

Identification de l'unité d'enseignement

Spécialité: Valorisation des Ressources Minérales

Semestre : 6

Titre : Pyro-hydrométallurgie

Responsable de l'unité (cours+TD): Dr. Z. SOUICI

Unité d'enseignement : Fondamentale

Crédits : 6

Coefficient : 3

Volume horaire hebdomadaire: 4.5 h

- **Deux cours 2x 1.5h**
- **Travaux dirigés 1.5h**

Description de l'unité d'enseignement

Connaissances préalables recommandées

Procédés minéralurgiques (S5), Physique (S1), Thermodynamique (S2)

Objectifs de l'enseignement

Les cours visent à donner une introduction au domaine de la métallurgie extractive qui consiste à l'étude des procédés qui permettent la transformation de minerais ou de concentrés jusqu'à l'obtention des substances métalliques pures. Les cours présentent les différents procédés actuellement utilisés dans le monde, mais avec un accent sur le smeltage des concentrés, le raffinage de l'or et les procédés électrométallurgiques.

Contenu de l'unité d'enseignement

- ✓ Généralités et prétraitements
- ✓ Hydrométallurgie
- ✓ Pyrométallurgie
- ✓ Applications

Références bibliographiques) :

- Métallurgie générale. J. Benard. Masson 1984
- Introduction to thermodynamics of materials. R. Gaskell. Taylor and Francis 1995
- René MICHEL Métallurgie de l'or Techniques de l'Ingénieur, M 2 384
- Élaboration et recyclage des métaux Techniques de l'Ingénieur, M 7 040 2005
- Jacques ASTIER Réduction directe Techniques de l'Ingénieur M 7 580v2
- Murry, Guy ; Métallurgie, Métaux, Alliages ; propriétés 2010

Pour vos questions voici mon email

Contact: pyro.hydrometallurgie@yahoo.com

Cours1+2:Rappels sur les minerais et leurs traitements

But: La pyroméallurgie et l'hydroméallurgie sont deux techniques de métallurgie extractive, la métallurgie qui consiste à transformer un minerai brut en un élément métallique.

Définition d'un minerai: est une roche contenant des minéraux utiles en proportion suffisamment intéressante pour justifier l'exploitation, et nécessitant une transformation pour être utilisés par l'industrie.

La plupart des minerais métallifères sont :

- des oxydes (bauxite)
- des sulfures (galène, sphalérite)
- des carbonates (malachite, sidérite)
- des silicates (garniériste).

Pourquoi un traitement spécifique?

Seuls quelques très rares métaux (or, argent, cuivre, ...) peuvent être extraits dans la nature à l'état natif sans traitements particuliers. Cela explique leur utilisation très ancienne par l'humanité dès le néolithique. Le cuivre, par exemple, n'existe plus à l'état natif, comme dans l'antiquité mais sous forme de sels contenant 30 à 90 % de cuivre, mélangés à d'autres métaux. Les métaux se trouvent donc combinés à des minerais (à l'état de cations) et mélangés à des rochers stériles. Ils ont formés au fil du temps des oxydes (Fe_3O_4 , Al_2O_3), des carbonates (CaCO_3 , PbCO_3), des silicates (de fer, d'aluminium, de calcium) et des sulfures (FeS_2 , ZnS , NiS , ...).

Pour récupérer le métal pur, il faut réaliser une opération de réduction du minerai qui peut se faire de trois manières :

- Par **voie chimique** (on parle alors de **pyroméallurgie**)
- Par **voie électrochimique** (l'**hydroméallurgie**)
- Par **électrolyse** de sels fondus (appelée communément **d'électrolyse**)

L'objectif principal de l'extraction est d'avoir un maximum de minéral de valeur d'une grande pureté avec un minimum de coûts. Pour se faire il faut commencer par une étape cruciale c'est le prétraitement.

Le prétraitement

Cette opération consiste à conditionner le métal à extraire et l'enrichir en éliminant une grande part possible de gangue qui y présente avant de récupérer la substance utile. Divers types de traitement peuvent être effectués :

1 Séparation physique

Elle consiste en premier lieu à une préparation mécanique qui se déroule généralement dans l'usine et au cours de laquelle les blocs de minerai sont brisés jusqu'à l'obtention d'un mélange constitué de la gangue et des particules formées de minéraux utiles.

La préparation mécanique commence par un concassage souvent par voie sèche en utilisant des appareils appelés concasseurs qui ont pour but de réduire la roche à partir des gros morceaux (minerai tout venant) jusqu'à environ 10 mm. Cette tâche s'effectue en deux ou trois stades qui sont le concassage primaire, secondaire et tertiaire. Divers concasseurs existent: concasseur à mâchoire, giratoire, conique...etc).

A la suite du concassage, on effectue un broyage qui se fait par voie humide (sur une pulpe) et sèche et qui a pour but de réduire encore la dimension des particules avec une certaine efficacité en les alimentant dans un cylindre creux en rotation. Les broyeurs peuvent réduire le matériau jusqu'à une dimension de 0,03 mm. Pour se faire, il existe plusieurs genres de broyeurs à titre d'exemple: broyeur à barres, à boulets, à galets, autogène primaire et semi-autogène...etc.

A la fin de la préparation mécanique, on effectue un classement par dimension du minerai. Ceci se fait soit par tamisage (ou criblage) soit par classification.

- Le tamisage se fait par tamis qui sont constitués de surface rigide comportant des trous par où passent les particules de diamètre inférieur à la dimension de coupure, ces dernières sont nommées **produit passant**. Les autres particules qui ne passent pas par les trous sont nommées **produit retenu** ou **refus**. L'appareil le plus populaire de nos jours est le tamis vibrant.
- La classification permet d'atteindre à peu près les mêmes buts que le tamisage mais le principe est complètement différent. Le principe de la classification est basé sur la différence de la vitesse de sédimentation des particules grosses et petites. Les principaux classificateurs sont: les classificateurs mécaniques soit à râteliers soit à vis ou bien les hydro cyclones

En deuxième lieu, on procède généralement en la concentration du minerai dont laquelle nous séparons le concentré du rejet. Cette étape utilise plusieurs méthodes qui dépendent de la nature de la substance, elles sont physiques, physicochimique et chimique.

- **Méthode gravimétrique**

C'est l'une des plus anciennes méthodes physiques et la plus utilisée jusqu'à nos jours puisqu'il s'agit d'une simple méthode avec un coût de fonctionnement moindre et une capacité élevée surtout pour les particules grosses. Elle est appliquée dans le cas où le minerai soit de teneur élevée et les principaux minerais visés sont ceux de charbon, de fer, d'étain, de titane, de chrome, de barytine, de mica et de l'or.

Le principe de cette méthode peut être décrit comme suit:

Deux particules de masses volumiques différentes et avec le même volume qui tombent toutes les deux dans un fluide, celle qui a une masse volumique supérieure possède une vitesse de chute plus grande que celle qui a une masse volumique inférieure. C'est ainsi que le minéral possédant en général une masse volumique supérieure à $2,7 \text{ g/cm}^3$ est récupéré au concentré tandis que la gangue avec une masse volumique peu élevée se dirige vers le rejet.

- **Méthode magnétique**

Le principe de cette méthode est fondée sur le fait que le champ d'un aimant permet de séparer les matériaux ferromagnétiques (Fe) ou ferrimagnétiques, des matériaux paramagnétiques (FeCO_3 ...).

Il est à noter qu'un matériau ferromagnétique possède une aimantation naturelle présente en absence de champ magnétique extérieur.

Dans un matériau ferrimagnétique, les directions des moments magnétiques sont parallèles et les sens des moments magnétiques voisins sont opposés ce qui devrait mener à un magnétisme global nul.

Le paramagnétisme quant à lui désigne en magnétisme le comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ d'excitation. Un matériau paramagnétique possède donc une susceptibilité magnétique de valeur positive (contrairement aux matériaux diamagnétiques), en général assez faible.

- **Méthode électrostatique**

La théorie de cette méthode est fondée sur la différence de conductivité électrique des minéraux de telle sorte qu'une particule chargée électriquement si elle est au voisinage d'une électrode positive et d'une électrode négative, elle sera attirée par celle qui est de signe contraire et repoussée par celle de même signe.

- **La flottation**

Elle est fondée sur la différence de mouillabilité des minéraux (différence de tension superficielle), est très largement employée. La tension superficielle des solides par rapport à l'eau est modifiée par des agents mouillants, collecteurs... ajoutés à l'eau.

Le principe de la flottation des minerais est le suivant : les particules solides sont mises en suspension par agitation dans de l'eau après qu'un broyage en humide, plus ou moins poussé, ait libéré de la gangue l'espèce minérale valorisable. Ce mélange solide-eau (ou pulpe) est conditionné avec un réactif chimique appelé collecteur, dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface du minéral à flotter, afin de lui conférer une affinité plus grande pour la phase gazeuse que pour la phase liquide.

On obtient une action sélective du collecteur en faisant appel à des modificateurs, les déprimants et les activants, qui modifient son affinité pour certaines surfaces minérales. Il s'agit alors du procédé de flottation différentielle, permettant par exemple la séparation des sulfures, des oxydes, des silicates, des sels.

La pulpe ainsi conditionnée est introduite dans des réacteurs munis d'agitateurs aérés (cellules de flottation) ou d'injecteurs d'air (colonne de flottation) ou d'électrodes (électroflottation) générant des bulles d'air et les dispersant. Les particules rendues hydrophobes se fixent à la surface des bulles qui constituent un vecteur de transport grâce à leur mouvement ascensionnel vers la surface libre de la pulpe. On obtient ainsi une mousse surnageante chargée en solides, appelée écume. La taille des bulles (et en cela l'aire interfaciale liquide-air) et la durée de vie de la mousse sont modulées par l'addition d'un moussant. Le liquide entraîné est drainé par gravité à l'intérieur même de la mousse, laquelle est recueillie par débordement.

2 Le grillage

C'est un terme métallurgique signifiant chauffer à haute température des minerais métalliques au contact de l'air, de façon à les oxyder soit pour rendre plus friable, soit pour dégager, par volatilisation des matières étrangères.

Le grillage 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 (SO₂) qui sera transformé en acide sulfurique employé, par la suite, comme agent de lixiviation ;



— de réduire certains oxydes (MnO₂ en MnO) ;

— de décomposer certains sels (FeAsS).

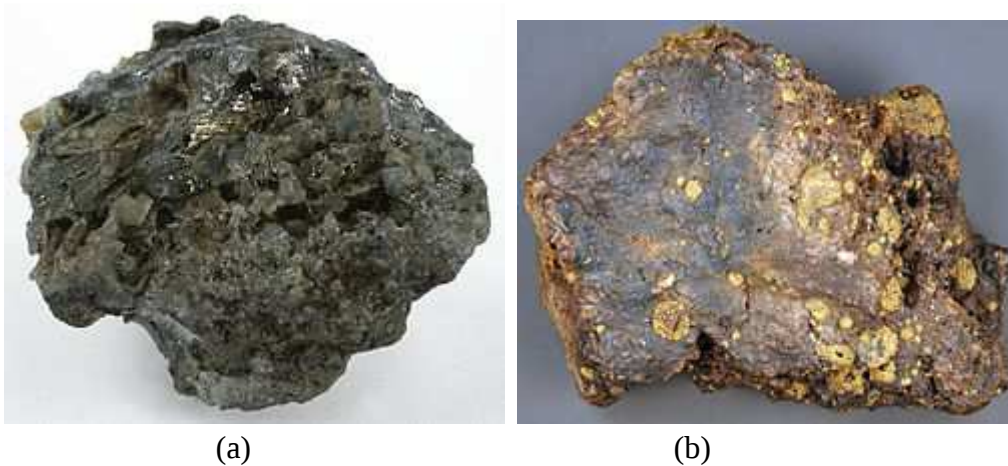


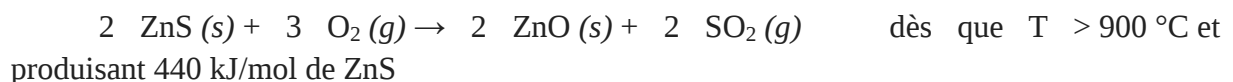
Figure: (a) minerai cru (b) minerai grillé

On distingue plusieurs types de grillages:

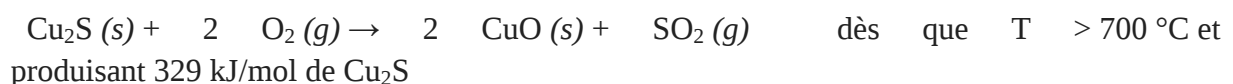
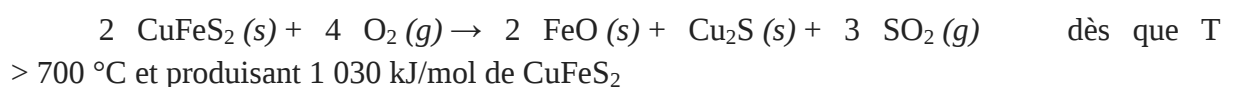
-Grillage à mort:

Il correspond au retrait de tous les composés susceptibles de réagir avec l'air chaud, pour aboutir à des états d'oxydations maximaux. Un cas typique est le retrait du soufre dans la métallurgie extractive du zinc ou du cuivre :

- Désulfuration de la blende (ZnS) :



- Désulfuration de la chalcopirite (CuFeS₂) :



-Grillage partiel:

Typiquement, le grillage partiel correspond au retrait de la totalité d'un composant indésirable, comme l'arsenic ou l'antimoine, sans en retirer tout le soufre qui sera utile aux réactions suivantes.

- Le grillage de la tennantite se fait entre 500 °C et 550 °C, avec un air contenant entre 3 et 5 % d'oxygène. C'est une réaction exothermique qui permet le retrait de l'arsenic, évacué sous la forme d'anhydride arsénieux gazeux (As_2O_3). Il peut ainsi s'envisager de manière plus ou moins partielle :

Si on ajoute du soufre (élément réducteur), seul l'arsenic est ôté (émission de As_2O_3) :

$$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}(\text{s}) + 11 \text{S}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 12 \text{CuFeS}_2(\text{s}) + 2 \text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$$

Sans ajout de soufre, le grillage de la chalcoppyrite (CuFeS_2) est inévitable... mais partiel :

$$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}(\text{s}) + 5,75 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6,5 \text{CuFeS}_2(\text{s}) + 5,5 \text{FeO}(\text{s}) + 2,75 \text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 2 \text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$$

En poussant plus loin l'oxydation, on désulfure partiellement (émission de SO_2) :

$$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}(\text{s}) + 12 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{CuFeS}_2(\text{s}) + 8 \text{FeO}(\text{s}) + 4 \text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 2 \text{As}_2\text{O}_3(\text{g}) + 5 \text{SO}_2(\text{g})$$

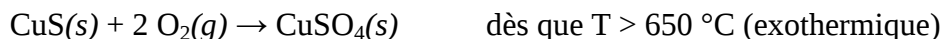
On peut aller plus loin en grillant toute la chalcoppyrite pour faire de la chalcocite (Cu_2S), et continuer en grillant la chalcocite en oxyde de cuivre(II) (CuO).

Et en montant la température, l'oxyde de fer(II) (FeO) peut subir un grillage suroxydant jusqu'à devenir du tétraoxyde de fer(III) (Fe_2O_3), opération sans intérêt dans le cadre de l'extraction du cuivre.

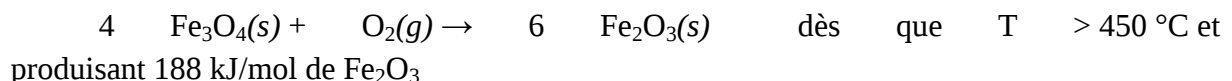
-Grillage suroxydant ou réducteur:

La particularité du grillage suroxydant est qu'il n'est pas destiné à évacuer des éléments sous forme gazeuse. L'oxyde final est plus lourd que l'oxyde de départ.

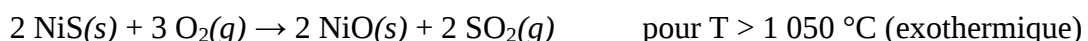
- Sulfatation du monosulfure de cuivre (ou de cobalt) :



- Transformation de la magnétite en hématite, plus réductible au haut fourneau :

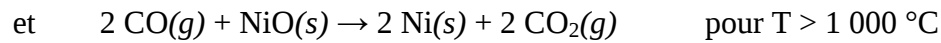
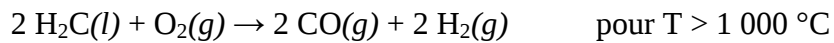


- Grillage d'une matte de nickel :



Dans certains cas, on qualifie de « grillage réducteur », la chauffe de produits métallurgiques intermédiaires dans une ambiance réductrice. Qualifier de grillage une réaction de réduction peut sembler abusif mais, les éléments indésirables sont évacués à l'état gazeux, faute de terme dédié, l'emploi du mot dans ce contexte est admis.

- Grillage du NiO (lui-même issu du grillage oxydant du NiS, voir plus haut) en nickel métal, dans une atmosphère réductrice obtenue par combustion partielle de kérosène(H_2C) :



3 Lavage

Une opération de lavage à l'eau du solide à traiter et permet de lessiver les sels solubles tels que (NaCl , KCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 , $\text{K}_2\text{SO}_4\dots$).

Ces derniers peuvent, en effet, se concentrer dans la solution de lixiviation recyclée et perturber la lixiviation ou l'élaboration du métal en modifiant entre autre la viscosité de la solution. Cette technique est souvent nécessaire dans le cas de traitement de déchets métalliques.

TD1: Métallurgie thermique

La thermodynamique joue un rôle important dans les opérations d'élaboration; elle permet de les prévoir et de les comprendre.

Rappel des données thermodynamiques

Une réaction chimique met en jeu une certaine énergie. La grandeur thermodynamique la plus importante est l'enthalpie libre de *Gibbs* G or:

$$G = H - TS$$

H : est l'enthalpie $H = U + PV$

S : l'entropie $S = \int dQ/T$ $S = 0$ à $0K$

Critère de spontanéité et d'équilibre à pression et température constantes

La seconde loi s'exprime donc sous la forme

$$dG = H - TdS \leq 0$$

Quand le processus est **réversible**

$$dG = 0$$

Quand le processus est **irréversible** :

$$dG < 0$$

Pour décider si un processus isotherme et isobare sera spontané on a besoin de calculer la variation ΔG du système seulement.

$$dG < 0$$

Processus spontané

$$dG = 0$$

Processus réversible (quasi-équilibre)

$$dG > 0$$

Processus impossible (le processus inverse est spontané)

Enthalpie libre de formation

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \Delta_f S^0, T = \text{cste}$$

Exemple 1 : Enthalpie libre de formation d'un composant.

Déterminez l'énergie de Gibbs de formation de l'anhydrite (CaSO_4)

Pour calculer l'énergie Gibbs de formation de l'anhydrite, CaSO_4 , on peut utiliser les données des tables à $T = 25^\circ\text{C}$:

$$\Delta_f H^0(\text{CaSO}_4) = 143,411 \text{ kJ mol}^{-1}; S^0(\text{CaSO}_4) = 106,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S^0(\text{Ca}) = 41,42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; S^0(\text{S}) = 31,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; S^0(\text{O}_2) = 205,138 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(\text{CaSO}_4) = 143,411 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta_f S^0(\text{CaSO}_4) = ?$$

$$\Delta_f S^0 = S^0(\text{CaSO}_4) - S^0(\text{Ca}) - S^0(\text{S}) - 2S^0(\text{O}_2)$$

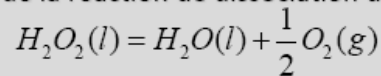
$$\Delta_f S^0 = -376,796 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \Delta_f S^0 = [143,411 - 298 \times (-376,796)] \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^0 = 1321,77 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Exemple 2

En utilisant la définition de variable d'état et à l'aide des tableaux des grandeurs standards, calculez le $\Delta_r G^0$ de la réaction de dissociation du peroxyde d'hydrogène :



En appliquant la définition de variable d'état

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum G_{f,298}^0(\text{produits}) - \sum G_{f,298}^0(\text{réactifs})$$

$$G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}_2) = -237,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -237,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

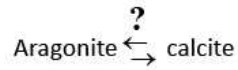
$$G_{f,298}^0(\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = (-237,4 + 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-120,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = -116,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

EXEMPLE 3

Calculer $\Delta_r G^0$ aux conditions standards de la réaction à $T = 25^\circ\text{C}$ de transformation aragonite en calcite. Quel des formes cristallines est stable à ces conditions?
 $\Delta_r H^0 = 370 \text{ J}$; $\Delta_r S^0 = 3,7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$



$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$



$$\Delta_r G^0 = 370 - 298 \times 3,7 = -733 \text{ J mol}^{-1} < 0$$

La forme de carbonate de calcium, de formule CaCO_3 , stable en conditions ambiantes est la **calcite**.

Exercice

A partir du tableau ci-dessous calculer en l'énergie de Gibbs en fonction de la température des différentes espèces du carbone (CO_2/CO , CO/C et CO_2/C)

Composé	ΔH^0 à 298K (kJ/mol)	S_0 à 298K (kJ/k·mol)
C(s)	/	0,06
O₂(g)	/	0,205
CO(g)	-110	0,200
CO₂(g)	-390	0,210