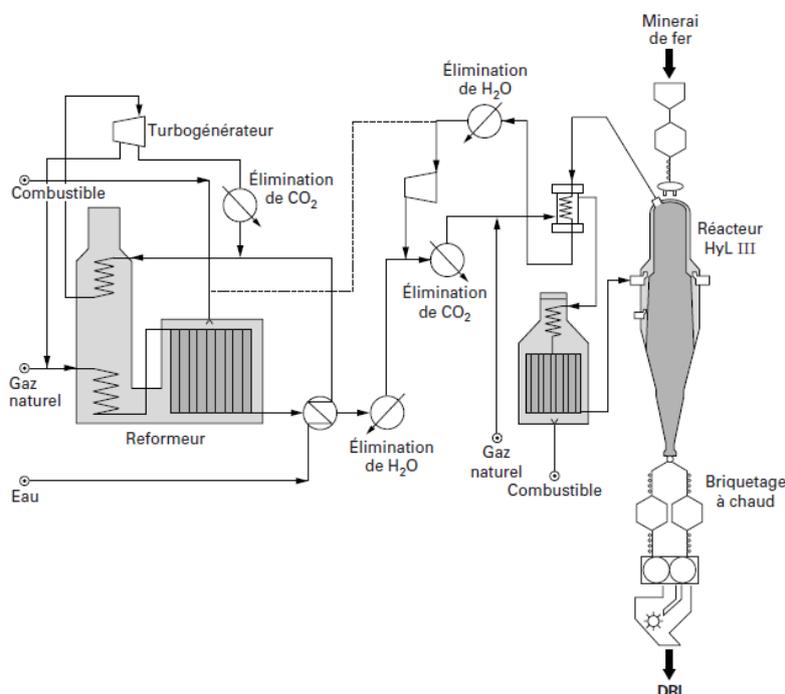


Figure I-1-9 : Procédé HYL III [7]

Les procédés de réduction directe basés sur le  $\text{CH}_4$  utilisent un reformeur pour produire un syngaz réducteur  $\text{CO-H}_2$ . Ces zones de reformage nécessitent un catalyseur pour améliorer la cinétique des réactions. C'est le fer métallique présent dans DRI qui sert alors de catalyseur. Le gaz réducteur entrant dans le réacteur contient des concentrations contrôlées de l'eau et de dioxyde de carbone et quand -il rencontre d'énorme quantités du catalyseur, le reformage se produit. HYL a mis en œuvre ce concept de reformage in situ 'auto-reformage'.

Ce procédé commence par l'injection de méthane avec le gaz recyclé dans un humidificateur. La quantité d'eau est contrôlée le dépôt de carbone sur DRI. Puis, le syngaz est préchauffé dans le récupérateur de chaleur, ensuite chauffé dans le chauffe-gaz jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ . une quantité d'oxygène est injecté dans la ligne de transfert pour une combustion du gaz réducteur destinée à augmenter sa température à environ  $1020^\circ\text{C}$ .

## **I-2- Élaboration de l'aluminium**

L'aluminium, ou aluminium (Al), est un métal blanc argenté avec un point de fusion de 660°C et une densité de 2,7 grammes par centimètre cube. Élément métallique le plus abondant, il constitue 8,1% de la croûte terrestre. Dans la nature, il se produit chimiquement combiner avec de l'oxygène et d'autres éléments. À l'état pur, il est mou et ductile, mais il peut être allié à de nombreux autres éléments pour augmenter la résistance et fournir un certain nombre de propriétés utiles. Les alliages d'aluminium sont légers, solides et peuvent être formés par presque tous les procédés de travail des métaux connus. Ils peuvent être coulés, assemblés selon de nombreuses techniques et usinés facilement. Ils acceptent une grande variété de finitions.

Outre sa faible densité, de nombreuses applications de l'aluminium et de ses alliages reposent sur sa conductivité électrique et thermique élevée, sa réflectivité élevée et sa résistance à la corrosion. Il doit sa résistance à la corrosion à un film continu d'oxyde d'aluminium qui se développe rapidement sur une surface d'aluminium naissante exposée à l'air.

### **I-2-1- Minerais**

L'aluminium est le troisième élément le plus abondant sur la surface de la Terre. Seuls l'oxygène et le silicium sont plus communs. La croûte terrestre, à une profondeur de 16 km, contient 8% d'aluminium. L'aluminium a une forte tendance à se combiner avec d'autres éléments communs et se présente donc rarement dans la nature sous forme métallique. Ses composés, cependant, sont un constituant important de pratiquement toutes les roches courantes. On le trouve dans l'argile, le schiste argileux, l'ardoise, le schiste, le granit, la syénite et l'anorthosite.

La bauxite se définit au mieux comme un minerai d'aluminium de divers degrés de pureté, dans lequel l'aluminium, sous forme d'hydroxyde d'aluminium ou d'oxyde d'aluminium, est le constituant le plus important. Les impuretés sont principalement constituées d'oxyde de fer, de silice et d'oxyde de titane.

Avant de recevoir un lingot d'aluminium, trois processus doivent être effectués. Le premier processus consiste à extraire l'alumine du minerai brut (bauxite), par le procédé Bayer. Le procédé Bayer, permet d'obtenir une fine poudre blanche (alumine). On introduit par la suite l' $Al_2O_3$  dans la cuve d'électrolyse (bain de cryolithe fondu maintenu à haute température). Le déplacement d'un courant électrique continu dans la

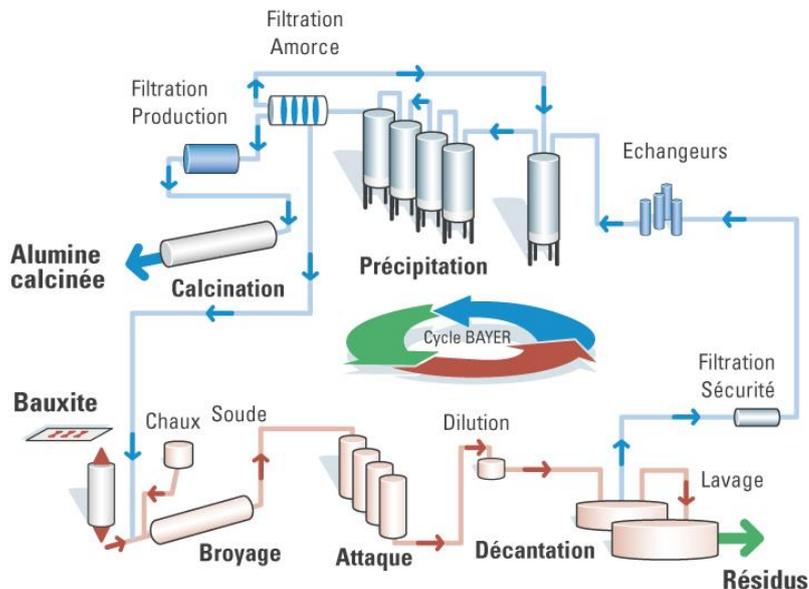
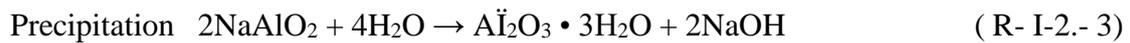
cellule électrolytique favorise de produire la réaction de dissociation de l'alumine. Le procédé de récupération de l'aluminium liquide dans une cuve d'électrolyse a été appelée procéder Hall-Héroult. Il existe d'autres procédure de récupération, comme par exemple la carbothermie.

### I-2-2- Le procédé Bayer

Le procédé Bayer (figure I-2-1), favorise l'extraction de l'alumine de la bauxite. Le principe de base du procédé Bayer comporte à dissoudre l' $Al_2O_3$  dans le caustique ( $NaOH$ ), selon les équations ci-dessous.



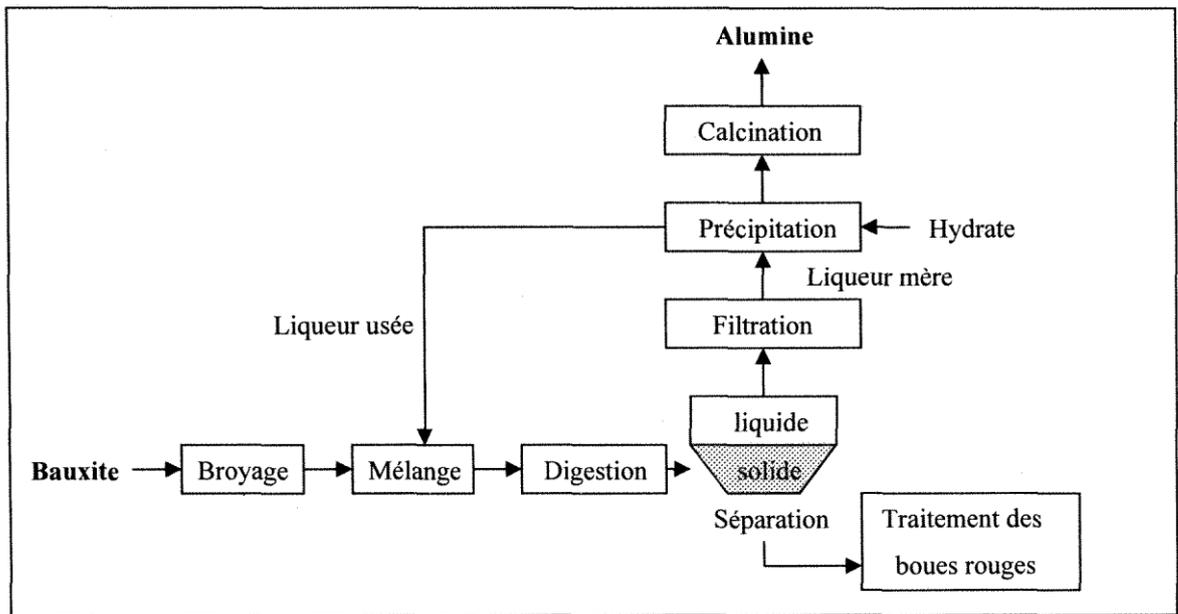
On précipite ultérieurement les produits de ces réactions, selon la réaction R- I-2-3, passer ensuite à l'étape finale, la calcination, réaction R-I-2-4.



**Figure I-2-1- Extraction de l'alumine selon procédé Bayer (Alteo)**

Le procédé Bayer est décrit en 7 étapes différentes (figure I-2-2) La première étape consiste à broyer la bauxite afin de favoriser sa mise en solution.

On mélange en suite la bauxite broyées avec de la chaux ( $CaO$ ) et 90 % de la liqueur usée, à une température de  $85^{\circ}C$ , récupérer de l'étape de précipitation.



**Figure I-2-2- Schéma du procédé Bayer**

Après on introduit le mélange dans des autoclaves, à une température de 154°C. Avant d'introduire la pulpe d'extraction dans les décanteurs, on lui fait subir plusieurs détentés. Après cela on extrait les impuretés dans un décanteur par gravité. Le solide obtenu lors de la séparation (boue rouge) sera traité plus tard. Après Le liquide est filtré pour récupérer les impuretés qui seront envoyées au traitement des boues rouges. Le liquide produit par la filtration est appelé liqueur mère.

On refroidit doucement la liqueur mère pour commencer la précipitation dans un bac dans lequel on y ajoute de l'hydrate. La réaction de précipitation est représentée dans l'équation R- I-2-3. On récupère la liqueur usée que l'on chauffe à partir de la chaleur retirée de l'étape du refroidissement et on la retourne dans les autoclaves. Avant de réaliser la dernière étape, la calcination, on lave et sèche le produit afin de diminuer sa concentration en caustique. Ensuite on chauffe le produit dans un four rotatif pour accélérer la réaction chimique R-I-2-4. Enfin, on refroidit la matière dans un lit fluidisé.

### 3-2-1-Dissolution de l'alumine

Il existe deux variétés d'alumine, soit une variété dite sableuse et l'autre dite pâteuse. La solubilité de l'alumine dépend principalement de la composition chimique et de la température du bain.

La dissolution de l'alumine a lieu en nombreux étapes distinctes.

1. Chauffage de l'alumine jusqu'à la température du bain ;
2. Transformation de l'alumine gamma en alumine alpha ;
3. Dissolution de l'alumine alpha dans le bain ;
4. Réactions chimiques de l'alumine dissoute avec les ions du bain pour former les ions complexes ;
5. Dispersions des ions complexes dans le bain.

La figure I-2-3 illustre ces étapes simples qui constituent le processus Bayer, tandis que la figure I-2-4 élucide les opérations unitaires [8]. La figure I-2-5 fournit plus de détails sur les opérations de l'unité de traitement Bayer .

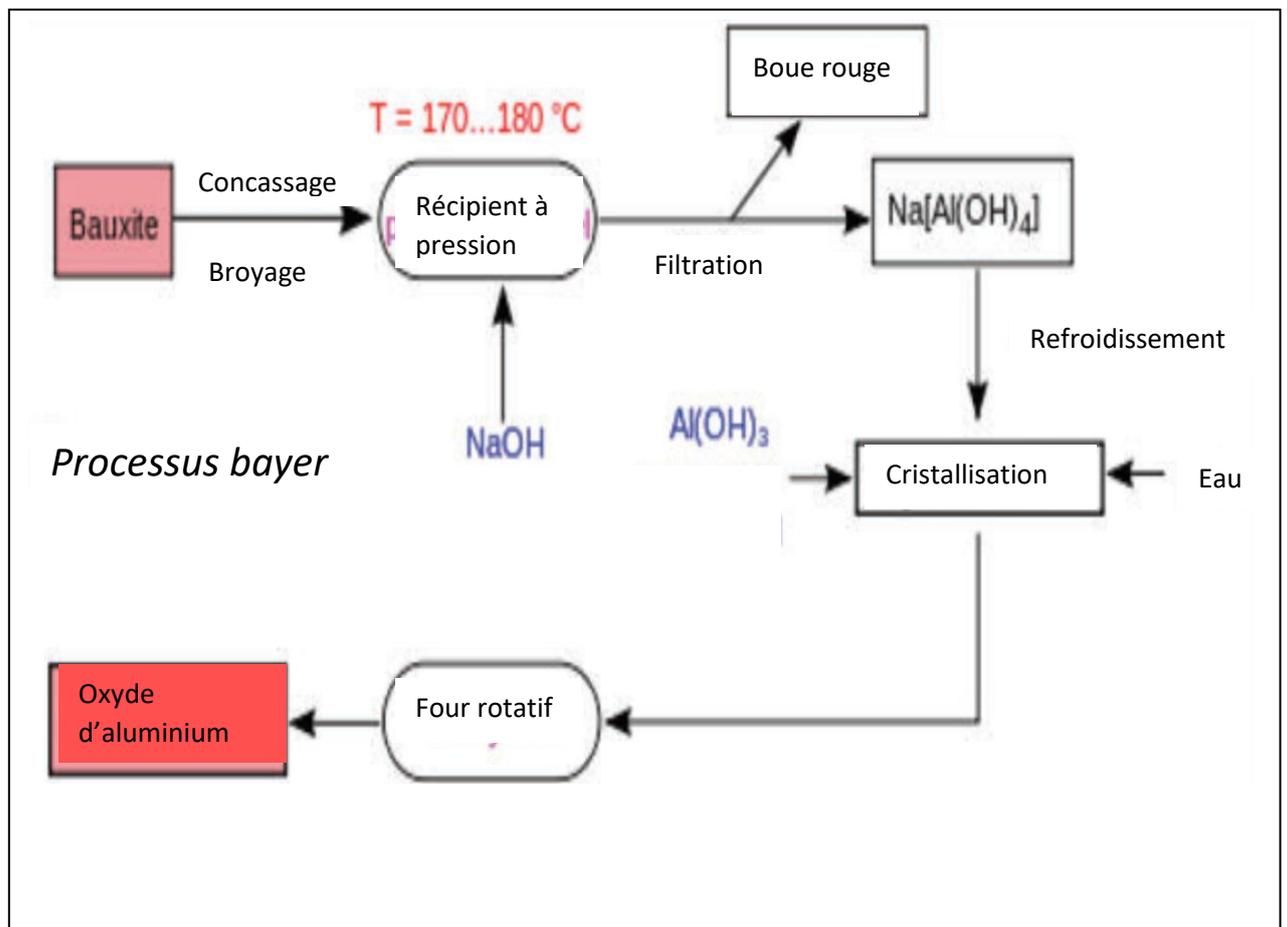


Figure I-2-3-. Schéma simplifié du processus Bayer (Wikipedia 2013)

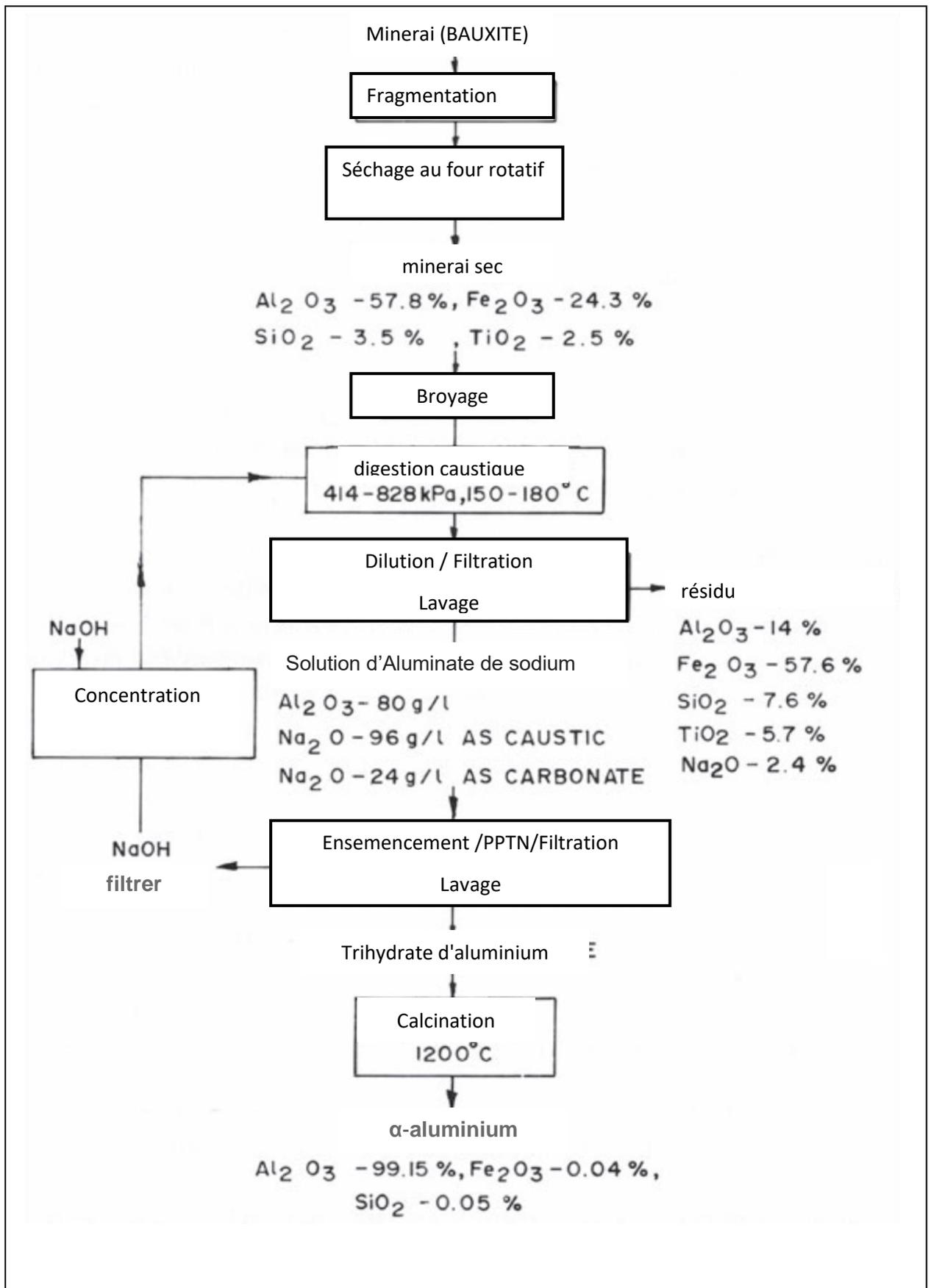


Figure I-2-4. Schéma détaillé du processus Bayer [8]

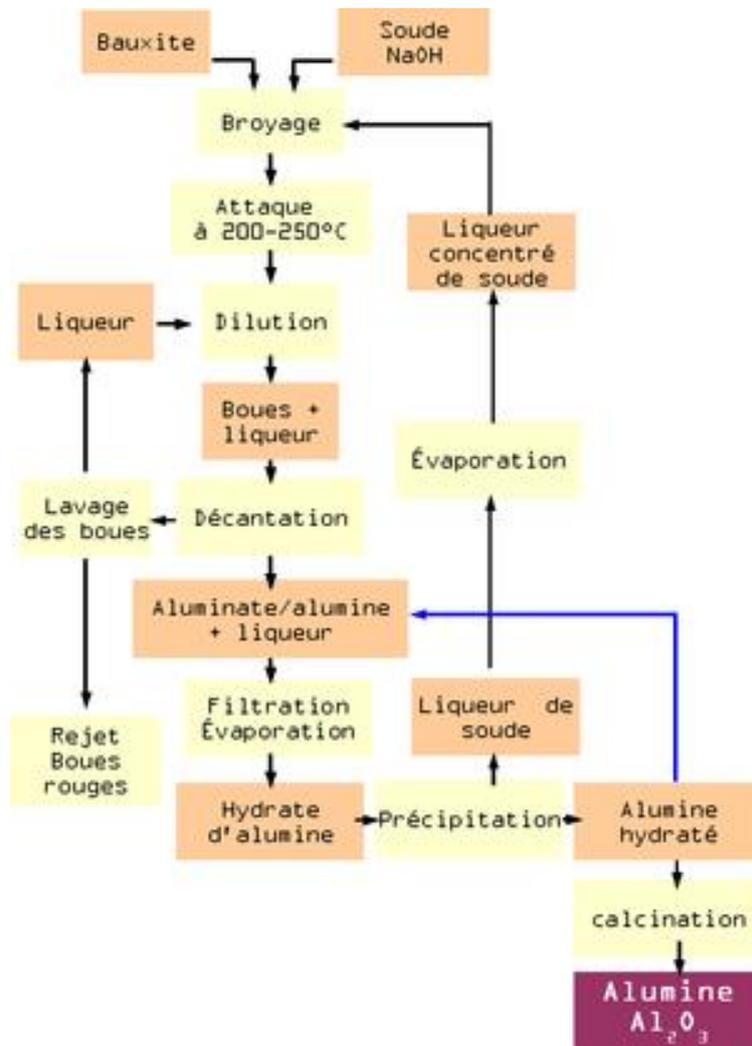


Figure I-2-5. Opérations de l'unité de traitement Bayer (Wikipédia)

### I-2-3-Procédé Hall-Héroult

Le procédé Hall-Héroult (Figure I-2-6) [10] consiste à dissoudre couramment l'alumine extraite des divers minerais, dans un bain de cryolithe fondue  $Na_3AlF_6$  contenu dans une bac d'électrolyse maintenue à une température comprise entre 950 à 980 °C. L'alumine est électrolysée par le déplacement d'un courant continu entre l'anode et la cathode. La réaction principale est :



Le bac est généralement constitué d'anodes précuites, dans le cas de bacs actuel, d'un bain électrolytique, de murs isolateurs multicouches, d'une couche de métal, d'un

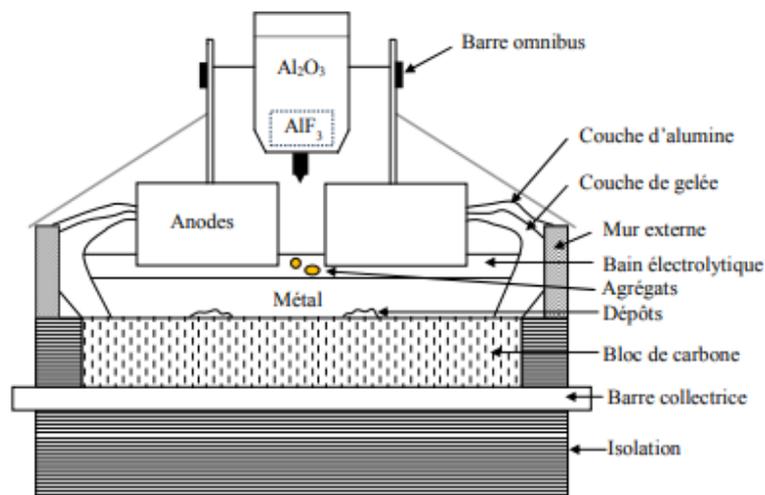
système d'alimentation en alumine ainsi que du bloc cathodique qui inclut le bloc de carbone, les barres collectrices et un bloc d'isolation, voir figure I-2.7.

Le procédé Hall-Héroult moderne utilise des anodes de carbone. Les anodes sont effectuées à partir d'un mélange de coke de pétrole broyé et débraie de houille. Elles sont obtenues par deux techniques soit par une technique de cuisson ou par une technique d'auto-cuisson.



**Figure I-2-6 Partie d'une ligne de cuve moderne basée sur le procédé de fusion électrolytique Hall-Héroult [9].**

Théoriquement, la couche d'aluminium liquide est supposée comme étant la cathode de la cellule électrolytique, malgré que techniquement la cathode est en fait l'ensemble du bloc de carbone, des barres collectrices ainsi que de la couche d'isolant.



**Figure I-2-7- Schéma d'une cuve Hall-Héroult à anodes précuites [10]**

Le bloc de carbone est composé d'un assemblage de nombreux blocs de carbone précuits réalisé par de semi-graphite ou d'anhracite. Les barres collectrices sont situées sous le bloc de carbone et ont pour rôle de déplacement du courant. La couche d'isolant est composée de briques et de matériel réfractaire (forte inertie thermique). Cette couche a pour objectif de réduire au minimum les pertes de chaleur par le fond de la cuve.

### **I-2-3-1- Bain électrolytique**

Son objectif est de réduire la température du liquidus du bain, composé généralement de cryolithe et des additifs sont. L'addition de ces additifs fait réduire la température du liquidus à une valeur d'environ 940°C, comparativement à 1020°C pour un bain composé uniquement de cryolithe. Les principaux constitués ajoutés au bain sont des constitués de fluorure, soit :

- le fluorure d'aluminium,  $AlF_3$
- le fluorure de calcium,  $CaF_2$
- le fluorure de magnésium,  $MgF_2$
- le fluorure de lithium,  $LiF$
- le fluorure de potassium,  $KF$

L'alumine représente entre 2 à 4% en masse du bain. Elle est additionnée de façon régulière par un processus d'ajout par point, qui consiste à introduire l'alumine à différents endroits de la cuve, soit entre deux à cinq positions.

### **I-2-3-2- Réactions anodiques et cathodiques**

L'alumine dissoute, sous ses diverses formes, réagit avec le carbone afin de dégager des électrons et produit le dioxyde de carbone sous forme gazeuse. Les réactions à l'anode se classent, en deux catégories.

Faible concentration en alumine



Forte concentration en alumine



Les réactions à la cathode permettent le déplacement d'électrons de la couche d'aluminium liquide au bain électrolytique.



### **I-2-3 -Recyclage**

Étant donné que la refusion de la ferraille d'aluminium ne consomme que 5% de l'énergie nécessaire à la fabrication de l'aluminium primaire à partir de bauxite, la ferraille « en cours de traitement » issue de la fabrication de tôles, de pièces forgées et d'extrusions est revenue dans le four de fusion depuis le début de la production. En outre, peu de temps avant la Première Guerre mondiale, de « nouveaux » rebuts produits lors de la fabrication de produits commerciaux et domestiques en aluminium ont été collectés par des entrepreneurs qui ont lancé ce que l'on appelle l'industrie secondaire de l'aluminium. La composition chimique des nouveaux déchets est généralement bien définie ; par conséquent, il est souvent revendu aux producteurs d'aluminium primaire pour être reconstitué dans le même alliage. Les « nouveaux » rebuts sont désormais largement complétés par les « anciens » rebuts générés par le recyclage de produits de consommation mis au rebut, tels que des voitures ou des chaises de jardin. Étant donné que les vieux déchets sont souvent encrassés et forment un mélange de nombreux alliages, ils se retrouvent généralement dans des alliages de fonderie, qui contiennent des niveaux plus élevés d'éléments d'alliage.

Les récipients de boisson en aluminium usagés constituent un type unique de vieux rebuts. Bien que les corps et les couvercles de ces boîtes soient fabriqués à partir d'alliages d'aluminium différents, ils contiennent tous deux du magnésium et du manganèse. Par conséquent, les récipients de boisson recyclés peuvent être utilisés pour reconstituer le stock de l'un ou l'autre produit. L'énergie requise pour produire une canette de boisson à partir de déchets est d'environ 30% de l'énergie nécessaire pour produire la canette à partir de métal de première fusion. Pour cette raison, le recyclage des récipients de boisson usagés représente une source croissante de métal pour les producteurs de métaux de première transformation.

### **I-3-Élaboration du nickel**

Le nickel se trouve dans deux principaux types de minerai :

**Minerais sulfurés**, sous forme de  $(Ni,Fe)_9S_8$ , associée, à de  $Fe_7S_8$ , de  $FeS_2$  et de  $CuFeS_2$ .

Les minerais utiles ont des teneurs de 0,7 à 3 % de nickel et composent de Cu, Co, Pt, Ag et Au qui sont récupérés. Ils sont traités, après fragmentation, par séparation magnétique puis par flottation à des teneurs de 10 à 15 % de Ni.

**Minerais oxydés** : ces minerais sont très pauvres de Cu et des métaux précieux, mais contient du Co avec une teneur en eau d'environ 25 %. On distingue :

Les minerais silicatés (sapolites) dans lesquels le nickel se remplace au magnésium de la serpentine ( $3MgO, 2SiO_2, 2H_2O$ ), leur teneur en Ni est de 2,3 à 3 % et contient aussi 10 à 30 % de fer et du cobalt.

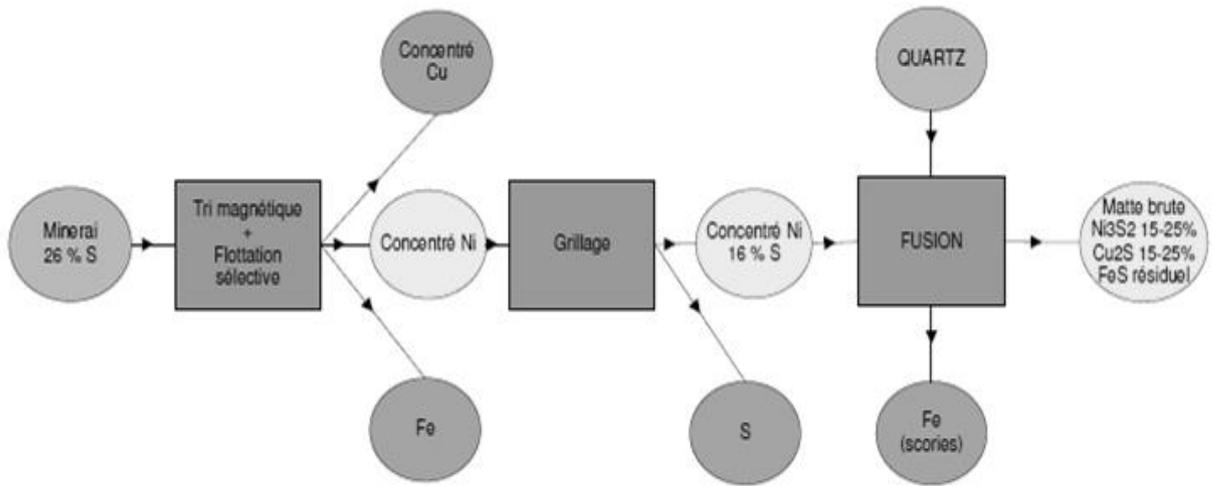
#### **I-3-1-Elaboration de nickel par voie pyrométallurgique**

L'élaboration tend vers la préparation d'une matte brute composée de sulfures de Fe, de Cu et de Ni qui sera affinée en une matte bessemerisée qui sera raffinée pour produire un Ni de haute pureté.

##### **I-3-1-1-Traitement des minerais sulfurés**

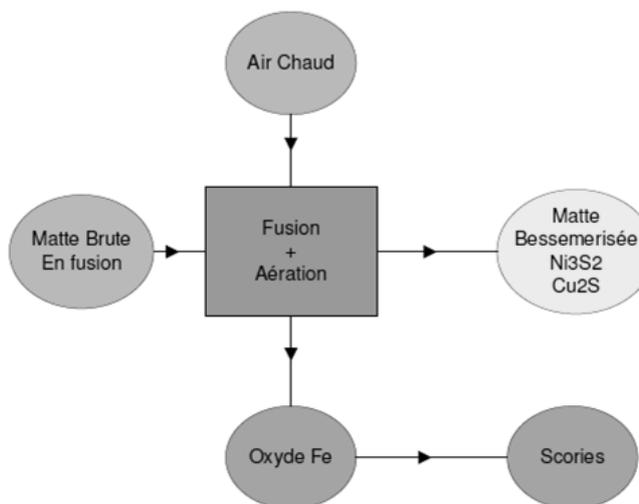
Le minerai va subir une série de procédé de traitement par triage magnétique et flottation sélective pour débarrasser d'une grande partie du Fe et séparer le reste en deux parties : les concentrés de Cu et les concentrés de Ni. Les concentrés de Ni sont grillés. La teneur en soufre passe de 26 à 16%. Ce concentré sera mis en fusion dans des fours à réverbère avec addition de quartz.

Le Fe est éliminé dans les scories. La matte brute est alors composée d'un mélange  $FeS$ ,  $Ni_3S_2$  et  $Cu_2S$ . Le traitement du minerai sulfuré en matte brute est montré à la Figure I-3.1.



**Figure I-3--1- traitement de minerai sulfuré en matte brute**

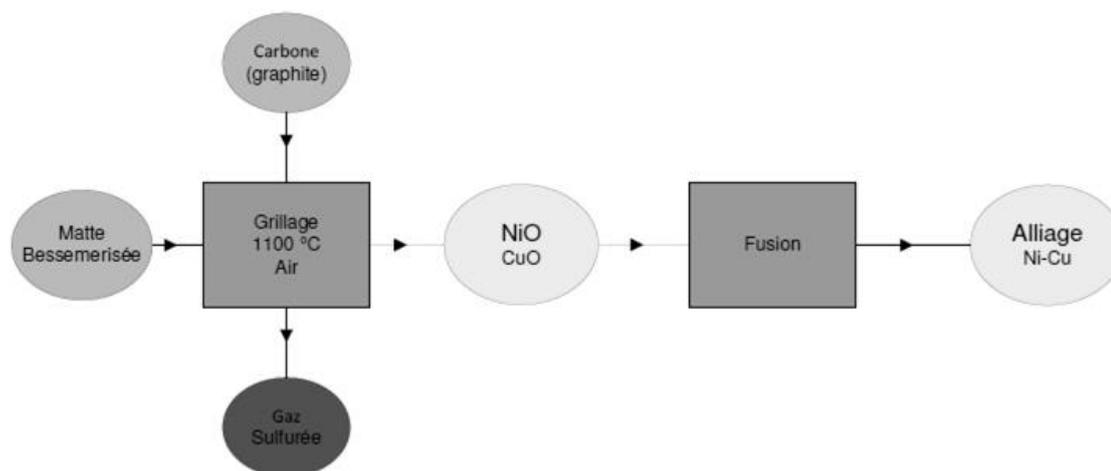
La matte brute est ultérieurement bessemerisée par passage dans des fours à tambour ou les sulfures seront oxydés par un courant d'air chaud. Le FeS s'oxydera en favori par rapport aux  $Ni_3S_2$  et  $Cu_2S$  et seront débarrassé sous forme de scories. La matte bessemerisée contient alors 75- 80% de Ni et Cu 20% de soufre sous forme de  $Ni_3S_2$  et  $Cu_2S$  et 0.3-0.5% de Fe sous forme FeS. La bessemerisation de la matte brute est montrée à la Figure I-3-.2.



**Figure I-3-2- Bessemerisation de la matte brute**

Le traitement de la matte bessemerisée est réalisé en quatre façons :

**Préparation directe d'un alliage Ni-Cu (Monel):** La matte bessemerisée est finement fragmenté puis grillée au four à 1 100°C et réduite par le carbone pour avoir l'alliage. Ce procédé ne pas laisser la récupération des éléments rares est quasiment abandonné. Le mélange ainsi produit est transporté à la fusion et l'alliage est coulé. La préparation de l'alliage Ni-Cu est montrée à la Figure I-3-3.



**Figure I-3-3- Préparation de l'alliage Ni-Cu à partir de la matte bessemerisé**

**Procédé Orford :** La matte est mise en fusion en additionnant du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et du coke. Le refroidissement excite la séparation de la matte en une couche de sulfure double de Cu et de Fe légère (Top) et une couche de sulfure de Ni lourd (bottom). Les deux couches se séparent simplement après coulage de la matte en fusion. Le procédé est refaite jusqu'à ce que la couche en NiS contenir une teneur en Ni de 70% et en S de 30%. Le bottom est ensuite grillé à 1 100°C avec réduction par addition de carbone, puis coulé en (planches) de Ni d'une teneur de 95% en Ni. Ces planches seront affinées par électroplaquage pour avoir des cathodes de Ni pures à 99.9%. Le procédé Orford est montré à la Figure I-3-4.

**Procédé Sproule et Harcourt :** La matte bessemerisée est fusionné, puis refroidie graduellement jusqu'à 500°C. Dans ces formalités, le Cu et le Ni vont se séparer en formant des gros cristaux de sulfures de Cu et de Ni. Une série de traitement de finement fragmentation et de flottation favorise la séparation de Cu du Ni pur. Ces sulfures de Ni ne seront converti en Ni métal. Le procédé Sproule et Harcourt est montré à la Figure I-3-5.

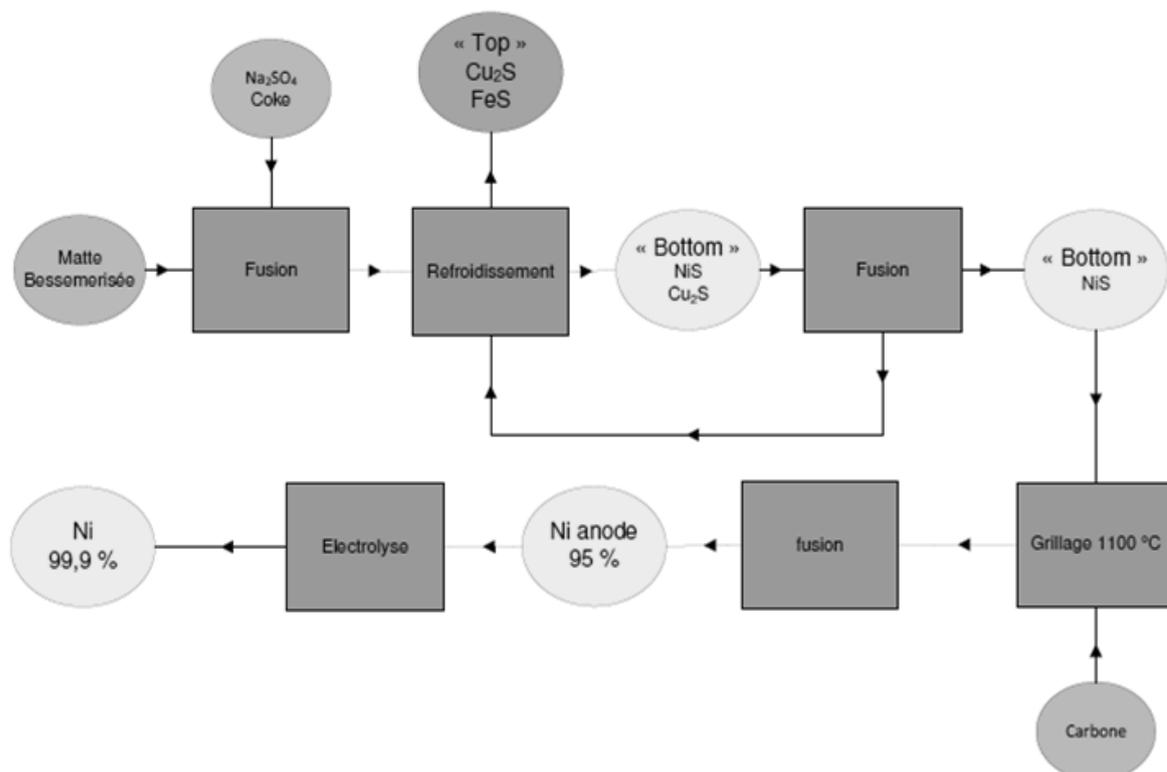


Figure I-3-4- Procédé Orford

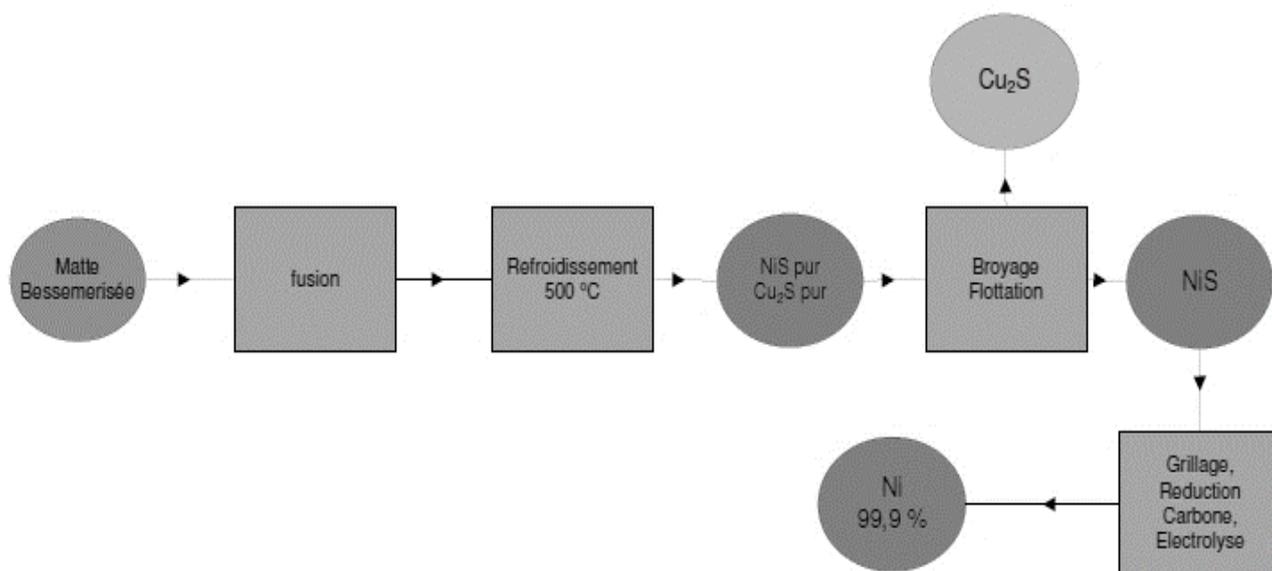


Figure I-3-5. Procédé Sproule et Harcourt

**Procédé Mond:** Ce traitement peut s'effectuer à la matte bessemerisée ou au « bottom ». Le « bottom » est lavé avec l'acide sulfurique pour enlever le  $\text{NaSO}_4$ , ainsi qu'une

partie du Cu. Ce « bottom » est grillé à 1 100°C puis réduit par un air chaud à 400°C. Le produit de grillage est déplacé sur des tables vibrantes pour produire une « poussière de Ni ». Cette poussière de Ni est déplacé dans des volatilisateur ou circule le CO chaud à 50-80°C pour construire un nickel-tétracarbonyle. Cette réaction chimique peut être réversible à 150°C pour former un Ni pur.



Cela s'effectué dans des colonnes de fonte chargées de billes de Ni en vibration ou le nickeltetracarbonyle ne se déposera en Ni pur. Le procédé Mond est montré à la Figure I-3-6.

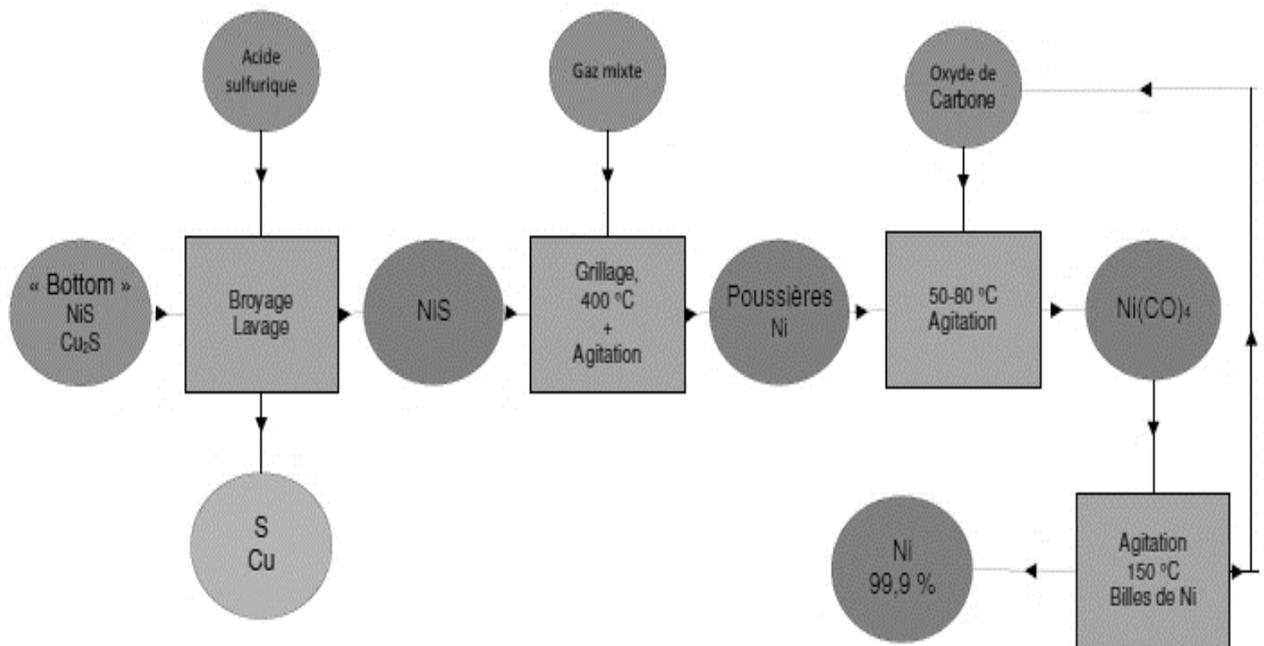


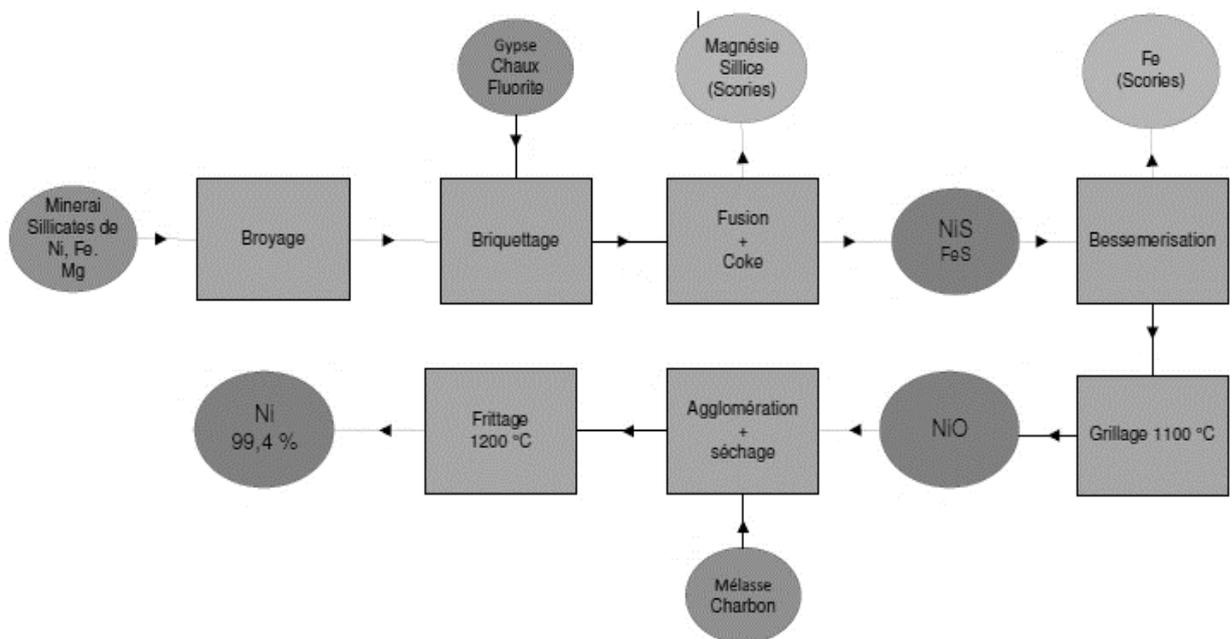
Figure I-3-6. Procédé Mond

### I-3-1-2- Traitement des minerais silicatés

Ces minerais ne contiennent pas de Cu mais ont des pourcentages forts en Si et Mg ce qui les rend peu fusibles. On emploie donc deux méthodes de traitement, une méthode par fusion sulfurante et une autre par utilisation de fours électriques pour produire un alliage ferro-nickel .

**Fusion sulfurante :** Le minerai silicaté est finement fragmenté puis briqueter avec du gypse CaSO<sub>4</sub>, de la chaux CaO et de la fluorite CaF<sub>2</sub>, puis le tout est fondu en four à

cuve avec du coke. Les silicates de métaux sont convertis en sulfures, la chaux, l'alumine et la silice sont scorifiées ainsi que la magnésie rendue fusible par la fluorite. La matte brute produit contient 30-40% de Ni, 40-50% de Fe et le reste est du S. Cette matte brute est bessemerisée ensuite grillée. L'oxyde de Ni produit est aggloméré avec du charbon de bois et de la mélasse, puis séché pour être ensuite grillé pour obtenir l'oxyde en métal. Les grains de Ni vont alors s'agglomérer par frittage pour obtenir un métal pur à 99.4% Le schéma de la fusion sulfurante est présenté à la Figure I-3-7.



**Figure I-3-7- Schéma de la fusion sulfurante**

**Préparation d'un ferro-nickel :** Les oxydes de nickel et de fer sont directement réduits par le carbone et cette réduction apparemment totale ou sélective en fonction des enthalpies des différent oxydes. La réduction totale s'effectué en four électrique ou à cuve et permet de produire un alliage Ni-Fe fortement carburé. La réduction sélective s'effectué en four électrique en utilisant une quantité limitée de carbone pour réduire la totalité de l'oxyde de nickel, tandis que le Fe(III) est réduit à l'état d'oxyde de Fe(II).

### I-3-1-3- Traitement des minerais arséniés

Le minerai est désargenté par cyanuration ensuite grillé afin d'éliminer le soufre et une partie de As. Le tout sera fondu et le fer sera éliminé sous forme de scories. La matte arséniée (Ni, Co, As) sera finement fragmentée, puis grillée pour enlever l'As restant. Le Ni et le Co seront oxydés puis traités par voie humide lors d'une lixiviation acide par l'acide sulfurique. Ce lixiviat sera traité par précipitation sélective pour précipiter le Cu, Fe, As, et Co sous forme d'hydroxyde et obtenir le nickel par électrolyse ou précipitation chimique.

### I-3-2- Traitement du minerai de nickel par voie hydrométallurgique

Plusieurs procédés hydrométallurgiques ont été effectués pour le traitement de mattes de Ni bessemerisées comme le procédé Hybinette.

**Procédé Hybinette:** Ce procédé s'effectue au traitement des mattes cuivreuses. La matte cuivreuse bessemerisée est finement fragmentée, puis grillée pour enlever 99% du soufre. Elle est ensuite lixiviée par une solution d'acide sulfurique afin que le cuivre et un faible teneur du Ni total passe en solution. Le résidu de la matte constitué par une énorme quantité du Ni est fondu avec du coke et de la chaux pour obtenir un alliage Cu-Ni qui sera coulé en anode, puis traité par électrolyse pour obtenir un Ni pur. Le schéma du procédé Hybinette est montré à la Figure I-3-8.

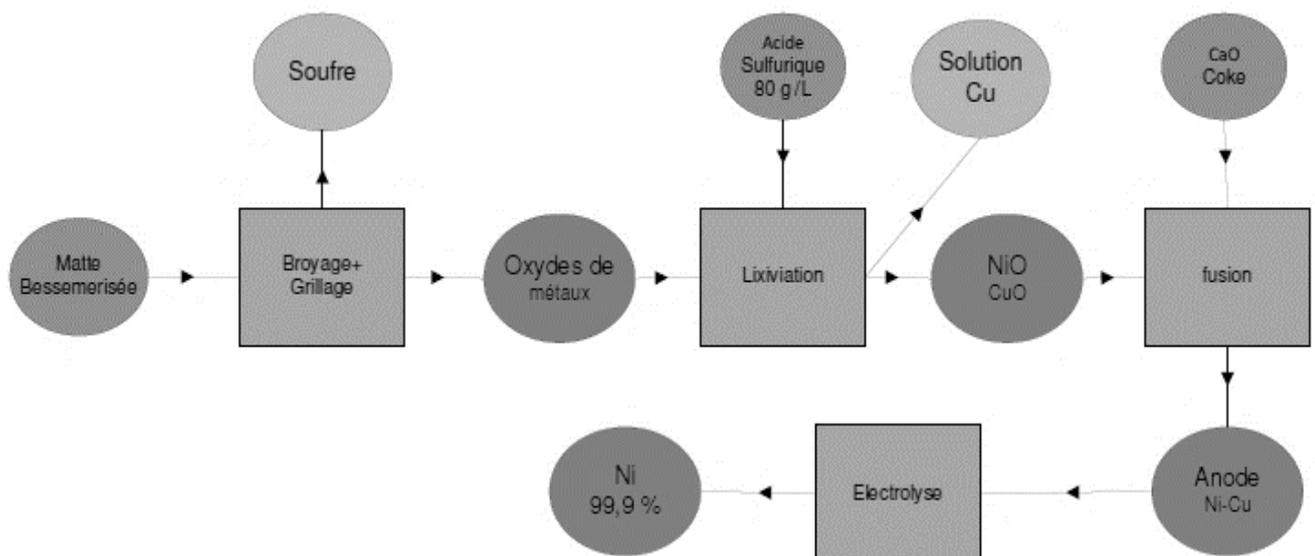


Figure I-3-8- procédé Hybinette

**Préparation électrolytique du nickel :** Ce procédé utilisé pour préparer du nickel pur à partir d'anode d'un alliage quelconque de nickel comme Ni-Cu, Ni-Fe ou un Ni très impur. L'électrolyse est mise à un pH faiblement acide, à des températures près de 90°C et des densités de courants de 200 à 400 A/m<sup>2</sup>

**Procédé Caron:** Ce procédé a été effectué pour le traitement des latérites fortement ferrifères cubaines (0.6% Ni). Le minerai est réduit à 1 000°C par un gaz gazogène afin de faire passer le Ni et le Co sous forme métallique et l'oxyde de fer à l'état d'oxyde magnétique. La matière de la réduction est lixivié par de l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium sous un fort courant d'air. Le Ni se dissout en produit des complexes ammoniacaux. Les complexes insolubles en particulier l'hydroxyde de Fe(III) sont filtrés. La solution ammoniacale de Ni est évaporée et le carbonate basique de Ni précipite, ensuite il est calciné (77% Ni et 0.58% Co). Plusieurs méthodes utilisées pour la séparation Ni-Co.

**Procédé Sherrit Gordon :** Ce procédé est effectué sur les concentrés de métaux sulfurés qui sont traités par lixiviation ammoniacale. Le Ni, Co et Cu dessous en solution, le résidu ferreux est rejeté. Le Cu est précipité par vaporisation sous forme de sulfure et le nickel est précipité par l'hydrogène sous pression.

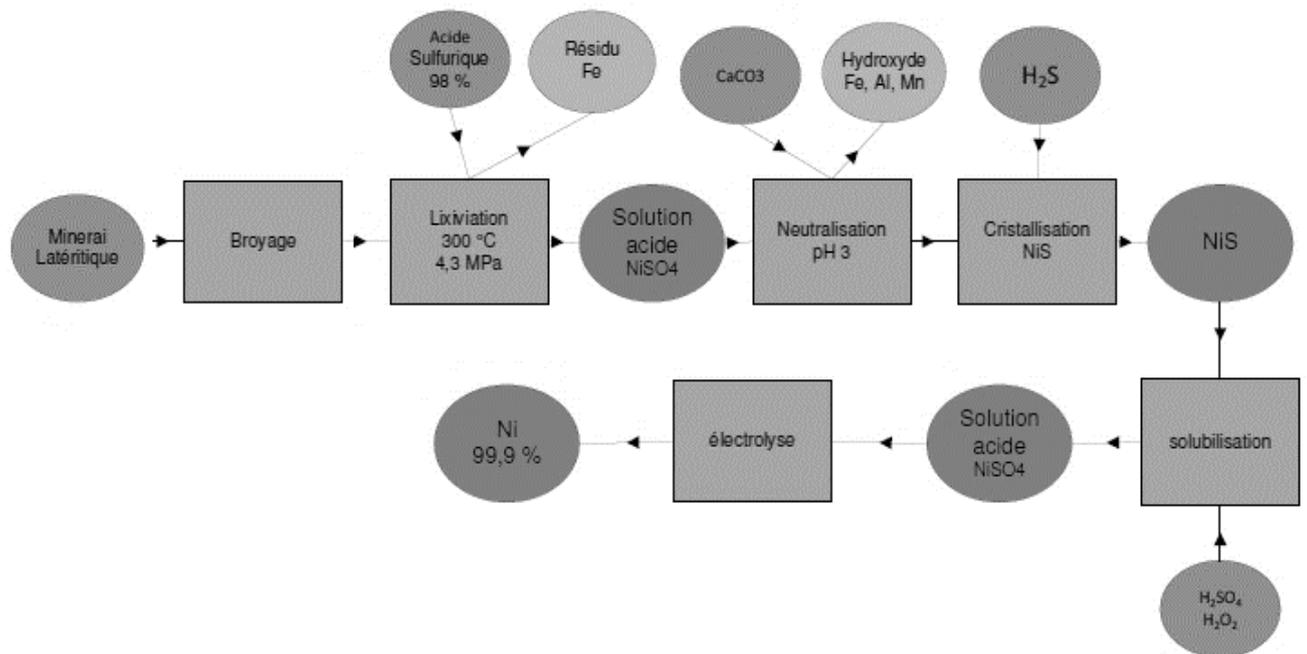
**Procédé Moa:** Ce procédé effectué une lixiviation par acide sulfurique 98% à 300°C sous pression 4.3 MPa pour traiter sous vibration un minerai latéritique finement fragmenté. 94% du nickel est mis en solution sous forme de sulfate (R I-3--2) tandis qu'à cause de sa faible solubilité dans les conditions, le fer reste dans le résidu.



On neutralise le lixiviat par CaCO<sub>3</sub> jusqu'à pH 3. Le fer, l'aluminium et le manganèse précipitent. Enfin, le nickel précipite sous forme de NiS grâce à l'addition d'H<sub>2</sub>S sous pression (R -I-3-3).



Le NiS est remis en solution dans une solution d'acide sulfurique avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puis un nickel de haute pureté est obtenu par électrodéposition ou par extraction par solvant. Le schéma du procédé Moa est présenté à la Figure I-3-9.

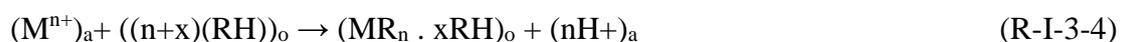


**Figure I-3-9. Procédé Moa**

**Procédé « Atmospheric Pressure Sulphuric Acid Leach »** : Ce procédé est utilisé pour traiter du minerai de type latérite. Le minerai est lixivié à pression atmosphérique à 95°C pendant 4 h avec une solution d'acide sulfurique 3 N avec une concentration en solides de 250 g/L. 85% du Ni et 75% du Co sont extraits. Le lixiviat obtenu constitue alors 2.7 g Ni/L et 0.16 g Co/L. Une lixiviation à contre-courant en trois étapes à 95°C avec une solution d'acide sulfurique 2 N et 35% de solides autorise de réduire la consommation d'acide pour un taux d'extraction du nickel de 81% .

### I-3-3-Extraction par solvant

L'extraction par solvant est un procédé de séparation en hydrométallurgie. Les acides phosphoniques sont généralement utilisés pour la séparation Co-Ni. L'acide di-alkyl phosphonique permet l'extraction sélective du nickel et du cobalt par rapport aux autres métaux contenus dans des lixiviats d'acide sulfurique. Le principe de l'extraction est un échange de cations entre une phase aqueuse et une phase organique :



$M^{n+}$  est un cation métallique n-valent. RH est un acide phosphonique et les phases aqueuses et organiques sont représentées par « a » et « o ».

L'acide phosphonique a une aptitude pour produit des complexes avec certains métaux en fonction du pH. La chélation des métaux peut être sélective. Le transfert des métaux de la phase organique vers la phase aqueuse se fait par contact sous vibration avec une solution acide. Ce solvant a été mis en place à l'origine pour séparer le nickel des autres métaux de valeurs comme le cobalt. L'utilisation d'un solvant d'extraction permet une extraction sélective de métaux de forte valeur comme le nickel à partir de solution aqueuse concentrée avec plusieurs autres métaux indésirables.

## **I-4. Élaboration du cuivre**

Les minerais sulfurés composant la source la plus importante de cuivre. Les minéraux principaux sont : la chalcosine ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), la bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), la chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ), et la covelline ( $\text{CuS}$ ). Il se trouve aussi des minéraux complexes de cuivre et de fer associés à l'arsenic et l'antimoine, comme l'énergite ( $3\text{Cu}^2\text{S}.\text{As}^2\text{S}^3$ ) et la tétraédrite ( $3\text{Cu}^2\text{S}.\text{Sb}^2\text{S}^3$ ). Dans quelque minerai on peut remarquer la présence de molybdène, d'argent, d'or et de platinoïdes.

Les minerais oxydés et mixtes constituent les zones supérieures des gîtes par altération des minerais sulfurés. Les principaux minéraux sont : la malachite ( $\text{CuCO}_3.\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), l'azurite ( $2\text{CuCO}_3.\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), la ténorite ( $\text{CuO}$ ), la pseudo-malachite ( $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8.3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) et le chrysocolle ( $\text{CuO}.\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$ ).

L'obtention d'un cuivre pur à partir de ces concentrés, peut être effectuée par deux voies préférées selon la nature du minerai et de sa composition, figure I-4-1 [11]. Le traitement par voie pyrométallurgique des minerais sulfurés qui constituent la source essentielle du cuivre, garantit la production de 80% du cuivre total. Cependant, dans le cas de quelques minerais oxydés et des minerais pauvres en cuivre, la voie hydrométallurgique est appliquée.,

### **I-4-1-Pyrométallurgie**

Les principales étapes de la pyrométallurgie du cuivre sont : le grillage oxydant, la fusion pour matte, la conversion et la fusion éclair.

#### **I-4.1-1. Le grillage**

Le grillage se réalise à une température de 500-550°C, pour éviter la formation de ferrites de cuivre ou le point de fusion est élevé. Il permet de régler la teneur en cuivre du concentré, en oxydant relativement le soufre et le fer, et en éliminant quelques impuretés volatiles particulièrement le dioxyde de soufre. Les principales réactions au cours de grillage, transformant l'oxydation du cuivre et des sulfures de fer en sulfates et oxydes, sont :



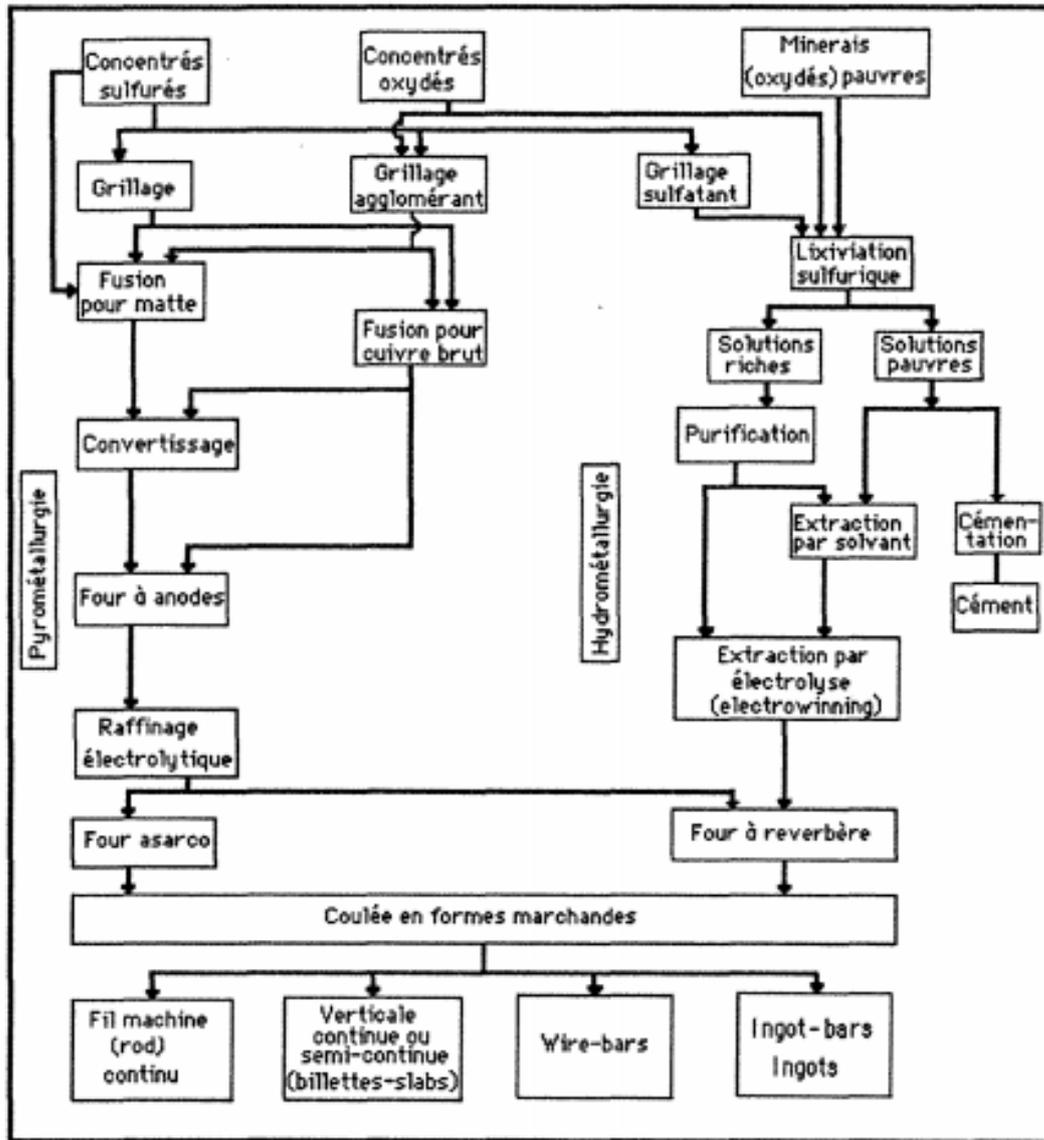


Figure I-4-1- Les grandes voies de la métallurgie du cuivre [11]

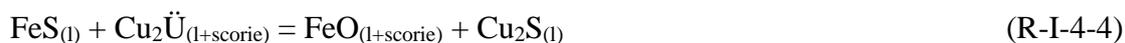
#### 4-1-2. La fusion pour matte

La fusion pour matte se réalise sur les matériaux grillés, après de 1100-1200°C. Elle permet de séparer deux phases :

- une scorie composée d'éléments de la gangue et des oxydes. Elle se constitue de 30-40% de l'hématite et de magnétite, 35-40% de silice, 10% d'alumine, 10% de CaO.
- une matte contenant le cuivre associé au soufre sous forme de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , les sulfures de cobalt, de nickel, de zinc et de plomb, les métaux précieux (or, platinoïdes, argent), et enfin des impuretés comme le bismuth, le tellure, l'arsenic, le sélénium et l'antimoine.

Le but de la fusion pour matte est d'accroître le degré de sulfuration de cuivre présent dans la charge qui passe après dans la matte et débarrassé le fer. Ceci est accéléré par

la présence de pyrite dans la matte et qui tend à sulfurer le cuivre qui ne se trouve pas sous forme de sulfure, suivant la réaction R-I-4-4



La fusion pour matte produit des gaz trop dilués en silice (2%) pour favoriser une production aisée d'acide sulfurique. Il permet ainsi de produire des gaz à 5% en volume de SO<sub>2</sub>.

### **I-4-1-3. La conversion**

La conversion de la matte qui comporte en une oxydation par insufflation d'air à 1150-1250°C, permet de débarrasser de soufre et le fer restants, et de garantir l'obtention du cuivre métal non raffiné (cuivre blister, 99,8% Cu) réactions R- I-4-5, R- I-4-6 et R- I-4-7.



Le fer est complexé par ajout de SiO<sub>2</sub> lors de l'étape d'oxydation. La quantité de magnétite est précieusement contrôlée pour éviter d'avoir des scories trop visqueuses. Cette étape est le point sensible de la conversion, ce qui explique que l'oxyde de cuivre n'est souvent pas réduit.

### **I-4-1.4. La fusion éclair**

La métallurgie ayant été la cible des lois antipollution., les procédés de fusion éclair combine le grillage, la fusion pour matte et en partie le convertissage en une seule opération. L'air peut être enrichi à l'oxygène. Les gaz obtenus sont riches en SO<sub>2</sub> (5-10% en volume).

### **I-4-1-5-L'électroraffinage de cuivre**

Généralement, le cuivre blister est fondu ensuite couler dans des moules pour constituer des anodes solubles, sous forme de plaques. Les cathodes employer pour le dépôt du cuivre, nommées feuilles de départ, sont préparées dans un circuit annexe. Ce sont des feuilles de cuivre ou de titane.

L'électrolyte maintenu à une température de 50 à 60°C contient de cuivre et d'acide sulfurique. L'addition de quelque additif dans l'électrolyte est nécessaire pour former un dépôt à la cathode régulièrement lisse et relativement épais. Parmi ces additifs comme HCl ou NaCl maintenir la concentration d'ions chlorures, entre 0,02 et 0,035 g/l. Les ions chlorures dans l'électrolyte permettent la précipitation de l'argent en solution. D'autres additifs comme la colle animale, permet d'inhiber le dépôt nodulaire et dendritique du cuivre. La consommation des anodes dure 21 à 28 jours, alors que les cathodes atteignent leur masse deux fois pendant cette période. La dissolution des anodes est interrompue avant que celles-ci ne soient complètement consommées pour ne pas affecter la qualité de la cathode. L'électroraffinage aboutit alors à des cathodes de cuivre très pures (99,99% Cu) ; à un électrolyte contenant certains éléments en solution comme Ni, Sb, As, et à des boues anodiques de cuivre composées d'éléments aux potentiels supérieurs à celui du cuivre, donc théoriquement non réduits au niveau de la cathode.

#### **I-4-2- Principes de la lixiviation, de l'extraction par solvant et de l'électro-récupération du cuivre**

##### **I-4-2-1-Procédé Lix-SX-EW**

On emploie un agent choisi pour la lixiviation des minerais on obtient une solution qui constitué d'une faible concentration de cuivre et d'autres impuretés. Avant de transmettre cette solution aux cuves des cellules d'électro-récupération, il est indispensable d'accroître la concentration du cuivre dans la solution et d'enlever les principaux contaminants par extraction par solvant. La figure I-4-2 montre un circuit intégré de lixiviation, d'extraction par solvant et d'électro-récupération, et donne les concentrations typiques de cuivre dans les différents flux.

Après avoir lixivié le minerai, la solution passe dans le circuit d'extraction par solvant qui dégage les impuretés et augmente la concentration du cuivre dans la solution. La solution obtenue par l'extraction par solvant passe dans les cellules d'électro-récupération où le cuivre est déposé sur les cathodes. Ce procédé est peu coûteux, surmonte les problèmes environnementaux associés à la pyrométallurgie et permet de produire directement un métal pur à partir du minerai sans l'étape intermédiaire de production d'un concentré.

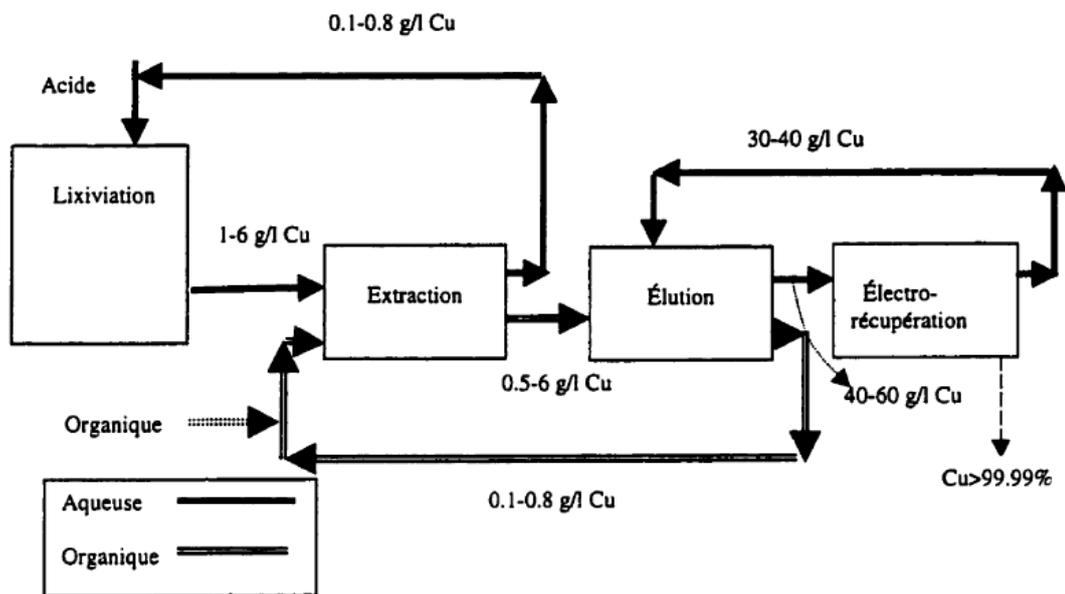


Figure I-4-2 Circuit intégré de LIX-SX-EX

#### I-4-2-2-Lixiviation

La lixiviation en tas est utilisée industriellement depuis plusieurs années. On l'utilise pour extraire le cuivre à partir des minerais (carbonates, oxydes, sulfates, hydroxy-silicates) à basse teneur. La lixiviation en tas comporte à arroser le minerai avec de l'acide sulfurique. Le tas constitué de plusieurs cuves comme le montre la figure I-4-3. La solution de lixiviation passe à travers les cuves et lixivie le métal. On lixivie une cuve ensuite on additionne une autre cuve au-dessus de la cuve précédente et ont continué la lixiviation (figure I-4-3) [12].

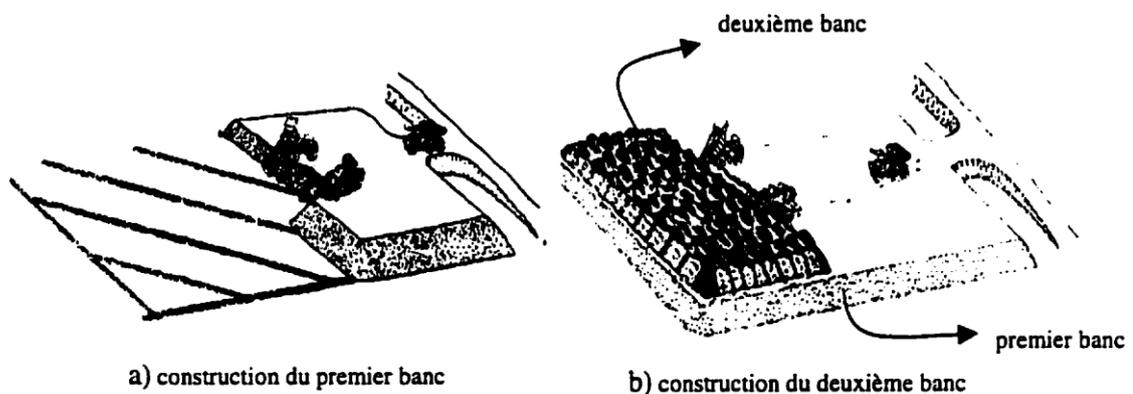


Figure I-4-3- Tas de lixiviation [12]

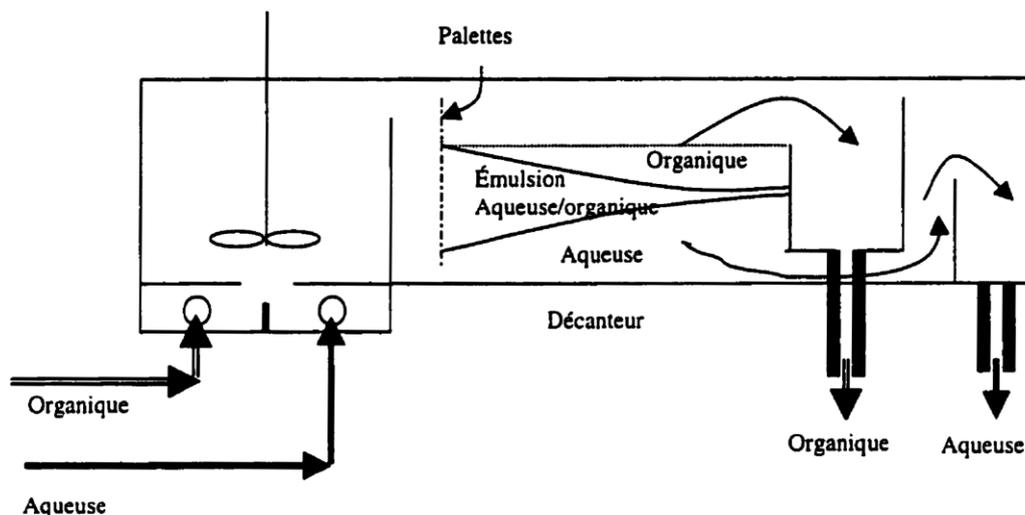
### 4-5-3-Extraction par solvant

L'extraction par solvant est une opération de séparation liquide-liquide. L'extraction de cuivre en solution s'effectue à des solutions produites par lixiviation en tas ou par tout autre mode de lixiviation. La solution aqueuse de cuivre titre de 1 à 6 g/l d'ion de cuivre ce qui est insuffisant pour alimenter des cuves de cellules d'électro-récupération qui demandent des concentrations supérieures à 40g/l pour être énergétiquement efficaces. L'extraction par solvant permet de concentrer en cuivre une solution qui sera transmise à l'électro-récupération. Le principe de la méthode repose sur l'immiscibilité des phases organique et aqueuse ainsi que l'affinité du cuivre. Pour extraire le cuivre de la solution aqueuse on mélange un extracteur dans un diluant pour former une phase organique qui est immiscible dans la solution aqueuse. Le rapport extracteur/(diluant+extracteur) varie généralement entre 5 et 10% en volume. Le rapport entre le volume de la phase organique et la phase aqueuse varie entre 0.9 et 1.2 selon la concentration du cuivre de la solution fertile.

L'extracteur est un composé organique qui présente une affinité pour le cuivre à extraire de la solution aqueuse. Pour exécuter l'extraction, on met en contact la phase organique avec la phase aqueuse généralement dans un mélangeur. Le mélangeur permet la dispersion d'une phase dans l'autre sous forme de petites gouttes. La phase qui est à l'état de gouttes est la phase dispersée alors que l'autre phase est la phase continue. À la surface des gouttes la réaction chimique suivante s'opère :



où RH désigne la molécule de l'extracteur, les indices a et O désignent respectivement les phases aqueuse et organique. Le cuivre de la solution aqueuse passe alors dans la phase organique. Après le contact des phases organique et aqueuse, on laisse s'écouler l'émulsion des deux phases dans un décanteur (figure I-4-4), où les phases se divisent pour être récupérées indépendamment. La phase aqueuse épuisée de ses ions cuivriques est titre moins de 0.8 g/l de cuivre.



**Figure I-4-4- Mélangeur-décanteur**

La phase organique chargée de cuivre aller vers le procédé d'élution où on procède l'extraction du cuivre en la mélangeant avec une solution d'acide concentré (160-200 g/l  $H_2SO_4$ ). L'élution se fait dans les mêmes équipements que l'extraction, c'est-à-dire des mélangeurs-décanteurs.

L'extraction par solvant fait appel à trois catégories de réactifs : les extracteurs, les diluants et les modificateurs.

L'extracteur est le composé organique qui extrait le métal de la phase aqueuse

Le diluant est un liquide organique dans lequel on dissout l'extracteur et les modificateurs.

Les modificateurs minimisent les risques de formation d'une troisième phase si l'extracteur n'est pas parfaitement soluble dans le diluant

Un circuit conventionnel d'extraction par solvant qui comporte deux étapes d'extraction et deux étapes d'élution (figure I-4-5), donne une bonne récupération à un tout d'opération minimum. Cependant, lorsque la concentration de la solution de lixiviation est inférieure à 2 g/l de cuivre. Un circuit avec deux étapes d'extraction et une étape d'élution (figure I-4--5)

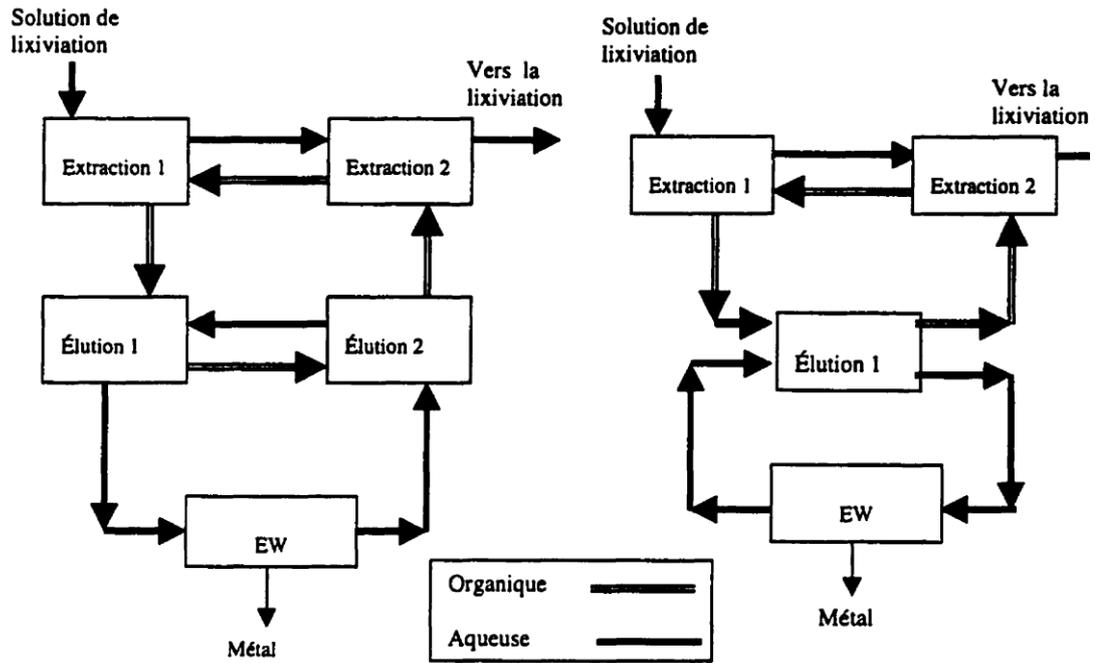


Figure I-4-5 Configuration des circuits d'excitation par solvant

#### I-4-5-4- L'électro-récupération

L'électro-récupération (EW) est le procédé stratégique pour la récupération de métaux comme le cuivre, le zinc, le nickel, etc. à partir de solutions aqueuses. Les cellules industrielles d'électro-récupération sont généralement construites en ciment. L'électrolyte ou circule dans la cellule où sont plongées entre 40 et 50 couples anodes-cathodes. Dans le cas de l'électro-récupération du cuivre, les anodes sont en plomb dopé de calcium et d'étain, et les cathodes sont en acier inoxydable. La figure I-4-6 montre une cellule d'électro-récupération et ses composants. L'énergie essentielle pour que les réactions anodique et cathodique s'effectuent est fournie par une source électrique. La réaction de réduction du cuivre :



se produit à la cathode, alors que la réaction d'oxydation :



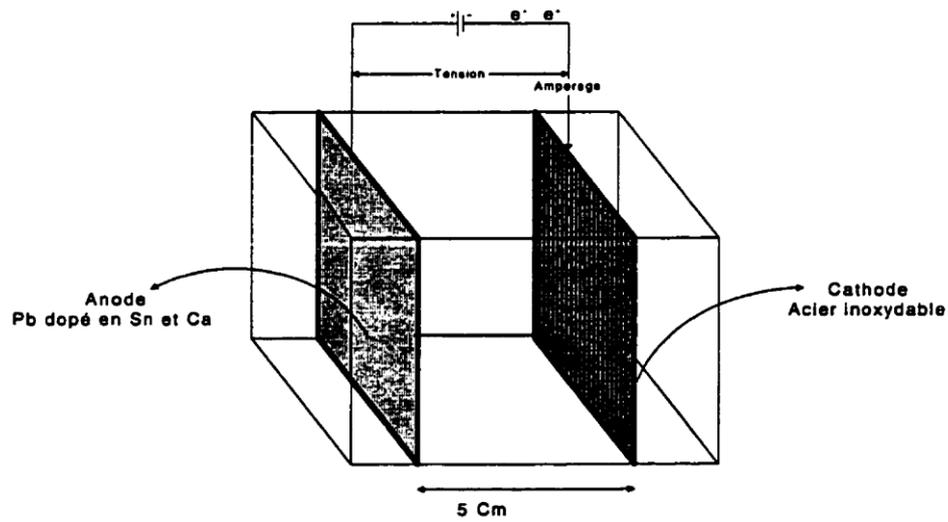
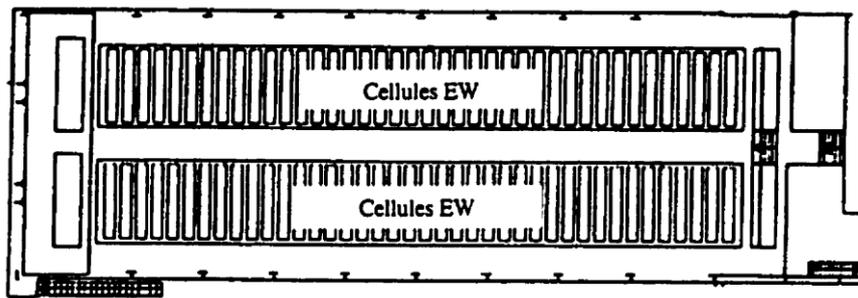


Figure I-4-6 : Cellule d'électro-récupération [13]

## **I-5-Élaboration du zinc**

Le zinc est associé à de nombreuses applications industrielles tel que la protection contre la corrosion du fer, informatique, industries chimiques...

À l'état naturel, le zinc se trouve sous trois états : à l'états d'oxyde, à l'états sulfure et à l'états de sel (sulfate ; carbonate). Avec lesquels il forme des minerais zincifères de valeur.

Les espèces minéralogiques les plus courantes sont :

- la sphalérite (  $ZnS$ );
- willémitte (  $Zn_2SiO_4$ )
- zincite (  $ZnO$ )
- la smithsonite (  $ZnCO_3$ )
- franklinite (  $Zn(FeO_2)O_2$ )
- hemimorphite (  $Zn_4SiO_7(OH)_2H_2O$ )
- la marmatite (sulfure de zinc ( $ZnS$ ) contenant de sulfure de fer ( $FeS$ )).

Comme tous les autres métaux, le zinc est présent en diverses concentrations. La sphalérite est la forme de minerai du zinc sulfuré, abondant, et constitue la matière première utile. La blende est souvent associée à la galène ( $PbS$ ) mais elle contient aussi des inclusions d'autres métaux (Cu, Cd, Ag, Ge, Ba).

### **I-5-1- Concentration**

Après l'exploitation minière et l'extraction du minerai de zinc, l'action de traitement physique permet d'éliminer une quantité importante de la gangue. La première opération de la minéralurgie en vue de l'obtention de concentrés consiste en des processus successifs de fragmentation, tamisage et triage, qui les transforment en poudre. Dans le cas blende, une flottation est habituellement réalisée.

Par un traitement de flottation puis de décantation, qui consistent à faire remonter à la superficie la quantité la plus riche du minerai pour le séparer des boues qui restent au fond du bain, on obtient un concentré contenant 40 à 60 % de Zinc. Lors de la séparation le minerai n'est pas transformé chimiquement, il reste sous forme initial.

La flottation (Figure I-5-1) est réalisée dans des bassins dans lesquelles le minerai fragmenté est mis en suspension aqueuse [14].

Des ajouts éventuels sont exécutés pour contrôler le pH dans la cuve de mise en solution, constituer des mousses stables, changer les propriétés de surface des grains à l'aide de collecteurs. D'autres ajouts permettent de moduler l'action des agents

collecteurs : des déprimants augmentent le mouillage, des activant annihilent les effets des déprimants. Par ailleurs, une arrivée d'air permet de former des bulles qui entraînent en surface les éléments valorisables qui se retrouvent dans les "mousses". Ces dernières, après séchage, donnent des concentrés.

Il est également possible de séparer sélectivement divers sulfures métalliques d'une part de la gangue et d'autre part entre eux.

Après séparation les concentrés comprennent environ 53 % de métal sous forme de sphalérite.

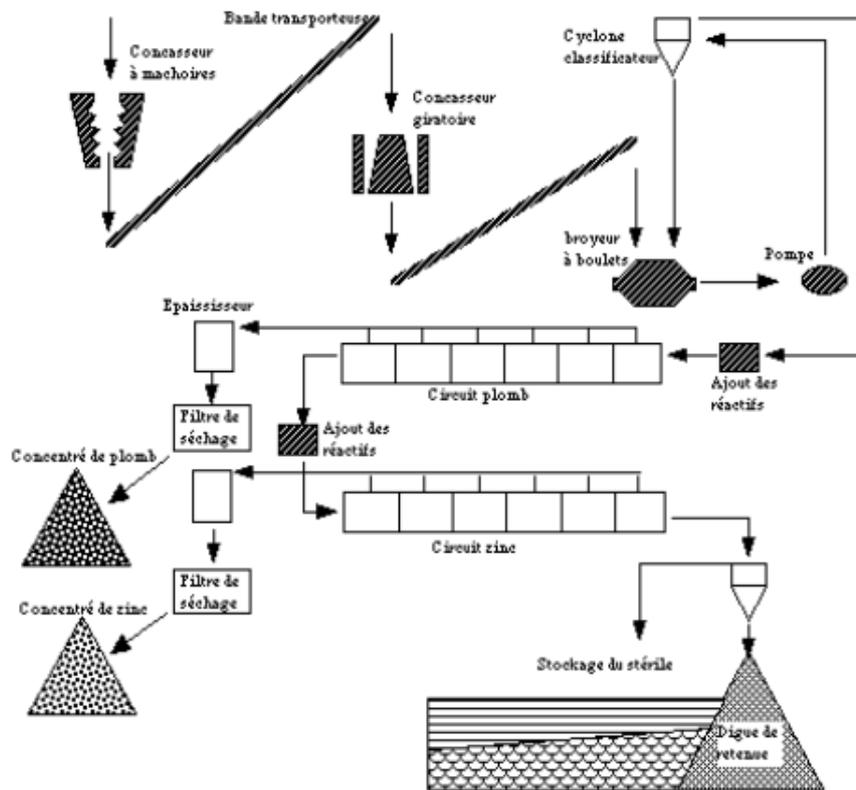


Figure I-5-1- Schéma de principe d'un circuit de flottation de Plomb-Zinc [14]

### I-5-2-Procédés d'élaboration du Zinc :

La production de zinc métal à partir de concentré est réalisée suivant deux procédés technologiques :

- par voie sèche (pyrométallurgie)
- ou par voie humide (hydrométallurgie)

### I-5-2-1-Procédé par pyroméallurgie :

La pyroméallurgie de zinc (Figure I-5-2) est un processus métallurgique thermique utilisé pour séparer et récupérer le zinc métallique. Le procédé est constitué de 3 étapes :

- Grillage de la blende pour obtenir le zinc sous forme d'oxyde
- Réduction de l'oxyde pour obtenir le métal
- Affinage du zinc pour supprimer les impuretés.

#### I-5-2-1-1- Grillage des sulfures :

Le grillage a pour but de transformer la sphalérite en oxyde de zinc (calcine). L'obtention de l'oxyde (ZnO) est effectuée à une température comprise entre 910 et 980 °C. L'équation-bilan s'écrit :



$$\Delta H = -445 \text{Kj/mole}$$

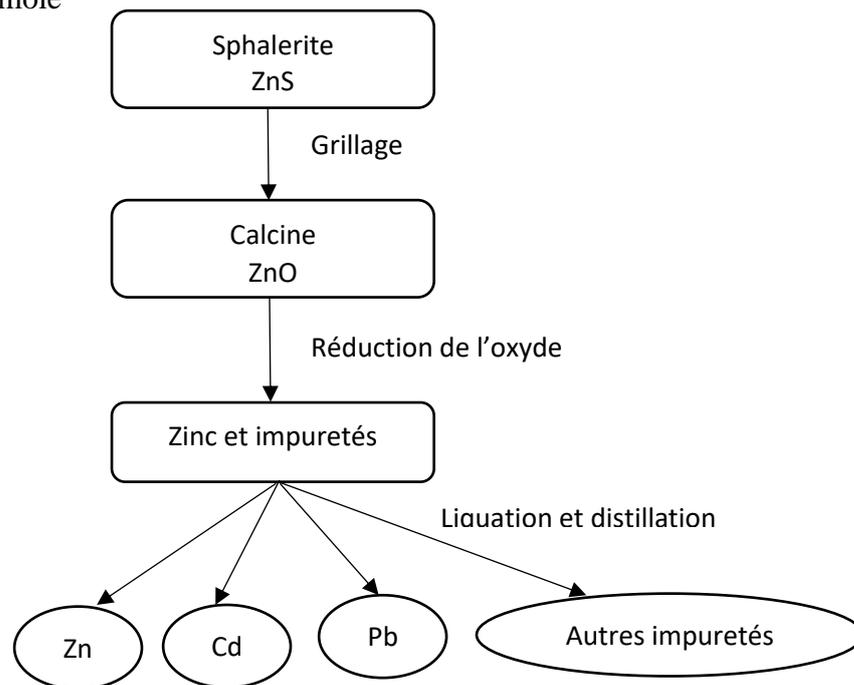


Figure I-5-2- Opération technologique d'extraction du zinc par pyroméallurgie

#### I-5-2-1-2- Réduction de l'oxyde de Zinc:

Elle est réalisée, dans des hauts fourneaux par le monoxyde de carbone (CO) qui est produit par combustion de carbone, on associe un fondant permettant la fusion de la gangue.



Le chauffage se fait à une température de 1300°C. Le Zinc produit est à l'état gazeux (8% du mélange gazeux qui contient aussi, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>). Le Zinc métallique produit est à l'état gazeux, sa récupération se réalise par condensation.

### **I-5-2-1-3- Affinage :**

Le mélange de zinc obtenu lors des opérations de réduction contient des impuretés (plomb, fer, cadmium ...). Pour augmenter le pourcentage en zinc, le mélange est affiné par deux opérations : la liquation et la distillation.

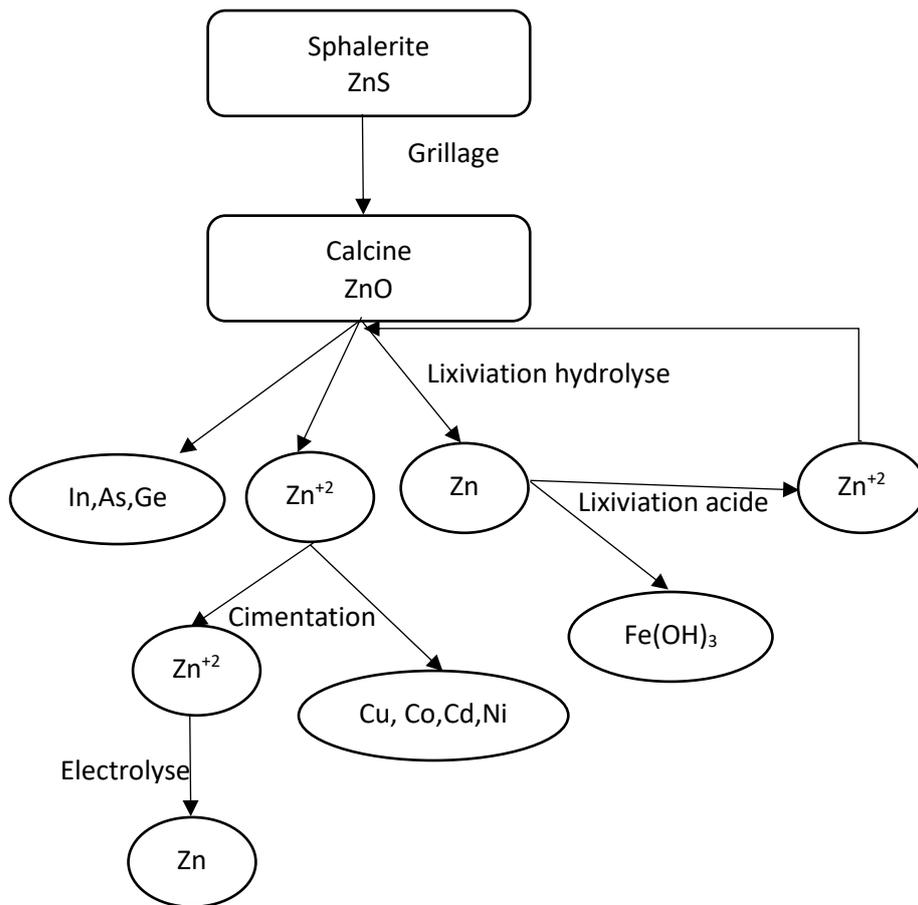
Les réactions se déroulent dans un haut fourneau selon le procédé ISP permettant un fonctionnement en continu. Le haut fourneau est chargé par sa partie supérieure (le gueulard). A l'oxyde de zinc et au coke, on joint un fondant permettant la fusion de la gangue. L'air est injecté à la base du réacteur ainsi qu'à la partie supérieure. La réaction de combustion du carbone au double intérêt de produire du monoxyde de carbone et de fournir la chaleur nécessaire aux réactions de réduction de l'oxyde de zinc. Le zinc est récupéré sous forme gazeuse,

Le mélange gazeux est refroidi par une pluie de plomb liquide à 450°C. Seul le zinc se liquéfie pour donner avec le plomb un alliage qui se sépare en deux phases lorsqu'il est refroidi. Cette opération s'appelle la liquation. De même la solubilité du fer décroît fortement.

Pour récupérer un zinc pur, il faut aller à une opération de distillation fractionnée pour séparer les différents constituants métalliques en se basant sur leurs températures de fusion. Pour cela, on chauffe le mélange de métaux qui permet de le rendre gazeux. A l'aide de nombreuses colonnes de distillation on sépare les métaux en les condensant.

### **I-5-2-2- Procédé par Hydrométallurgie**

L'Hydrométallurgie de zinc (Figure I-5-3) est un processus métallurgique réalisé après grillage de la sphalérite, Les procédures de lixiviation pour solubiliser le zinc sous forme de ZnSO<sub>4</sub>. La cémentation pour enlever les impuretés (Co, Ni, Cd et Cu) de la solution de sulfate de zinc. Les procédures d'extraction du zinc métal seront finies par l'électrolyse qui transforme sulfate de zinc en métal par dépôt solide électrolytique.



**Figure I-5-3- Opération technologique d'extraction du zinc par hydrométallurgie**

### **I-5-2-2-1- - Lixiviation :**

La lixiviation est l'opération qui permet à la mise en solution de la calcine pour extraire le zinc sous forme  $ZnSO_4$  qui après purification des éléments nuisibles alimentera les halles d'électrolyse.

La lixiviation se réalise en milieu neutre et acide.

La lixiviation neutre permet à produire une solution de sulfate de zinc. Le cadmium, le cuivre et le cobalt sont récupérés lors de la purification par cémentation. L'oxyde de zinc est soluble dans l'acide sulfurique dilué suivant la réaction :



La mise en solution se fait dans des bacs. L'injection d'air sous une pression conduit un déplacement montant à la pulpe et oxyde le fer ferreux en fer ferrique. Ce dernier est déposé sous forme d'hydroxyde  $Fe(OH)_3$  amenant avec lui As, Ge, Sb, Sn...

Pour un grillage imparfait, il se trouve une quantité de sulfure de zinc dans le grillé. Puisque sulfure de zinc étant un puissant réducteur va gêner l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique. Dans ce cas il devrait d'additionner le  $MnO_2$  au niveau de bacs de

mélange et  $\text{KMnO}_4$  au niveau des bacs de lixiviation. Les ferrites de zinc et silicates sont insolubles dans l'acide et réduit la récupération de métal.

A la sortie du dernier bac on additionne un flocculant pour agglomérer les grains solides et permet une décantation parfaite.

La lixiviation acide traite les boues de la lixiviation neutre, accomplit la mise en solution et augmente le rendement de zinc non extrait de la lixiviation neutre.



Les insolubles, sont la gangue, les ferrites de zinc et de plomb sont déposées dans un bac de décantation crée pour cela. La lixiviation acide est effectuée comme la lixiviation neutre avec ajout de flocculant, de retour- cellules et injection d'air.

#### **I-5-2-2-2- Purification :**

Les processus de purification consistent à traiter la solution produite par les décanteurs de la lixiviation neutre. Cette solution comporte des impuretés qui déranger le processus d'électrolyse. Il devra débarrasser toutes les impuretés par les processus de purification. Deux opérations technologiques sont à considérer, et qui peuvent avoir à chaud ou à froid

- Cémentation
- Filtration

Dans la cémentation, les impuretés sont débarrassées sous forme de ciment, l'agent de cémentation est la poudre de zinc.

Pour la purification à chaud, les impuretés sont débarrassées de la solution de manière à pouvoir avoir un excellent rendement à l'électrolyse du zinc qui demande que les solutions électrolytiques soient pures.

À la sortie de la purification à chaud, la solution est envoyée vers la filtration dans les filtres presses, puis vers les bacs de purification à froid.

La purification à froid comporte à débarrasser de Cd et Tl afin de récupérer un zinc de qualité SHG.

Le Repulpage est le processus technologique qui pour but à traiter les décantations solides après la purification. Cette opération a pour objectif de récupérer le Zn mis en excès dans la cémentation, et puis de récupérer le Cd et le Cu inclus dans les boues. Cette opération est effectuée dans un milieu neutre puis dans un milieu acide.

### I-5-2-2-3 - Electrolyse :

La solution ZnSO<sub>4</sub> produite sera traitée par électrolyse pour la production du Zn cathodique. Un courant électrique continu traverse la solution et transforme ZnSO<sub>4</sub> en Zn métallique par déposition en mettant un potentiel entre anode-cathode introduite dans des cellules contenant une solution acide. Les ions de Zn se déposent à la cathode, pour réduits en Zn métallique, également les ions OH<sup>-</sup> sont neutralisés à l'anode, avec dégagement d'O<sub>2</sub>.

Réaction à la cathode :



Réaction à l'anode :



Réaction de base :

Corps dissociés:



Ions réagissant:



## **I-6. Élaboration du titane et du zirconium**

Dans les minerais, le titane, oxydé, est le plus souvent associé au fer, également oxydé, sous forme d'oxydes mixtes dans des ilménites, ce qui exclut la séparation purement physique des deux éléments. Les minerais se présentent plutôt sous forme de roches dans l'hémisphère nord et de sables dans l'hémisphère sud.

Du zircon, silicate de zirconium,  $ZrSiO_4$ , est souvent présent dans les minerais, dans un rapport de 1 pour 4 ou 5 de dioxyde de titane, et est récupéré. En 2014, la coproduction de zircon provenant des mines de dioxyde de titane a été de 1,1 million de t sur un total de 1,4 million de t.

Le zircon (silicate de zirconium,  $ZrSiO_4$ ), est la matière première pour élaborer le zirconium et zircone (oxyde de zirconium,  $ZrO_2$ ). La zircone est un matériau céramique élaboré à partir du zircon. Le zirconium (Zr), est un matériau métallique utilisé dans l'industrie nucléaire.

### **I-6-1-Elaboration de titane**

L'élaboration du titane est réalisée en deux étapes : l'obtention de l'éponge de titane est suivie de la production de demi-produits sous forme de lingots ou de ferrotitane.

#### **I-6-1-1-Élaboration de l'éponge de titane**

L'élaboration de l'éponge de titane est effectuée en deux étapes

**I-6-1-1-1-Carbochloration** : réalisé sous vide ou sous atmosphère inerte, en lit fluidiser.

Ce procédé effectué des minerais riches en  $TiO_2$  pour bloquer la production de chlorures gênants ( $FeCl_3...$ ) : ilménites, laitiers et rutil. L'extraction du titane a lieu par carbochloration vers 800-1000°C selon la réaction :

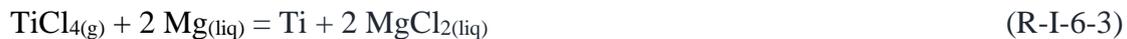


Le minerai est chauffé dans un lit fluidisé passer par un courant d'air à maintenue à une température de 650°C. Le coke fragmenté est introduit au-dessus du minerai où il brûle pour augmenter la température. Quand la température atteints 800°C, le dichlore est introduit à la place de l'air. La réaction est très exothermique. Le tétrachlorure de titane,  $TiCl_4$ , est produit sous forme gazeuse, sa température d'ébullition étant de 136°C, puis est condensé et purifié par distillation.  $TiO_2$  est ensuite élaboré à une température de 1400°C, en présence de dioxygène, selon la réaction :



Le dichlore est recyclé. Ce procédé, utilisant une température élevée, ne ramène qu'à la production de rutil.

**I-6-1-1-2-Réduction et purification** (procédé Kroll). : Ce procédé présente l'inconvénient de fonctionner de façon discontinue. La difficulté de cette méthode est le travail sous vide, ou sous argon, à haute température.



La réduction et la purification sont réalisées dans deux réacteurs qui travaillent alternativement en mode réduction et en mode distillation. Quand la réduction effectuée vers 800°C, le titane solide, flotte sur le chlorure liquide. Après suppression du chlorure de magnésium, par siphonnage, la distillation destinée à débarrasser de Mg et MgCl<sub>2</sub> restants qui se fait dans le même réacteur. Elle est réalisée vers 900-950°C, sous 0,2 Pa, également l'autre réacteur sert à condenser le magnésium et servira pour la prochaine réduction.

La purification peut être réalisée par lavage acide. Après purification le titane est sous forme d'un solide poreux (à 99,6 % de Ti).

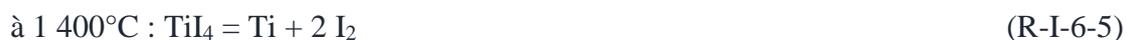
#### **I-6-1-2-Élaboration des lingots de titane**

L'éponge de titane est chimiquement pure, à 99,6 %. L'élaboration des lingots est effectuée sous vide à haute température. Au cours de cette opération, divers ajouts permettent de fixer la composition des alliages. Deux types de four sont utilisées,

- Fours à électrode consommable : l'éponge, le titane recyclé et les éléments d'alliage sont compactés sous forme de comprimés
- Fours à électrode non consommable : le bain de fusion est alimenté par le mélange : éponge, chutes recyclées, éléments d'alliage.

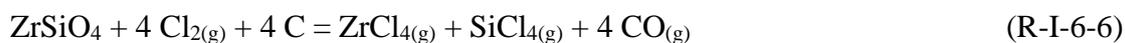
#### **I-6-1-2-1-Élaboration du titane ultrapur**

Le titane à purifier, est placé dans une enceinte sous vide, en présence de diiode et d'un filament de titane pur, chauffé par effet Joule. Le titane à purifier, chauffé vers 150 à 200°C, par le rayonnement, excité avec le diiode pour produire du tétraiodure de titane (TiI<sub>4</sub>) gazeux.



## I-6-2- Elaboration de zirconium

Le zirconium est élaboré par carbochloration du zircon ou de la zircone, à 1100°C, en lit fluidiser selon la réaction suivante :



Par refroidissement à une température inférieure à 200°C, le tétrachlorure de zirconium cristallise il est donc séparé du tétrachlorure de silicium qui est gazeux. Lors de ce procédé, le tétrachlorure d'hafnium suit celui de zirconium. Pour des processus non nucléaires, l'hafnium n'est pas produit et la réduction des tétrachlorures par le procédé Kroll fournit du zirconium qui contiennent jusqu'à 4,5% d'hafnium. L'hafnium a la particularité d'absorber les neutrons inversement au zirconium. Pour des utilisations nucléaires du zirconium, celui-ci doit avoir une teneur en hafnium inférieure à 0,01 %. Deux procédés sont utilisés :

Le sel fondu qui absorbe le tétrachlorure de zirconium s'enrichit en tétrachlorure de zirconium lors de sa descente dans la colonne. Contrairement la phase gazeuse montante s'enrichit en tétrachlorure d'hafnium. Le sel fondu enrichi en tétrachlorure de zirconium, obtenu dans la partie inférieure de la colonne est ensuite chauffé à 500°C afin de permettre l'ébullition du tétrachlorure de zirconium déshafnié et le recyclage en tête de colonne du sel fondu.

Une extraction liquide-liquide. Les tétrachlorures de zirconium et d'hafnium sont solubilisés dans l'acide chlorhydrique en présence de thiocyanate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ). Une élaboration du hafnium sous forme de  $\text{HfO}(\text{SCN})_2$  est effectuée à l'aide de méthylisobutylcétone. L'oxychlorure de zirconium déshafnié est obtenu de la solution aqueuse, hydrolysé en zircone hydratée qui est calcinée en zircone. Cette dernière, déshafniée, a une carbochloration pour produit du tétrachlorure de zirconium déshafnié.

La réduction du tétrachlorure de zirconium est effectuée selon le procédé Kroll, à l'aide de magnésium liquide, 850°C, selon la réaction :



Un chauffage sous vide, à 900°C, élimine par ébullition le chlorure de magnésium et le magnésium restant et est récupéré de l'éponge de zirconium.

## Chapitre II : Les opérations unitaires

### II-1 - Séparation solide/fluide après lixiviation

Cette étape permet de séparer le résidu inerte de la solution de lixiviation. Il est intéressant que la séparation soit la plus réalisable afin que :

- la solution de lixiviation comporte, après séparation, le minimum de résidu, ce dernier représentant une impureté pour la suite du procédé ;
- le résidu comporte le minimum de solution de lixiviation. Cela signifierait, dans le cas opposé, une perte de métal et une pollution du résidu.

#### II-1-1-Flottation

La flottation (figure II-1-1) [15] est un procédé de séparation le plus utilisé dans l'industrie. Le principe consiste à introduire des bulles au sein d'une phase continue, dont on veut extraire une phase dispersée, qui peut être solide ou liquide. Ces bulles captent, pendant leur ascension au sein du liquide, les particules en suspension et les drainent vers la surface du bain où elles s'accumulent pour former une couche à la surface, qui est éliminée par raclage.

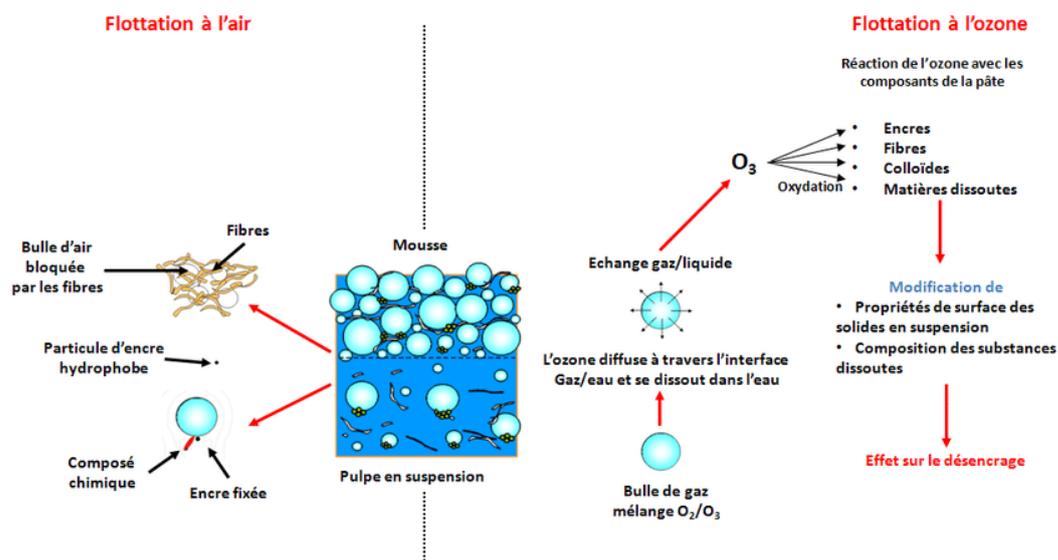


Figure II-1 -1-Schéma conceptuel du processus de flottation à l'air et à l'ozone

[15]

Quelle que soit la configuration envisagée, le principe fondamental est la différence de tension superficielle à l'interface particule / phase continue et particule / collecteur. De façon synthétique, si la tension superficielle particule / collecteur est plus faible que la tension superficielle particule / phase continue, alors les particules sont susceptibles

d'adhérer au collecteur, et ainsi d'être éliminées. Ce processus physique a pendant très longtemps été utilisé empiriquement de diverses façons. On l'utilise par exemple pour la récupération de bitume à partir de sables huileux, le dé-encreage de la pâte à papier, le traitement d'effluents toxiques dans les industries chimiques et minières, l'extraction de solides dispersés dans le traitement des eaux domestiques ou industrielles, etc.

### **II-1-2- Décantation**

La décantation (figure II-1-2) est la technique la plus utilisée ; elle permet une opération en continu des installations. Elle consiste en un transfert dans un milieu fluide de particules solides sous l'action du pesanteur. Elle utilise des décanteurs de grande capacité ainsi que l'addition au préférable de flocculants ou de coagulants. Les particules sont retirées au fond des décanteurs sous forme de boues qui sont alors filtrées.



**Figure II-1-2- Bassin de décantation (Wikipédia)**

### **II-1-3- Filtration**

La filtration (figure II-1-3) est réalisée en continu sur des filtres à bande ou en discontinu sur des filtres-presses. Cette procédure est la plus adaptée pour éliminer la plus grande quantité de la solution de lixiviation présente dans les résidus. La masse de matières sèches par rapport masse totale des gâteaux produit est parfois élevée (20 à 70 %) ; les gâteaux peuvent être lavés sur les filtres afin d'obtenir la solution de lixiviation incluse dans le liquide interstitiel des gâteaux.

### **II-1-4- Centrifugation**

C'est un processus de séparation (figure II-1-4), par action de la force centrifuge. Elle consiste à appliquer aux particules en suspension un champ de forces centrifuges plus grand que le champ de la pesanteur par un mouvement de rotation.

L'opération est sensible aux variations de température, type de particules.... Une addition de flocculant avant centrifugation est habituellement nécessaire. Du fait du coût

de maintenance élevé et des contraintes imposé par l'appareillage, cette technique n'est utilisée que si la décantation ou la filtration sont impossibles



Figure II-1-3 -Le filtre à vide de disque pour la métallurgie (CITICHL )

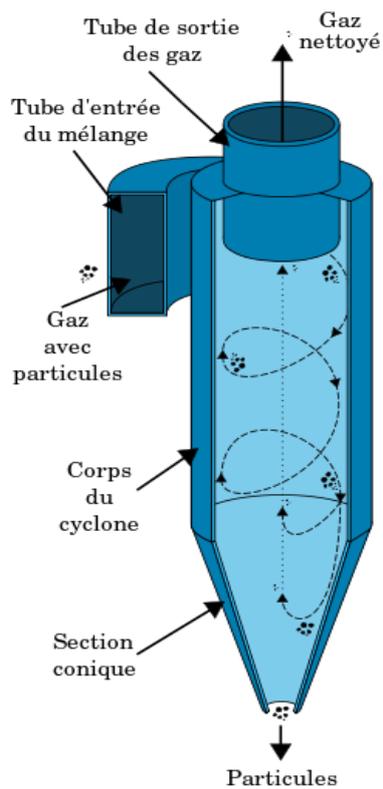


Figure II-1-4-Schéma simplifié d'un cyclone (wikipédia)

## **II-2-Les opérations de séparation d'une phase fluide**

### **II-2-1- Condensation**

La condensation est un processus métallurgique pour séparer les métaux d'un minerai ou d'un alliage .Elle est basé sur le changement de l'état physique de la matière de la phase gazeuse à la phase liquide

### **II-2-2- Sublimation**

Dans la métallurgie extractive la sublimation est un processus de séparation basé sur le passage d'un composé directement de l'état solide à l'état gazeux<sup>1,2</sup>, sans passer par l'état liquide. Par conséquent, cette transformation se fait sans passer par une étape de fusion .La sublimation est un processus endothermique de séparation qui se produit à des températures et à des pressions inférieures à ceux de point triple d'une substance dans son diagramme de phases , ce qui correspond à la pression la plus basse à laquelle la substance peut exister sous forme liquide

### **II-2-3- La liquation :**

La liquation est un processus métallurgique pour séparer les métaux d'un minerai ou d'un alliage . Le matériau doit être chauffé jusqu'à ce que l'un des métaux commence à fondre et s'écoule de l'autre et puisse être collecté. Cette méthode a été largement utilisé pour éliminer l' antimoine minéraux du minerai et d' affiner l' étain .

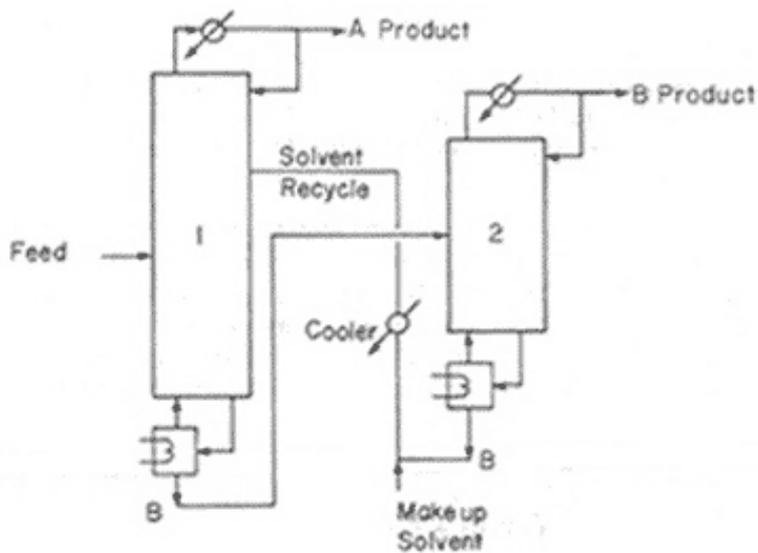
### **II-2-4 distillation**

La distillation, comme processus de séparation, est basé sur la différence de volatilité des composants du mélange à purifier. Dans un mélange binaire non azéotropique, le constituant le plus volatil aura la température d'ébullition la plus basse et le constituant le moins volatil aura la température d'ébullition la plus haute. La séparation des mélanges ne cause pas de problème si la différence de volatilité des constituants ou la volatilité relative est assez élevée.

### **II-2-5-Distillation extractive**

La distillation extractive (Figure II-2-1) est réservée au procédé où le tiers corps additionné dans le système binaire pour accroître la volatilité proportionnelle des composants préférablement ne forme ni azéotrope ni deux phases liquides avec les composants du mélange initial. Si le tiers corps, qui ne forme pas de nouvel azéotrope ni ne provoque d'immiscibilité partielle avec les composants du mélange binaire initial, est alimenté continuellement au mélange durant la séparation la méthode est qualifiée de distillation extractive homogène. Si l'addition du tiers corps provoque une

immiscibilité partielle avec l'un des composants du mélange binaire initial, le mode opératoire est qualifié de distillation extractive hétérogène. Dans ce cas, le tiers corps peut aussi provoquer l'apparition d'un azéotrope hétérogène avec le composant binaire impliqué dans l'immiscibilité partielle. Dans tous les procédés de distillation extractive, le distillat produit en tête a une composition voisine d'un composant pur ou d'un mélange azéotrope de température d'ébullition intermédiaire dans la région de distillation concernée. C'est une différence notable avec les procédés de distillation non extractive. En rectification non extractive, le distillat a une composition proche d'un constituant pur ou d'un mélange azéotrope de température d'ébullition minimale dans la région de distillation concernée.



**Figure II-2-1- organigramme typique de distillation extractive**

## **II-3-Les opération unitaire chimique et les réacteurs en pyroméallurgie.**

### **II-3-1- Les réacteur « gaz-solide »**

Pour un empilement de particules donné, l'état de la suspension change en fonction du débit ou de la vitesse du gaz passant les particules solides. Les trois grands types de lit de particules sont les lits fixes, fluidisés et transportés. Autres dispositifs à particules Il existe d'autres modes de contact solide-gaz parmi lesquels :

- Le lit mobile : il est généralement constitué d'un empilement de particules mais dans ce cas le lit est animé d'un mouvement de translation de haut en bas sous l'effet des forces de gravité. Le lit peut habituellement être entraîné horizontalement. Le lit peut être à co-courant, à contrecourant ou à courant croisé.

- Le lit vibré : il s'agit également d'un lit à empilement de particules mais il est soumis à une excitation extérieure dans l'objectif d'améliorer la fluidisation lorsque celle-ci est rendue difficile par l'utilisation de particules soit trop grosses soit trop fines.

- Le lit rotatif : un lit de particules est déposé à l'intérieur d'un cylindre incliné de quelques degrés par rapport à l'horizontale et tournant sur lui-même. Un courant gazeux parcourt le cylindre tout en étant en contact avec le lit de particules.

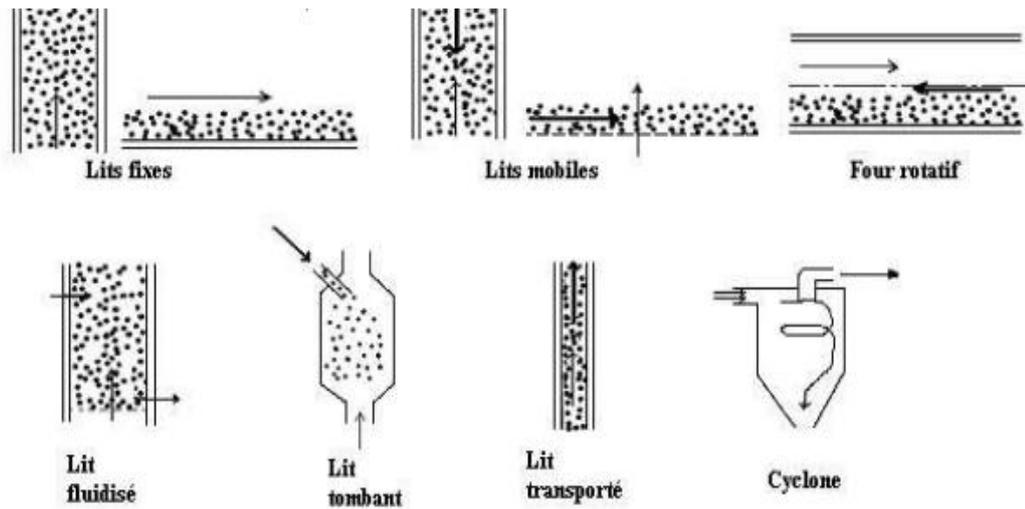
- Le cyclone : cet appareil permet normalement de séparer les fines particules solides contenues dans une phase gazeuse. Il peut cependant être utilisé en tant que réacteur pour des réactions nécessitant de fortes températures. Villermaux a classé les différents dispositifs qui représentent les modes de contacts gaz-solide :

- Les lits à empilements de solide : fixe, mobile, brassé, vibré.

- Les lits fluidisés et suspendus : lit fluidisé, lit soufflé, lit tombant.

- Les lits transportés : transport pneumatique et cyclone. Les différents modes de contact des phases solide et gazeuse dans les réacteurs et récepteurs solide-gaz sont représentés par la figure I-3-1.

L'utilisation de l'un des modes de contact solide-gaz parmi ceux cités précédemment peut dépendre de nombreux facteurs comme la taille des particules et le temps de séjour du gaz dans le lit. Dans le domaine de la conversion électrique de l'énergie solaire, le gaz doit être dépourvu de particules à l'entrée de la turbine et il doit être à très hautes températures.

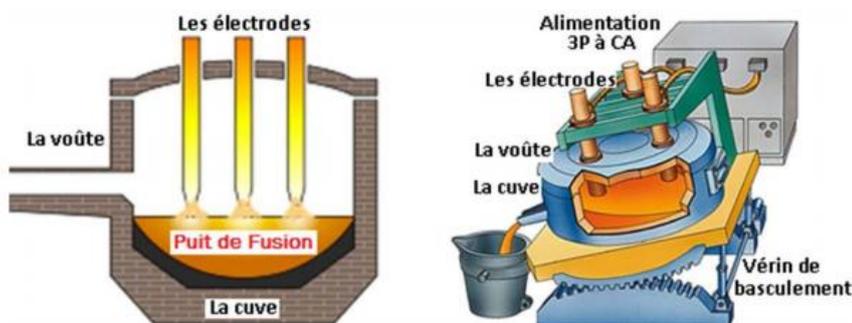


**Figure II-3-1- Différents modes de contact entre phase solide et phase gazeuse dans les réacteurs solide-gaz**

### II-3-2-Les réacteur de traitement de minerai ou de matte liquide

#### II-3-2-1-Four à arc électrique :

Le four à arc est un système électrothermique utilisant l'énergie fournie par un arc électrique pour chauffer une charge. Les arcs se développent entre chacune des trois électrodes en graphite et le métal, le métal fond à travers les arcs qui creusent des puits dans la charge métallique solide. Le four à arc est un matériel électrique très spéciale à cause de l'instabilité et la variation de l'arc électrique. Les perturbations obtenues sont aléatoires. En plus de sa la non linéarité de l'arc produit des harmoniques ainsi que des phénomènes rayonnés, et le déséquilibre.



**Figure II-3-2- Coupe et extérieure d'un four à arc électrique [16]**

### II-3-2-1-1-Four alimenté en courant alternatif

Le four électrique de fusion type Héroult est triphasé (Figure II-3-3). Il contient trois électrodes verticales en graphite. Les arcs se développent entre chacune des trois électrodes en graphite et le métal. Sa tension d'arc réduite quand le courant accroît. En fait, le système possède constamment une impédance non linéaire. Le métal fond par attaque directe des arcs qui creusent des puits dans la charge métallique solide. Quand ces puits sont fermés, les arcs travaillent sur un bain liquide dont le volume augmente en cours de la fusion.

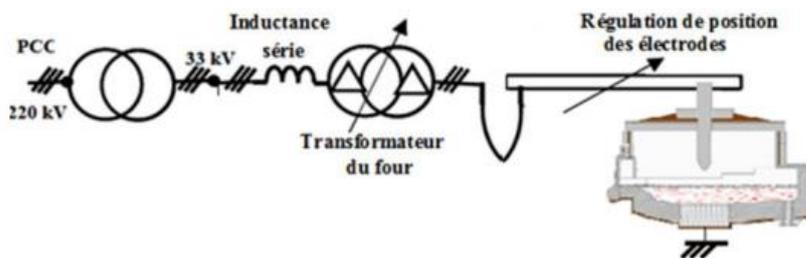


Figure II-3-3-Alimentation de four à arc à courant alternatif [17]

### II-3-2-1-2-Four alimenté en courant continu

Le four à courant continu est semblable au four à courant alternatif (Figure II-3-4). Il s'en différencie toutefois par son alimentation électrique et par présence d'une ou de plusieurs électrodes de sole. Autrefois, les fours à courant continu de grande puissance étaient équipés d'un système de trois électrodes alimentées chacune par un redresseur spécifique. Aujourd'hui, le système mono-électrode, alimenté par un ou plusieurs redresseurs en parallèle ou en série, équipé la grande majorité des fours à courant continu

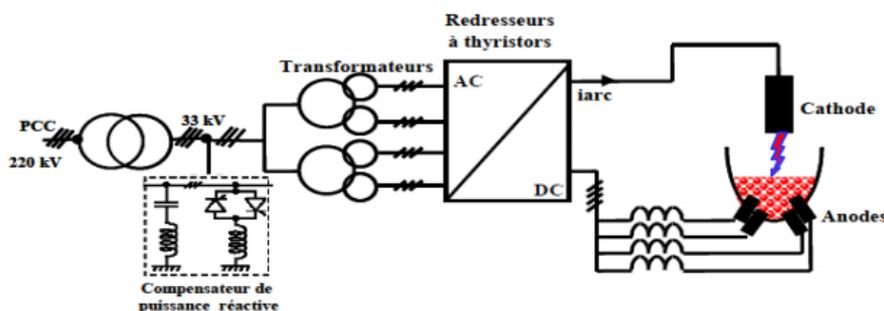


Figure II-3-4-Alimentation de four à arc à courant continu [18]

### II-3-2-3- Convertisseurs

#### II-3-2-3- 1-Convertisseurs Bessemer et Thomas

Dans le procédé Bessemer, la fonte liquide est introduite dans le convertisseur (grande cornue en tôle épaisse revêtue intérieurement de briques réfractaires siliceuses capables de résister à 500 opérations). Le bas est traversé de bas en haut par un courant d'air froid sous pression, et l'oxygène de l'air diminue progressivement la teneur en carbone de la fonte, brûle les impuretés et convertit celle-ci en acier.

Dans le procédé Thomas, l'élaboration de la fonte en acier est analogue à celle qui s'opère dans le convertisseur Bessemer, mais le garnissage acide est remplacé par un garnissage basique formé de briques réalisées en malaxant, avec 10 % de goudron, de la dolomie (carbonate double de chaux et de magnésie).

#### II-3-2-3- 2-Convertisseur à oxygène

Le convertisseur (Figure II-3-5) est formé d'une coque en acier renforcé à l'intérieur par un revêtement de briques réfractaires (magnésie ou dolomie). L'ensemble est soutenu par un épais anneau d'acier équipé de tourillons permettant de faire basculer le convertisseur autour d'un axe pour couler l'acier en poche par le trou de coulée. Les principaux éléments d'un convertisseur à oxygène : le haut du convertisseur (N), la lance à oxygène (L), la ceinture à tourillon (B), le tourillon (T), le mécanisme de basculement (M) et le trou de coulée (H).

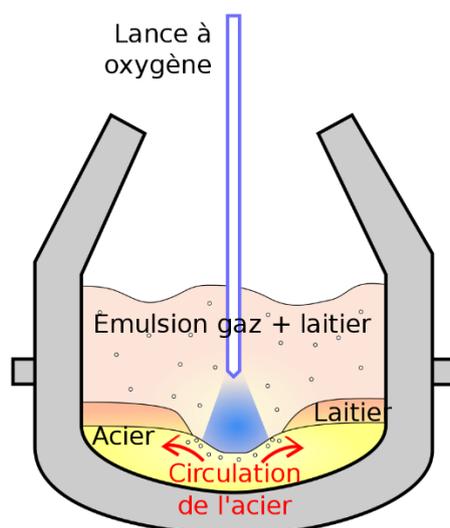


Figure II-3-5- Vue éclatée du convertisseur à oxygène (Wikipédia)

### **Procédé à injection par lance**

Dans les procédés LD (Linz-Donawitz) par lance, l'affinage s'effectue dans un convertisseur à fond plein, basculant des deux côtés et muni dans sa partie supérieure d'un trou de coulée permettant de vider l'acier.

### **Procédés à injection par tuyères au fond du convertisseur**

Dans ces procédés, le fond du convertisseur est amovible pour pouvoir le remplacer si son revêtement réfractaire et les tuyères s'usent avant le revêtement de la cuve et du bec.

### **Procédé avec brassage**

Les modifications à apporter aux aciéries LD existantes pour y appliquer les procédés avec brassage par le fond sont relativement simples ; elles comprennent un aménagement du fond des convertisseurs, l'installation de tuyauteries et d'un système de commande de l'injection de gaz, le plus souvent de l'azote et de l'argon, parfois du dioxyde de carbone.

## **II-4-Les opérations unitaires chimique et les réacteurs en hydrométallurgie**

### **II-4-1- Les réacteurs de lixiviation et de précipitation**

Cette technique est aussi couramment employée ; elle permet de travailler à une température d'ébullition supérieure à celle obtenue à pression atmosphérique, ce qui a pour effet d'améliorer la cinétique, les phénomènes de transfert ainsi que la filtrabilité du résidu.

Les autoclaves doivent pouvoir résister aux conditions de température et de pression qui peuvent atteindre plus de 200 °C et plusieurs mégapascals. Leur conception en acier inoxydable, en titane ou en alliages spéciaux leur permet de résister à la corrosion.

### **II-4-2-Mélangeur -décanteurs**

Le mélangeur-décanteur de figure II-4-1 est un simple appareillage et très utilisé en hydrométallurgie. Les phases organique et aqueuse sont mélangées dans un premier réacteur qui se décharge par débordement dans un second réacteur où les phases se séparent par sédimentation. Le mélangeur fournit l'agitation indispensable à la dispersion des phases, mais doit aussi garantir un temps de contact suffisant pour permettre le transfert de matière entre les phases aqueuse et organique. La capacité du contacteur est choisie en fonction de la cinétique de la réaction et des débits à traiter. Les solutions aqueuse et organique entrent dans le mélangeur par le dessous (figure II-4-1) ce qui permet un meilleur mélange. La plupart des mélangeurs-décanteurs utilisés en industrie incluent seulement une unité de mélange (figure II-4-1), mais on trouve également des usines qui utilisent des mélangeurs-décanteurs avec deux unités de mélange (figure II-4-2). Des chicanes sont installées dans les mélangeurs pour réduire le risque de séparation des phases par l'effet centrifuge durant l'opération (figure II-4-3). La dispersion des phases dans les mélangeurs se fait par un agitateur similaire à celui montré à la figure II-4-4. Ce type d'agitateur produit des gouttes de diamètre faiblement distribuées autour d'une moyenne.

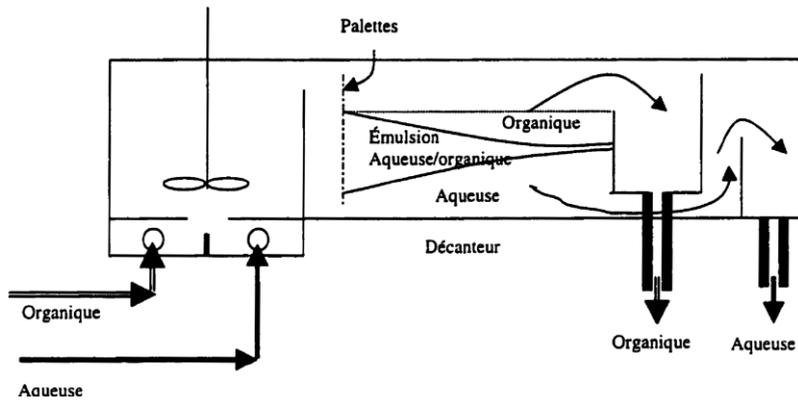


Figure II-4-1- Mélangeur-décanteur

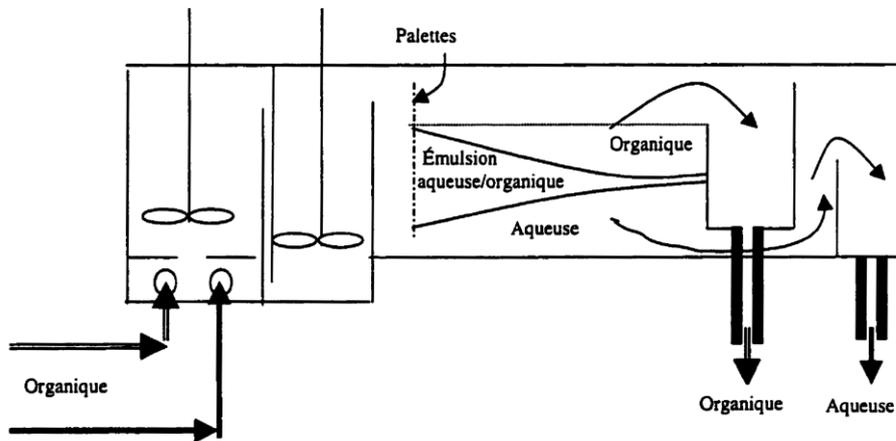


Figure II-4-2-Mélangeur-décaanteurs a deux unités de mélange

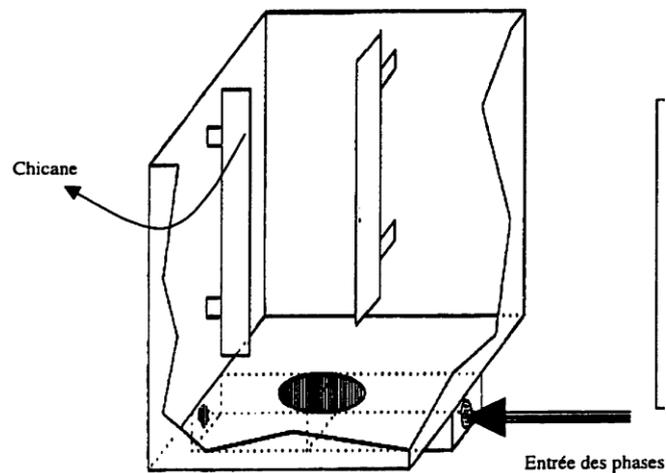
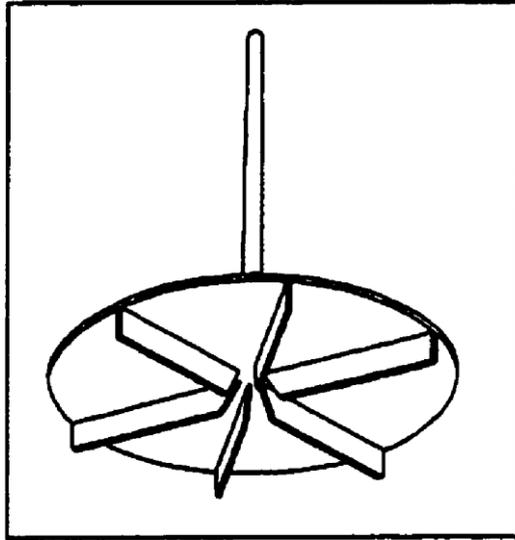


Figure II-4-3- Mélangeur avec des chicanes



**Figure II-4-4- Agitateur**

## Chapitre III thermodynamique des transformation pyrométallurgique : transformation de particule solides

### III-1-Données thermodynamique sur la réaction de formation des oxydes :

Dans un système tel que les trois phases M(solide ou liquide), MxOy(solide ou liquide) et O<sub>2</sub>(gaz) sont en présence, la variance 5 vaut dans le cas général

$$v = n - r - q + a - \phi = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1 \quad (\text{E-III-1-1})$$

D'après le théorème de Gibbs,

- n est le nombre de constituants du système
- r est le nombre d'équilibres chimiques indépendants
- q est le nombre de relations supplémentaires à l'équilibre entre les variables intensives des constituants d'une même phase.
- a est le nombre de facteurs physiques (souvent 2, pression et température)
- $\phi$  est le nombre de phases Il existe donc une relation univoque



Le sens direct correspond à la formation de l'oxyde. A la température T, l'affinité chimique A de ce système fait intervenir les activités a(M) du corps simple, a(MxOy) de l'oxyde et a(O<sub>2</sub>) de l'oxygène.

L'affinité chimique d'un système, dans lequel M est oxyde en MxOy et ne mettant en jeu que du O<sub>2</sub> et des phases condensées, ne dépend que de la pression de ce gaz

$$A(T) = RT \ln P(O_2) P(O_2)_{eq} \quad (\text{E-III-1-2})$$

### III-2-Réduction des oxydes

Les oxydes, de formule générale MxOy, résultent de la combinaison de l'oxygène avec un autre élément : seuls les premiers gaz nobles (hélium, néon, argon) ne donnent pas ce genre de combinaisons. De très énormes des métaux et non métaux brûlent dans O<sub>2</sub>. De très nombreuses réactions conduisent à la formation d'un oxyde MxOy par combustion d'une espèce B dans le O<sub>2</sub>. Selon la nature de M, elles se décomposent en trois catégories

M est un métal



M est un non-métal



M est un sous-oxyde



Dans toutes ces réactions, l'élément oxygène atteint son état d'oxydation minimal (-II), gagne deux électrons et est donc réduit.

On a généralement



Par convention, l'équation-bilan de la réaction d'obtention d'un oxyde de formule  $\text{M}_x\text{O}_y$  à partir d'un corps simple M ou d'un sous-oxyde  $\text{M}_x\text{O}_y$  s'écrit en faisant intervenir une mole de dioxygène  $2x/y \text{ M} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2/y \text{ M}_x\text{O}_y$  (R-III-2-5)

### III-3-Grillage des sulfures

Cette opération est effectuée en présence ou absence d'air ou d'autres réactifs ; elle permet :

— de désulfurer presque totalement le minerai par la formation d'oxydes. Les minerais sulfurés tels que la blende (ZnS) et la galène (PbS) sont grillés pour former des oxydes et du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) qui sera transformé en acide sulfurique employé, par la suite, comme agent de lixiviation ;

— de décomposer certains sels (FeAsS).

De nombreux procédés de grillage ont été mis au point en fonction du type de minerai traité. Les types de four sont nombreux (four de grillage par fluidisation, four de grillage à soles multiples).

#### 3-1-Grillage de zinc

Le traitement du concentré de sphalérite par de l'air conduit à la réaction de grillage



Cette réaction ne change pas l'état d'oxydation du zinc ; il s'agit en fait d'une oxydation du soufre, qui passe de l'état (-II) dans la sphalérite à l'état (+IV) dans le dioxyde, l'oxydant étant tout simplement le dioxygène de l'air. On peut établir, grâce aux données thermodynamiques, l'enthalpie libre standard de réaction, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G^\circ(T) = -439,1 + 0,073.T$  (E-III-3-1)

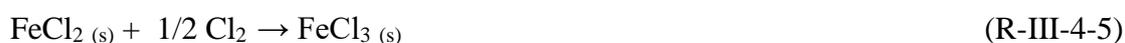
### III-4-Chloruration des oxydes

#### III-4-1- Chloruration d'oxydes de fer

La chloruration de la wüstite par  $\text{Cl}_2$  est débutée à basse température et la réaction est décrite par l'équation R-III-4-1. La magnétite réagit avec le chlore (réaction R-III-4-2) pour donner  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est inerte vis-à-vis du chlore au-dessous de 700 °C. Au-dessus de cette température, les produits de la réaction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec  $\text{Cl}_2$  (réaction R-III-4-3) sont  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{O}_2$ . La similitude des courbes d'ATG de la wüstite et de la magnétite au-dessus de 270 °C, de la magnétite et de l'hématite au-dessus de 450 °C, confirment ces réactions.



La réaction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec  $\text{Cl}_2$  en présence de charbon commence par l'adsorption du chlore sur la surface du charbon, suivie par la formation de chlorures solides de fer qui se volatilisent sous forme  $\text{FeCl}_3$ . La chloruration de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en isotherme montre que la température affecte peu le taux de la chloruration de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mais elle ne contrôle pas le degré de conversion de  $\text{FeCl}_2$  en  $\text{FeCl}_3$ . La pression de chlore a une faible influence sur le taux de chloruration, alors que le débit de chlore l'influence fortement. Les réactions intermédiaires de chloruration de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par  $\text{Cl}_2 + \text{C}$  (réactions R-III-4-4 à R-III-4-6) aboutissant à la réaction totale (R-III-4-7).



La chloruration de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par  $\text{Cl}_2 + \text{N}_2$  et  $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  entre 700 et 900 °C dans un montage horizontal indique que la constante d'équilibre de réaction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec  $\text{Cl}_2$  (réaction R-III-4-3) s'exprime en fonction de la température selon la relation E-III-1. L'énergie d'activation est environ de 136,8 kJ/mol entre 700 et 900 °C. Les ordres de réactions

par rapport à Cl<sub>2</sub> pour les mélanges Cl<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> à 900 °C sont 0,85 et 2,75, respectivement.

$$K_p = -14290/T+9,381 \quad \text{E-III-1}$$

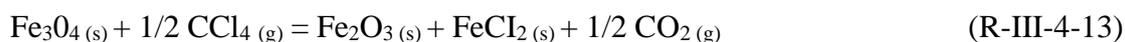
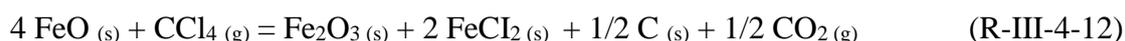
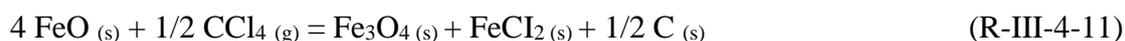
La chloruration des oxydes de fer par Cl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> et HCl à l'aide de l'ATG jusqu'à environ 800 °C. montre que FeO est chloruré rapidement par le chlore en chlorure ferrique, tandis que Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont plus difficiles à être chlorurés. Les réactions de la chloruration des oxydes de fer par Cl<sub>2</sub> sont celles décrites par les équations R-III-4-1 à R-III-4-5. De plus FeCl<sub>3(s)</sub> réagit avec Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (réaction R-III-4-8) pour donner FeOCl qui se décompose à environ 400 °C (réaction R-III-4-9).



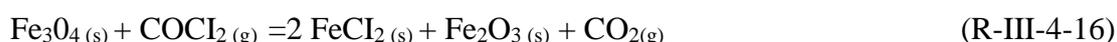
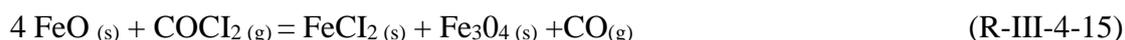
L'étude de la chloruration de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par Cl<sub>2</sub> en isotherme entre 700 et 900 °C donne une énergie d'activation apparente d'environ 96,2 kJ/mol. La chloruration de ces oxydes par Cl<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>, montre que l'influence de la pression d'oxygène est faible pour des teneurs d'oxygène dans le mélange gazeux variant de 0 à 40 %. L'action d'HCl sur FeO (réaction R-III-4-10) conduit à la formation de FeCl<sub>2</sub>. La magnétite et l'hématite sont chlorurées moins facilement que FeO. L'oxychlorure de fer (FeOCl) est formé par la réaction de FeCl<sub>3</sub> avec



La wüstite réagit avec CCl<sub>4</sub> en formant FeCl<sub>2</sub>. De même, FeCl<sub>2</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont formés au cours de la chloruration de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les phases intermédiaires pendant la chloruration de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'existe pas. Les principales réactions des oxydes de fer avec CCl<sub>4</sub> sont décrites par les équations R-III-4-11 à R-III-4-15.



La wüstite réagit avec  $\text{COCl}_2$ . Le premier correspond à la formation de  $\text{FeCl}_2$  et à la transformation simultanée de  $\text{FeO}$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Le deuxième peut être expliqué par la formation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{FeCl}_2$ . La chloruration de magnétite se montrent l'action de  $\text{COCl}_2$  sur les oxydes de fer. L'analyse par DRX des résidus de la chloruration de  $\text{FeO}$  en montée continue de température et les isothermes de chloruration de  $\text{FeO}$  entre 267 et 537°C et de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entre 327 et 527°C confirment ces réactions de  $\text{COCl}_2$  avec les oxydes de fer.



La chloruration des oxydes de fer en montée continue de température par  $\text{Cl}_2 + \text{CO}$ , n'est pas influencée par la présence de  $\text{CO}$  à des températures inférieures à 577 °C. Le rôle du monoxyde de carbone devient important au-dessus de 577 °C. C'est à cette température que l'hématite commence à se chlorurer par  $\text{Cl}_2$  en présence de  $\text{CO}$ . Les calculs thermodynamiques, les ATG en montée continue de température et en isotherme, aussi bien que l'analyse par DRX des résidus de chloruration ont été utilisés.

Le tableau III-4-1 résume la chloruration de la wüstite et par différents réactifs.

Réactif	Montage	T, °C	Observations
$\text{CO} + \text{Cl}_2$	ATG**	27-727	Effet de $\text{CO}$ au-dessus de 577 °C.
$\text{CO} + \text{Cl}_2$	ATG	27-927	Formation de $\text{FeCl}_2$ , $\text{FeCl}_3$ , $\text{FeOCl}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . L'effet de $\text{CO}$ se manifeste au-dessus de 577 °C.
$\text{COCl}_2$	ATG	27-727	Formation des phases intermédiaires $\text{FeCl}_2$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
$\text{COCl}_2$	ATG	27-927	Formation de $\text{FeCl}_2$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
$\text{CCl}_4$	ATG	27-927	Formation de $\text{FeCl}_2$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
$\text{CCl}_4$	ATG	27-927	Formation de $\text{FeCl}_2$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
$\text{Cl}_2$	ATG	25-800	Réaction aux basses températures. Formation de $\text{FeCl}_3$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
$\text{Cl}_2$	ATG	25-800	Chloruration rapide pour donner $\text{FeCl}_3$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
$\text{Cl}_2$	ATG	690-780	$E_a^* = 140 \text{ kJ/mol}$ .
$\text{Cl}_2$	ATG	27-927	Formation de $\text{FeCl}_2$ , $\text{FeCl}_3$ , $\text{FeOCl}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	ATG	25-800	Peu d'influence d' $\text{O}_2$ pour des teneurs d' $\text{O}_2$ de 0 à 40 %.
$\text{HCl}$	ATG	25-800	Formation de $\text{FeCl}_2$ .
$\text{HCl}$	ATG, ATD+	25-850	Formation de $\text{FeCl}_2$ , $E_a = 110,9 \text{ kJ/mol}$ entre 700 et 800 °C.

**Tableau III-4-1 : Résumé des travaux sur la chloruration de la wüstite.**

La chloruration de la magnétite sont groupés dans Tableau III-4-2.

Réactif	Montage	T, °C	Observations
CO+Cl <sub>2</sub>	ATG**	27-727	Effet de CO au-dessus de 577 °C.
COCl <sub>2</sub>	ATG	27-727	Formation de FeCl <sub>2</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
CCl <sub>4</sub>	ATG	27-927	Formation de FeCl <sub>2</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
Cl <sub>2</sub>	ATG	25-800	Produits initiaux de réaction : FeCl <sub>3</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
Cl <sub>2</sub>	ATG	25-800	Produits initiaux de réaction : FeCl <sub>3</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
Cl <sub>2</sub>	ATG	597-807	E <sub>a</sub> * = 160 kJ/mol.
Cl <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	ATG	25-800	Peu d'influence d'O <sub>2</sub> pour des teneurs d'O <sub>2</sub> de 0 à 40 %.
HCl	ATG	25-800	Formation de FeOCl qui se décompose entre 300 et 400 °C.

**Tableau III-4-2 : Résumé des travaux sur la chloruration de la magnétite.**

La chloruration de l'hématite sont groupés dans Tableau III-4-3.

Réactif	Montage	T, °C	Observations
C+Cl <sub>2</sub>	ATG	25-800	Formation de FeCl <sub>2</sub> qui se volatilise sous forme FeCl <sub>3</sub> .
CO+Cl <sub>2</sub>	ATG	27-727	Réaction au-dessus de 577 °C avec la formation de Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> .
CO+Cl <sub>2</sub>	ATG	27-927	E <sub>a</sub> = 84 kJ/mol entre 327 à 527 °C.
COCl <sub>2</sub>	ATG	27-727	Réaction au-dessus de 427 °C avec la formation de Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> .
COCl <sub>2</sub>	ATG	27-927	E <sub>a</sub> = 88 kJ/mol entre 237 à 297 °C, E <sub>a</sub> = 60 kJ/mol entre 297 à 447 °C.
CCl <sub>4</sub>	ATG	27-927	E <sub>a</sub> = 125 kJ/mol entre 397 et 597 °C. n <sup>+</sup> CCl <sub>4</sub> = 0,5 à 527 °C.
CCl <sub>4</sub>	ATG	27-927	E <sub>a</sub> = 130 kJ/mol entre 452 à 552 °C.
Cl <sub>2</sub>	ATG	25-800	La réaction commence à 700 °C en générant FeCl <sub>3</sub> et O <sub>2</sub> .
Cl <sub>2</sub>	Horizontal	700-900	E <sub>a</sub> = 136,8 kJ/mol, n <sub>Cl<sub>2</sub></sub> = 0,85 pour le mélange Cl <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> .
Cl <sub>2</sub>	ATG	25-900	E <sub>a</sub> = 96,2 kJ/mol entre 700 et 900 °C.
Cl <sub>2</sub>	ATG	597 à > 777	E <sub>a</sub> = 188 à 191 kJ/mol entre 597 et 777 °C, E <sub>a</sub> = 100 kJ/mol au-dessus de 777 °C.
Cl <sub>2</sub>	ATG	27-927	E <sub>a</sub> = 188 kJ/mol entre 597 et 777 °C, E <sub>a</sub> = 100 kJ/mol entre 777 et 807 °C.
Cl <sub>2</sub>	ATG	800-1200	E <sub>a</sub> = 167 kJ/mol, n <sub>Cl<sub>2</sub></sub> = 1.
Cl <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	Horizontal	700-900	n <sub>Cl<sub>2</sub></sub> = 2,75.
Cl <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	ATG	25-900	Influence d'O <sub>2</sub> faible pour des teneurs d'O <sub>2</sub> de 0 à 40 %.
HCl	ATG	25-900	Formation de FeOCl qui se décompose entre 300 et 400 °C.
HCl	ATG	800-100	E <sub>a</sub> = 34 kJ/mol, n <sub>HCl</sub> = 1.
HCl	ATG, ATD <sup>+</sup>	25-750	Formation de FeOCl, E <sub>a</sub> = 5,9 kJ/mol.
FeCl <sub>3</sub>	ATD	25 à >500	Formation de FeOCl à 225 °C, volatilisation de FeCl <sub>3</sub> à 307 °C, décomposition de FeOCl à 430 °C.

**Tableau III-4-3 : Résumé des travaux sur la chloruration de l'hématite**

### III-4-2. Chloruration des oxydes de chrome :

Les produits de la chloruration de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont en général les chlorures et les oxychlorures selon la pression d'oxygène du système. La chloruration de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par  $\text{Cl}_2$  à hautes températures pourra conduire à la formation de  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$  et  $\text{CrCl}_4$ . La formation des oxychlorures de chrome entre 700 et 1000°C est peu probable, car ils sont instables à des températures supérieures à 450-500 °C les (réactions R-III-4-19 et R-III-4-20). La relation E-III-4-2 permet le calcul de la concentration des gaz en équilibre.



$$k_p = \frac{p_{\text{CrCl}_4}^2}{p_{\text{CrCl}_3}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}} \quad (\text{E-III-4-2})$$

Les taux de conversion de  $\text{CrCl}_3$  (g) en  $\text{CrCl}_4$  (g) sont d'environ 88 et 55% à 700 et à 1000°C, respectivement. La réaction totale de chloruration de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par  $\text{Cl}_2$  est décrite par l'équation (R-III-4-21).



La formation de  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  durant la chloruration de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par le chlore en présence d'oxygène est aussi observée entre 627 et 977°C selon la réaction (R-III-4-22).



Pour des  $\text{PCl}_2$  faibles (R-III-4-23).



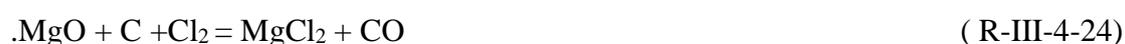
Le tableau III-4-4 résume la chloruration de la  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et par différents réactifs.

Réactif	T, °C	Observations
$\text{C} + \text{Cl}_2$	$\leq 950$	Début de réaction à $T \geq 200$ °C, Produit de réaction $\text{CrCl}_3$ .
$\text{Cl}_2$	700-1000	Formation de $\text{CrCl}_3$ et $\text{CrCl}_4$ .
$\text{Cl}_2$	$\leq 950$	Début de réaction à $T \geq 500$ °C, Produit de réaction $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .
$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	900	Formation de $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .
$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	627-927	Formation de $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , Pression maximale de $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ pour $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 4$ .
$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	627-1077	Formation de $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .
$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	900-1100	Formation de $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .

**Tableau III-4-4 : Résumé des travaux sur la chloruration de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$**

### III-4-. 3. chloruration de l'oxyde de magnésium :

La réactivité de MgO vis-à-vis de Cl<sub>2</sub> est négligeable à 640 °C en absence de carbone. L'ajout du carbone aboutit à la chloruration de MgO à 500°C provoquant un pic exothermique dans la courbe de l'ATD. Les taux de conversion de MgO en MgCl<sub>2</sub> sont élevés en début de réaction pour des rapports de C/MgO = 1 et 2. La suite de la réaction est caractérisée par des taux de réaction assez faibles convergeant vers 60 %. Donc la formation de MgCl<sub>2</sub> solide puisse être la cause du ralentissement de la suite de la réaction de carbochloruration de MgO par Cl<sub>2</sub>+C. L'équation R-III-4-24 décrit la réaction de MgO avec C+Cl.



La quantité de MgCl<sub>2</sub> formé à 970 °C, au cours de la chloruration de MgO par Cl<sub>2</sub> est très faible. Pendant le traitement de MgO par C+Cl<sub>2</sub>, pour des rapports C/MgO = 1, 2 et 3, respectivement. Ils observent des pics exothermiques à 530, 485 et 475 °C, donc le rôle du carbone s'exprime d'après la réaction R-III-4-25. Les énergies d'activation dans la gamme de températures d'environ 450 à 500 °C sont 182,4, 191,6 et 260 kJ/mol pour des rapports de C/MgO = 0,5, 1 et 2, respectivement.



L'action de Cl<sub>2</sub> sur MgO est décrite selon la réaction R-III-4-26. Cette réaction est rapide au début de la chloruration. Puis, le taux de réaction baisse avec le temps.



### III. 4. 4. Chloruration d'oxyde d'aluminium :

L'oxyde d'aluminium n'est pas réactif vis-à-vis du chlore jusqu'à 1000 °C. Par contre, la chloruration de ce solide en présence d'un agent réducteur, comme C ou CO<sub>2</sub> peut s'effectuer dès 300°C.

En concluent que les points suivants peuvent être retenus pour la chloruration des oxydes:

1. le produit final de la chloruration des oxydes de fer par Cl<sub>2</sub>, C+Cl<sub>2</sub>, CO+ Cl<sub>2</sub>, CO Cl<sub>2</sub> et CCl<sub>4</sub> est FeCl<sub>3</sub>.

2. la chloruration de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aboutit à la formation de chlorures ou d'oxychlorures de chrome, selon la pression d'oxygène dans le système,
3. l'oxyde de magnésium se chlorure en formant  $\text{MgCl}_2$ . Ce chlorure entoure les grains de  $\text{MgO}$  et par conséquent freine l'avancement de la chloruration de  $\text{MgO}$ ,
4. les oxydes de fer contenu dans la chromite peuvent être carbochlorurés aux basses températures. A des températures plus élevées, la carbochloruration conduit à la chloruration complète des constituants de la chromite.

### **Référence bibliographique :**

- [1] J. Astier, 1998. Élaboration du métal primaire. Techniques de l'ingénieur. M 7300.
- [2] American Iron and Steel Institute (AISI), 1995: Steel Processing Flow Lines (Washington, DC).
- [3] Ana-Maria Iosif 2018-Modélisation physico-chimique de la filière classique de production d'acier pour l'analyse de l'Inventaire du Cycle de Vie. PhD. INPL, Nancy
- [4] Patisson F., (1987). Modélisation physico-chimique et thermique de l'opération d'agglomération des minerais de fer. INPL, Nancy: 6-25.
- [5] J. Philbert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, 1997, "Métallurgie : du minerai au matériau", Edition Masson.
- [6] J. Astier, 1998. Nouveaux procédés d'aciérie-Procédé EOF. Techniques de l'ingénieur. M 7 672.
- [7] J. Astier, 2005 . Réduction directe Techniques de l'ingénieur. M 7580.
- [8] Gupta, C.K.and Mukherjee, T.K., (1990). Hydrometallurgy in Extraction Processes. CRC Press Inc, vol. 1.
- [9] Louis Chabert .L'industrie en savoie. <http://www.savoie-archives.fr/>
- [10] VÉRONIQUE DASSYLVA-RAYMOND, 2015. Analyse et modelisation du comportement des agrégats d'alumine dans le procédé hall-héroult. PhD. UNIVERSITÉ DU QUÉBEC.
- [11] Thiriart J., Guébels A. et Troch P., 1988. "Métallurgie du cuivre", Techniques de l'ingénieur, M-2240-1-11.
- [12] Demull T.J.,Womack R.A.1983. Heap leaching practice at Alligator Ridge, Proceeding of Au & Cu heap and dump leaching practice, SME, Utah.Oct.

- [13] Bisxas A.Ak, Davenport W.G. 1994, extractive metallurgy of copper. Therd edition. Pergamon.
- [14] VIGNES. J-L : » Zinc ». Société Chimique de France, 2016.
- [15] Ozoflot., 2012 Intensification du procédé de purification des fibres celluloses de récupération par flottation réactive à l’ozone, 2012, Journée ECOTECHNOLOGIE, Montpellier.
- [16] AYAD Ahmed Nour El Islam ,2011 «Étude et analyse des interférences électromagnétiques (CEM) dans les procédés a décharges électriques» Mémoire de magister de l’université Djilali Liabes de Sidi-Bel-Abbès .
- [17] DJEGHADER Yacine, 2010. « Étude de la propagation et caractéristiques des harmoniques stochastiques générées par un four à arc » these de doctorat de L’université Badji Mokhtar – Annaba.
- [18] Gianluca Postiglione, 2006. « Nouvelle alimentation pour les fours à arc à courant. Alternatif » THESE de doctorat de l’institut national polytechnique de Toulouse.
- [19] Alain Vignes.Hermes Metallurgie extractive. Volumes 1,2,3. publication Du minerai au materiau. A.Vignes. hermes. 2013.
- [20] G. Béranger, G. Henry G. Sanz, “Le livre de l’acier”. Techniques et documentations. Lavoisier.
- [21] Fabrication de l’alumine | [www.alteo-alumina.com](http://www.alteo-alumina.com)