

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

Mines & Métallurgie

PROJET DE FIN D'ETUDES

المكتبة
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHEQUE

S U J E T

ESSAI DE REDUCTION DIRECTE
DES MINERAIS DE CUIVRE OXYDÉ

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

Mr. C. MAZANEK

Said GUEMAR

Mr. C. MAZANEK

PROMOTION :

JUIN 1985

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم و البحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT Mines & Métallurgie

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

S U J E T

ESSAI DE REDUCTION DIRECTE
DES MINÉRAIS DE CUIVRE OXYDÉ

Proposé par :

Étudié par :

Dirigé par :

Mr. C. MAZANEK

Said GUEMAR

Mr. C. MAZANEK

PROMOTION :

JUIN 1985

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma vive connaissance à mon promoteur
M^r C. MAZANEK et à tous les professeurs de L'Ecole Nationale
Polytechnique pour leur contribution à ma formation .

Je remercie également toutes les personnes qui nous ont
aidés pour l'élaboration de cette étude .

S . G U E M A R

INTRODUCTION

Depuis des millénaires, le cuivre est connu et utilisé par l'industrie humaine suivant de peu l'or et l'argent. Il a été employé, plus ou moins allié, sur une assez grande échelle dans l'antiquité romaine (clous de navires, objets divers) et toutes les civilisations ont utilisé le cuivre ou ses alliages au cours de leur évolution. Une des raisons évidentes de cet emploi précoce est l'existence de cuivre natif, à l'état presque pur; la facilité d'extraction du métal, grâce à sa faible chaleur d'oxydation, a également contribué à son développement métallurgique.

Enfin par ses propriétés, le cuivre est voisin des métaux précieux spécialement par son excellente tenue aux agents corrosifs naturels.

Dès la découverte des propriétés des courants électriques et ses développements industriels qui en résultent, le cuivre trouve sa véritable vocation moderne: celle de conducteur. Par voie indirecte, ses propriétés conductrices de la chaleur lui ouvrent à peu près en même temps un autre de ses emplois spécifiques: celui du matériau d'échangeur thermique.

Actuellement, un certain nombre d'alliages à traitement thermique apportent des possibilités industrielles qu'on ne peut obtenir qu'avec eux, notamment par des compromis toujours difficiles entre la conductibilité électrique ou thermique d'une part, et la résistance mécanique d'autre part.

De même, les meilleurs compromis connus entre la conductibilité thermique et la tenue à la corrosion aqueuse sont satisfaits par l'emploi de formules spéciales d'alliages cuivreux.

Le cuivre est considéré comme métal stratégique; il joue un rôle important. Les innombrables appareillages annexes accompagnant de plus en plus obligatoirement les développements d'équipements, domestiques et industriels, comportent de nombreux circuits électriques. On peut dire que la main-d'oeuvre mécanique s'alimente de cuivre.

Les procédés d'extraction du cuivre sont combinés en vue d'obtenir un produit de la pureté voulue et sous forme voulue en dépendant le minimum d'énergie et de matières. Il faut tenir compte de tout l'ensemble du procédé pour faire le choix d'une opération; ainsi un compartiment peut absorber une part importante des dépenses totales et celles-ci au demeurant représentant un minimum. On sépare la gangue stérile du minerai dans le premier stade possible, après une dépense minimale d'énergie sous forme de concassage. A la mine, l'exploitation est limitée par la nécessité d'extraire

le maximum compatible avec l'obtention d'une matière dont la teneur en métal ne soit pas inférieure à un minimum fixé. Les plans de broyage et de concentration sont établis en vue de séparer la matière très riche ou très pauvre, telle qu'elle se présente dans son état le plus grossier. Il faut broyer le minerai en particules très fines afin de dégager le minéral de la gangue, dans la mesure où on le peut économiquement à ce stade. Une concentration mécanique, par gravité ou par flottation intervient ensuite pour préparer des composés du métal, plus ou moins purs, sous forme de produits séparés. Les degrés réels de concentration et de pureté dépendent de la facilité relative avec laquelle les éléments ou composés indésirables s'éliminent par les moyens énoncés ci-dessus ou par d'autres opérations telles que la fusion. Comme le prix de l'énergie monte vite avec la température à laquelle on l'utilise, on purifie le plus possible à des températures normales et on réduit au minimum la quantité de matières soumises aux traitements à haute température.

Après leur concentration, il convient de réduire chimiquement les composés afin d'éliminer les éléments combinés avec le métal.

CHAPITRE I

MINERAIS DE CUIVRE OXYDES

1-1 Généralités:

On appelle minerais, les roches extraites du sol pour préparer certains métaux.

La valeur d'un minerai dépend:

- du cours du métal;
- de la teneur en métal. La teneur minimum varie d'un métal à l'autre, elle est de 1% pour le cuivre; elle dépend de la valeur du métal.
- de la nature de la gangue et en particulier de la présence d'éléments utiles ou nuisibles.
- du perfectionnement et de la simplicité du traitement métallurgique.

Pratiquement, pour connaître la valeur d'un minerai, on procède à une analyse chimique pour déterminer la teneur en métal et la nature de la gangue, puis un essai métallurgique pour établir le rendement de l'opération.

1-2 Principaux types de minerais de cuivre oxydés:

Ces minerais constituent le plus souvent les étapes supérieures de gîtes qui, en profondeur, sont entièrement sulfurés.

Lorsque l'altération subie par les couches supérieures a été intense, le gîte peut être entièrement oxydé avec une gangue siliceuse presque dépourvue de minéraux basiques. La minéralisation est alors principalement de la malachite (vert) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (57,4%Cu), d'azurite (bleu) $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (57,3%Cu), de cuprite Cu_2O (88,8%Cu) et d'autres minéraux de moindre importance.

1-3 Teneurs des minerais exploités:

Si l'on exclut quelques régions privilégiées, où l'on exploite encore à grande échelle des minerais titrant de 4 à 5%Cu, et quelques cas particuliers constitués le plus souvent de petits gisements, la plupart des minerais actuellement exploités ont des teneurs variant de 0,3 à 1 %Cu.

1-4 Métaux associés:

Notons encore que le cuivre ne se présente pas toujours seul dans ses minerais et concentrés, bien au contraire.

Des métaux précieux l'accompagnent très fréquemment et ajoutent ainsi un intérêt économique appréciable aux opérations minières et métallurgiques. Ils ne peuvent être extraits avec le cuivre que par fusion.

CHAPITRE : II

METHODE D'ELABORATION DEJA APPLIQUEE ■

Généralites:

La lixiviation directe à l'acide des minerais oxydés devient alors un procédé logique. Elle combine l'attaque par l'acide sulfurique pour dissoudre le cuivre et l'électrolyse pour précipiter celui-ci à l'état métallique très pur.

2-1 Hydrométallurgie:

La lixiviation sulfurique s'applique aux minerais pauvres oxydés. Elle a trouvé des applications particulièrement heureuses sur des concentrés oxydés, ou se sont rencontrées trois conditions très favorables:

- l'absence des métaux précieux dont l'extraction est très aisée en pyrométallurgie, alors qu'ils seraient totalement perdus au cours de la lixiviation;
- la disposition d'énergie électrique à bas prix, permettant de réaliser l'extraction par électrolyse;
- enfin, une usine par voie humide pollue moins que les procédés par voie sèche.

La figure(1) donne un aperçu général des principales étapes du traitement.

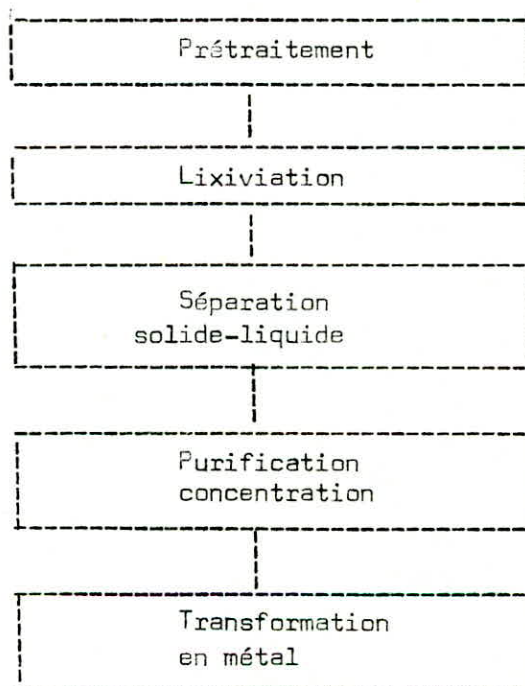


Fig:1-Principales étapes de l'hydrométallurgie de cuivre

2-2 Opérations préparatoires:

2-2-1 physiques:celles-ci se résument parfois en un simple concassage ou un broyage pour amener le minerai à une dimension convenable en vue d'être lixivié en tas.Plus généralement,on procède cependant à une concentration par flottation ou à une séparation par gravité.

2-2-2 chimiques:fréquemment,l'opération préparatoire est un grillage nécessaire pour rendre le métal soluble dans la solution.

2-3 Principes de lixiviation utilisés:

2-3-1 réactions chimiques:les décompositions en milieu aqueux sont de plusieurs types:

-dissolution d'un sel dans l'eau:



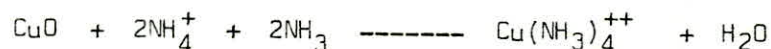
Des minerais naturels qui peuvent être lixiviés de cette manière n'apparaissent que dans les régions désertiques.Un grillage sulfatant conduit également à des solides lixiviables à l'eau.

-dissolution acide:



Des gisements importants de minerai de ce type existent dans plusieurs pays,ils sont lixiviés par l'acide sulfurique.

-dissolution avec formation d'ions complexes:



La formation d'ions complexes accroît la solubilité de sels peu solubles.

2-3-2 facteurs thermodynamiques:étant donné l'intervention du milieu aqueux dans les réactions,l'électrochimie joue un rôle important dans ces dernières.La plupart de celles-ci peuvent s'écrire de façon à mettre en évidence l'influence du pH de la solution,du potentiel d'oxydo-réduction et des activités des substances réactives sur les possibilités d'existence de ces réactions.

2-3-3 facteurs cinétiques:l'explication du mécanisme d'une réaction de lixiviation est d'une importance tant pratique que théorique.On peut avoir affaire à une cinétique physique ou à une cinétique chimique.

A titre d'exemple,nous citerons la lixiviation de la malachite, qui est le minéral sans doute le plus important dans l'économie des procédés

hydrométallurgiques. La malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) est dissoute sans difficulté dans des solutions diluées d'acide sulfurique. Les solutions de lixiviation sont riches en cuivre et conviennent particulièrement bien comme alimentation d'une section d'électrolyse.

Les résultats de l'étude cinétique de la lixiviation des concentrés de malachite peuvent être résumés comme suit:

- la cinétique de lixiviation n'est pas contrôlée par la réaction chimique, mais par la diffusion des réactants;
- aucun modèle de cinétique physique ne rend compte correctement des résultats expérimentaux;
- c'est la diffusion à travers une couche poreuse inerte qui contrôle la vitesse;
- le seul terme pouvant rendre compte des écarts expérimentaux est le rayon initial des particules solides;
- le taux d'agitation de la pulpe n'a guère d'influence sur la cinétique de la lixiviation.

2-4 Lixiviation sulfurique:

Les considérations de thermodynamique permettent de dresser le tableau résumé, donnant les réactions principales de lixiviation de minerais de cuivre par des solutions diluées d'acides sulfurique avec ou sans sulfate ferrique (tableau:1)

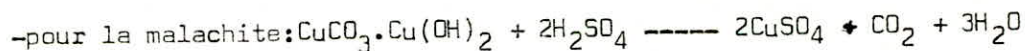
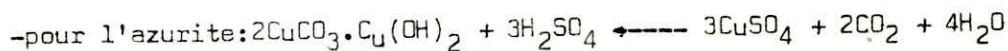
Dissolution de l'oxyde cuivrique : $\text{CuO} + 2\text{H}^+ \text{-----} \text{Cu}^{++} + \text{H}_2\text{O}$

Dissolution de l'oxyde cuivreux
avec dismutation : $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \text{-----} \text{Cu}^{++} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$

Dissolution du cuivre métallique
avec le fer ferrique : $\text{Cu} + 2\text{Fe}^{+++} \text{-----} \text{Cu}^{++} + 2\text{Fe}^{++}$

Tableau:1-Principales réactions de lixiviation des minerais de cuivre par des solutions diluées d'acide sulfurique avec ou sans sulfate ferrique.

C'est ainsi que, pour les oxydes les plus répandus, dans la pratique industrielle, on aura les réactions suivantes:



-pour la cuprite, la moitié seulement du cuivre se dissout suivant:



le cuivre précipité demande un oxydant, soit l'oxygène de l'air ou mieux le sulfate ferrique, pour entrer en solution $\text{Cu} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4$

2-5 Aspects physiques de la lixiviation:

Mise en solution des minerais ou de concentrés: Deux grandes méthodes sont utilisées pour la lixiviation qui demande la mise en contact de la solution dissolvante avec le solide: la percolation, et l'agitation du mélange solution-minerais.

2-5-1 Percolation ou lixiviation directe du minerai sans broyage: la percolation est utilisée pour des minerais trop pauvres pour supporter les frais de traitement conventionnel et surtout le broyage et la séparation liquide-solide avec lavage des pulpes épuisés.

Les facteurs conditionnant une bonne lixiviation en tas sont:

- une gangue consommant peu d'acide;
- une faible teneur en cuivre des solutions, qui favorise la diffusion de la solution riche se trouvant dans les interstices entre les particules et permet d'utiliser une solution d'acidité libre faible.

2-5-2 Lixiviation avec agitation: la méthode de lixiviation qui conduit à la meilleure extraction est la lixiviation avec agitation. Elle s'impose dès que l'on a affaire à des minerais plus riches qui justifient un broyage fin, à des concentrés de flottation d'oxydes de cuivre.

La vitesse de dissolution est rapide (2 à 5h) comparée aux lixiviations par percolation (cycles de plusieurs jours, mois ou même années). La courte durée de la dissolution est due à la finesse des particules solides (90% ont un diamètre inférieur à 75 μm) et au renouvellement rapide de la solution au contact des grains à dissoudre grâce à l'agitation.

La lixiviation se déroule en continu dans 4 à 6 cuves en série de (80 à 100 m^3) agitées mécaniquement et par air. Les minerais oxydés sont très solubles, avec un rendement en cuivre dissous à 95 %.

Une condition importante à réaliser est la teneur résiduelle en acide libre (20g/litre H_2SO_4 libre). Celle-ci peut être contrôlée automatiquement par conductimétrie à induction. La granulométrie doit également être telle que les grains du minéral ont été libérés par le broyage. S'il y a eu flottation au préalable, cette condition est déjà réalisée pour assurer une bonne concentration.

2-6 Séparation solide-liquide (résidu et solution de lixiviation):

Il importe de récupérer avec le minimum de perte le cuivre qui a été mis en solution au cours de la lixiviation.

Dans le cas de la lixiviation par percolation, il s'agit seulement de laver méthodiquement la charge par des eaux de lavage de plus en plus diluées et finalement par de l'eau claire. Le tas reste en place; s'il s'agit de stalles, le déchargement se fait par des engins classiques excavateur à godets ou pelle mécanique.

Dans le cas de la lixiviation avec agitation, on se trouve en présence de pulpes (boues) contenant la gangue stérile (qui est à rejeter) accompagnée d'une solution plus ou moins riche en métaux valorisables dont le cuivre. La séparation de ces produits s'effectue en plusieurs stades qui comprennent des décanteurs suivis ou non de filtres.

Le premier stade consiste à réduire le plus possible le volume de la solution primaire entraîné par les résidus. On le fait assez fréquemment précéder d'une séparation de la fraction grossière ou sableuse des solides (au delà de 100 μm par exemple) par des classificateurs à rateaux ou par des hydrocyclones, la fraction des fines étant envoyée au décanteur primaire.

La pulpe primaire épaissie sera lavée, avant d'être rejetée, soit au décanteur laveur soit par filtration. Pour obtenir un meilleur rendement de lavage, on multiplie le nombre de décanteur laveur.

2-7 Purifications des solutions:

La solution de cuivre demande en général à être purifiée avant la récupération du métal bien qu'on puisse l'obtenir avec une pureté acceptable par électrolyse de solution contenant diverses impuretés. Il en résulte que la récupération du cuivre par électro-extraction constitue en elle-même une purification.

Il y a principalement trois procédés de purification:

2-7-1 précipitation par élévation du pH: la solubilité des hydroxydes et par suite leur pH de précipitation varient largement d'un métal à l'autre.

L'élimination, tout ou moins partielle, du fer se fait avant l'électrolyse en neutralisant la solution à pH 3,0 à 3,1, ce qui provoque l'hydrolyse des sels ferriques et la précipitation de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$ ou d'un sel hydrosulfate $(FeSO_4)_n(OH)_y$. On utilise comme neutralisant du lait de chaux

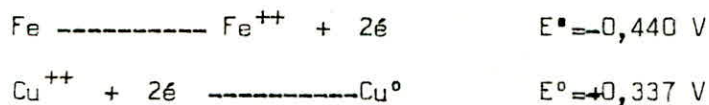
2-7-2 précipitation par addition d'un réactif, gazeux ou autre, pour précipiter un chlorure: le chlore provenant du chlorure de certains minerais est gênant parce qu'il risque de se dégager à l'anode en plomb passivé généralement; il y a alors destruction du film de passivation et réduction de la durée de vie des anodes ainsi que contamination du bain par le plomb. Il peut ainsi se former un film non conducteur de chlorure cuivreux sur les cathodes. Ces inconvénients peuvent être évités en traitant la solution avec du cuivre métallique en poudre qui précipite le chlore sous forme de $CuCl$.

2-7-3 extraction liquide-liquide: au cours des dernières années, la technique d'extraction par les solvants organiques a été appliquée aux solutions cuivreuses avec des résultats remarquables. L'extraction liquide-liquide pour le cuivre s'opère par mise en contact en continu de la solution mère impure et peu concentrée avec le solvant organique et son diluant dans un agitateur-mélangeur; la phase aqueuse et la phase organique sont ensuite séparées dans des décanteurs. La phase organique est ensuite régénérée par une solution d'acide sulfurique d'environ 100g/l dans laquelle le cuivre est restitué sous forme suffisamment concentrée pour subir une électrolyse.

2-8 Récupération du cuivre mis en solution:

Le procédé d'extraction du cuivre des solutions dépend de la richesse de la solution qui le contient.

2-8-1 précipitation du cuivre par cémentation: le procédé le plus simple qui est appliqué aux solutions diluées de sulfate de cuivre (1 à 2g/litre) consiste en la cémentation par le fer métallique. Elle résulte de deux réactions d'oxydo-réduction



Le fer agit comme réducteur pour le cuivre. Il se forme une véritable pile en court-circuit sur le fer (0,78V). La réaction se déroule plus rapidement lorsque le cuivre est enlevé mécaniquement de la surface du fer. On effectue en général une certaine agitation.

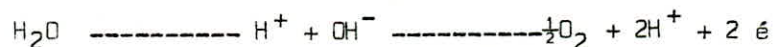
2-8-2 électrolyse du cuivre. électro-extraction: pour le traitement des solutions plus concentrées en sulfate de cuivre, le procédé le plus utilisé pour la récupération du métal est l'électrolyse. L'électrodéposition du cuivre comporte comme étape finale la précipitation du métal aux dépens de la solution ionique.

L'électro-extraction constitue la dernière étape du traitement hydro-métallurgique du cuivre.

L'électrolyse du cuivre est facile étant donné sa position dans la série des potentiels normaux. La solution peut être franchement acide, ce qui améliore sa conductivité sans qu'il y ait danger de dégagement d'hydrogène.

***Electrodes:

-anode: en électro-extraction, l'anode est du type insoluble. En milieu sulfate, elle est du plomb dur passivé à 6 % d'antimoine et parfois 0,5 % d'argent; elle ne contamine en général que légèrement l'électrolyte et sa durée de vie est assez longue. Elle donne lieu à un dégagement d'oxygène qui relève le potentiel oxydo-réducteur de la solution et provoque l'agitation de celle-ci. Le dégagement d'oxygène conduit à la régénération de l'acide sulfurique qui était combiné au métal déposé. Il ne reste comme consommation d'acide par le minerai que celle provoquée par la gangue.

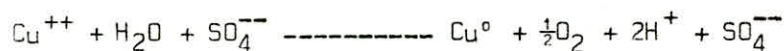


-cathode: le dépôt de cuivre à la cathode se fait suivant la réaction:



qui appauvrit la solution en cuivre.

La réaction globale est donc:



CHAPITRE : III

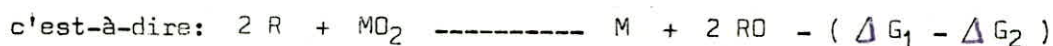
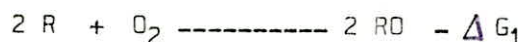
ASPECT THEORIQUE DE LA POSSIBILITE
DE REDUCTION DIRECTE

3-1 Bases thermodynamiques de l'extraction des métaux:

Il existe un moyen très pratique pour représenter quantitativement la stabilité relative de certains composés:il s'agit des courbes exprimant le changement d'énergie libre en fonction de la température pour chaque réaction.L'énergie libre est toujours négative pour une réaction qui dégage de la chaleur:les produits de la réaction ont nécessairement une énergie libre moins grande que celle des réactifs,puisque'ils ont cédé de l'énergie.

La figure(2)présente de telles courbes pour les oxydes d'un certain nombre d'éléments,de la position des courbes par rapport à l'oxygène et entre elles,on déduit que tous ces oxydes sont très stables mais le deviennent moins à haute température,à l'exception de l'oxyde de carbone.(c'est d'ailleurs pour cette raison que le carbone est à la base de l'extraction de tant de métaux).

Quantitativement,pour savoir si un élément R est capable de réduire un oxyde MO₂(à la température T),il suffit de retrancher les énergies libres.



si $\Delta G_1 > \Delta G_2$ (en valeur absolue)la réduction est possible.

3-2 Réduction du composé:

L'extraction du métal au stade final est un traitement de réduction. Comme il arrive que cette réduction soit le premier traitement endothermique auquel le concentré est soumis,il convient de bien insister sur l'avantage qu'on a à opérer à la température la plus basse possible et à employer l'agent réducteur le plus économique.Le tableau:2 donne la stabilité relative à 25°C d'une serie de composés métalliques et,d'après la position d'un élément déterminé,il est possible d'établir quel est le meilleur pour la réduction,sur le plan des besoins d'énergie simplement.

Les éléments qui forment les composés les plus stables sont en tête du tableau.

La chaleur d'oxydation du cuivre est faible;il en résulte que de nombreux corps seront réducteurs pour l'oxyde de cuivre.

métalloïdes : Si , P , B , (S) .

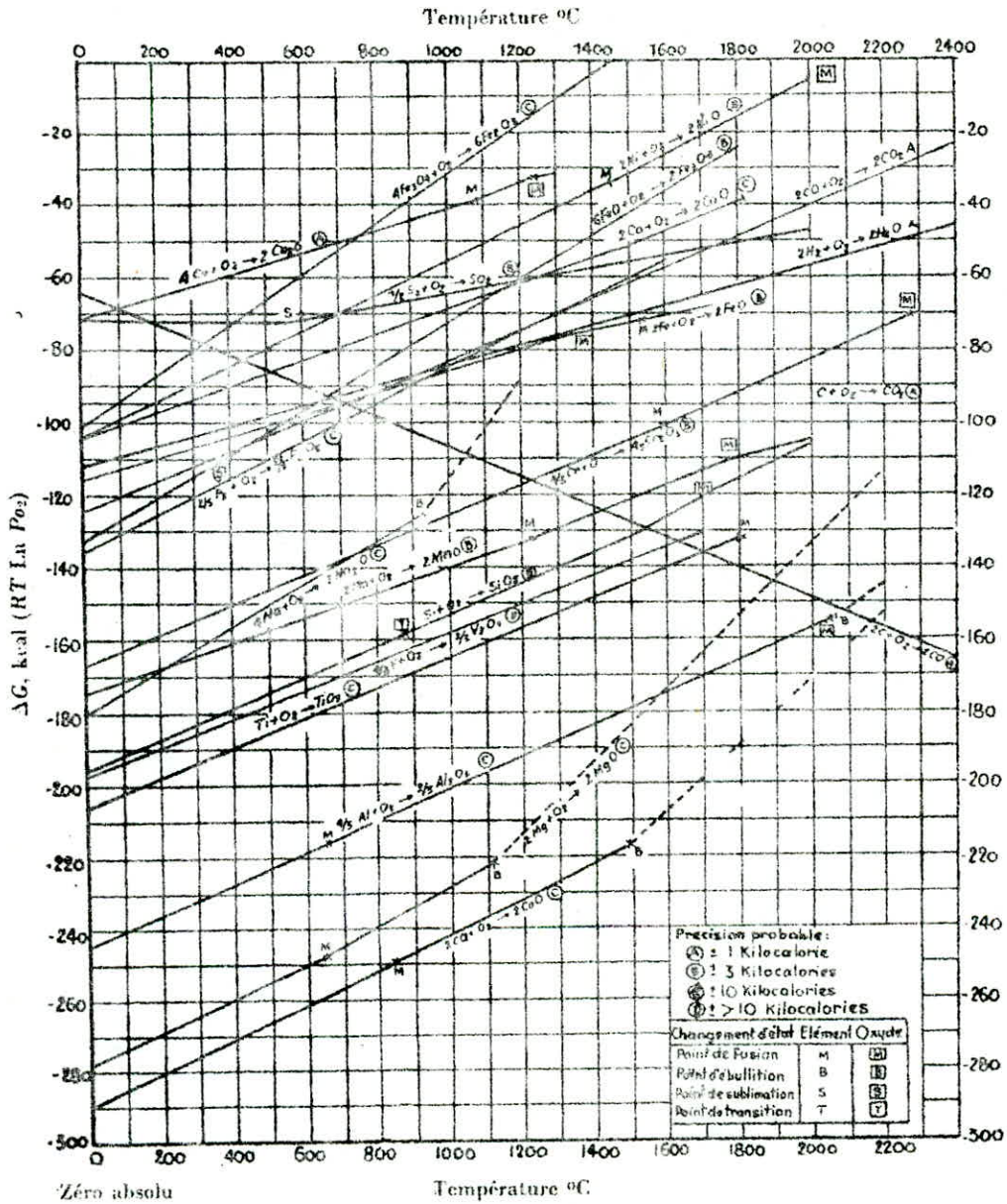


Fig:2- Variation d'énergie libre de formation des oxydes en fonction de la température.

(D'après F.D. Richardson et J.H.E. Jeffes)

Calcium
Thorium
Magnésium
Beryllium
Lithium
Zirconium
Aluminium
Bore
Titane
Vanadium
Silicium
Sodium
Manganèse
Chrome
Zinc
Etain
Molybdène
Tungstène
Fer
Cadmium
Hydrogène
Arsenic
Nickel
Cobalt
Antimoine
Carbone (CO_2)
Plomb
Bismuth
Cuivre
Mercure
Argent
Or

Tableau:2 -Stabilité relative à 25°C d'une serie de composés
métalliques (oxydes)

métaux : alcalins, Mg, Ca, Al, Ni, Zn, Zr, Ti, etc...

CO est également réducteur, mais il est insoluble dans le métal fondu.

Tous les réducteurs précédents affectent la conductibilité électrique, le cuivre de haute conductibilité ne pourra donc être réduit que par l'hydrogène et CO, et il doit être coulé sous atmosphère de CO et d'azote pour éviter toute nouvelle pollution par O₂.

3-3 Choix du réducteur:

A une température donnée, un oxyde MxOy ne peut être réduit que par un élément dont ΔG° correspondant est le plus grand en valeur absolue que celui de M; il y a pour un oxyde donné un certain nombre de réducteurs possibles et ce nombre et d'autant plus grand que le ΔG° de l'oxyde MxOy est plus petite en valeur absolue. Une réaction doit se produire à une vitesse aussi grande que possible, pour réduire les investissements, et dans les conditions d'exploitations les plus économiques:

3-3-1 cinétique des réactions: les réactions gaz-solide sont infiniment plus rapide que les réactions solide-solide, voire liquide-solide, où les échanges ne peuvent se faire qu'à travers une interface par un mécanisme de diffusion toujours lent. L'industrie préférera les réducteurs gazeux.

3-3-2 économie du procédé: le réducteur doit être bon marché et opérer à température basse. Toute solution industrielle sera un compromis entre les exigences de la cinétique et de l'économie.

En conséquence, les opérations industrielles se feront:

- par des réducteurs gazeux,
- à des températures moyennes ou peu élevées si la réduction l'exige,
- par des réducteurs bon marché.

3-4 Réduction par l'oxyde de carbone (CO):

L'oxyde de carbone est un excellent réducteur qui partage avec l'hydrogène l'avantage de donner un produit de réduction gazeux facile à éliminer. L'oxyde de carbone est meilleur réducteur que l'hydrogène à basse température (Fig:3). L'oxyde de carbone est peu coûteux, mais il présente un danger: il peut provoquer l'apparition d'un carbure métallique (c'est pourquoi qu'on fait la combustion hors four pour éliminer l'effet nocif du carbone (carbure)).

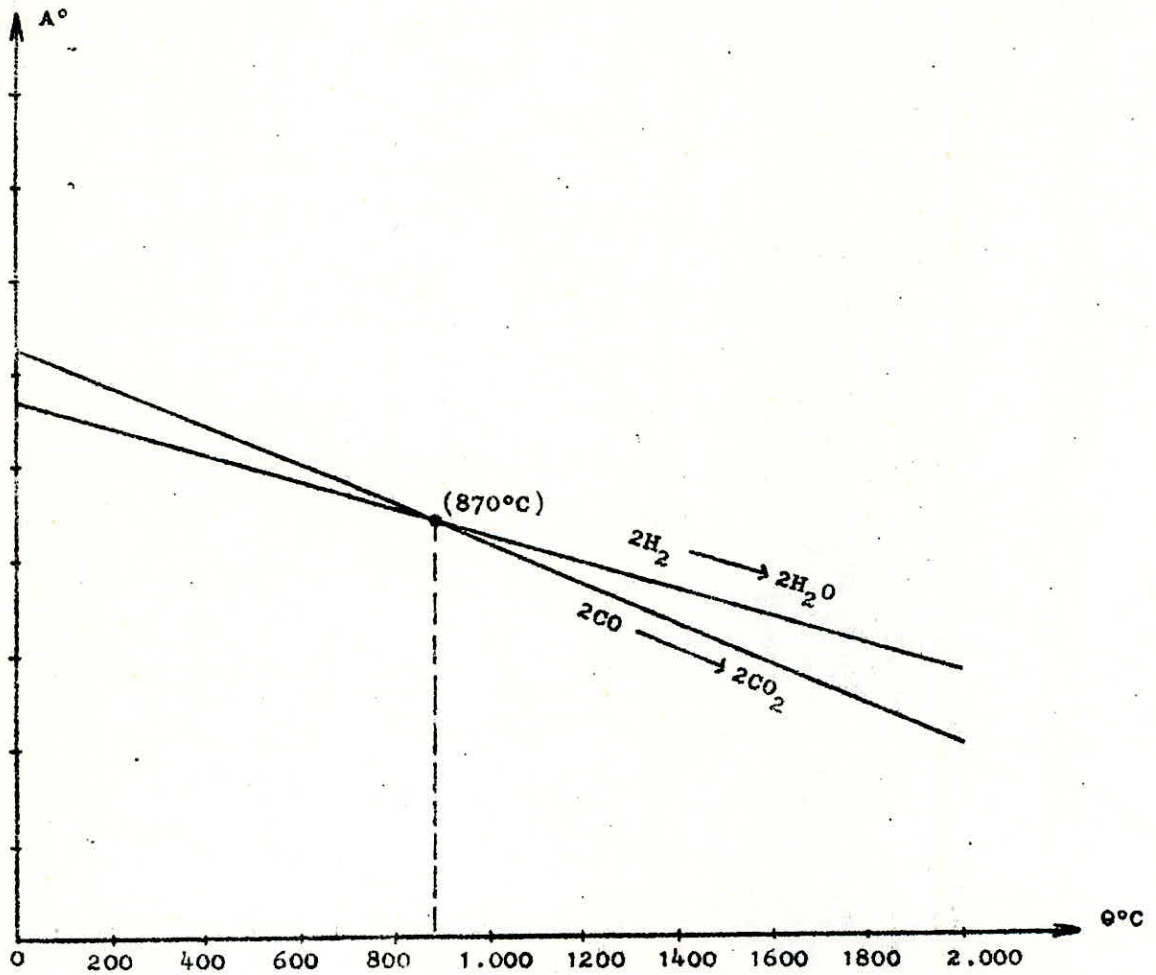


Fig: 3

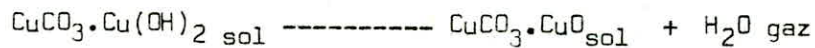
Courbes d'affinité de l'oxygène pour l'hydrogène et l'oxyde de carbone.

3-5 Réduction par l'hydrogène:

L'hydrogène est un excellent réducteur à haute température, il est supérieur à l'oxyde de carbone (Fig:3), le danger de formation des hydrures n'est pas fréquent. Comme la vapeur d'eau s'évacue facilement, il n'y a pas pollution du métal. Par contre, l'hydrogène a le très gros désavantage d'être beaucoup plus coûteux que l'oxyde de carbone. La réduction par l'hydrogène présente de très fortes analogies avec la réduction par l'oxyde de carbone. L'hydrogène sera réservé à la réduction d'oxydes métalliques de haute valeur quand il y a danger de carburation de métal ou d'oxydes que CO ne peut réduire.

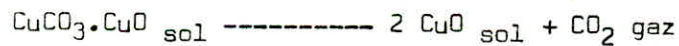
3-6 Les transformations de la charge avant la réduction:

La charge, après son enfournement, et avant la réduction subit des transformations avec l'élévation de la température:



Cette réaction donne signe du départ de la vapeur d'eau liée au minerai, ce départ a lieu à des températures basses vers 400°C.

Avec l'élévation de la température, la charge subit une autre transformation, celle de la dissociation des carbonates. Le départ du dioxyde de carbone a lieu à des températures moyennes vers 800°C.



3-7 Données thermodynamiques:

3-7-1 chaleur spécifique: Tableau:3

| élément | C _p (cal / mole.°K) C _p = a + bT + cT ² + dT ⁻² | | | | intervalle de température de 298°K---- | déviatiion moyenne % |
|--------------------------|--|-------------------|-------------------|--------------------|--|----------------------------|
| | a | b.10 ³ | c.10 ⁶ | d.10 ⁻⁵ | | |
| C graphite (s) | 4,10 | 1,02 | --- | -2,10 | 2300 | 2,5 |
| Cu (s) | 5,41 | 1,50 | --- | --- | 1357 | 0,5 |
| H ₂ (g) | 6,85 | 0,28 | -0,22 | --- | 2500 | 1,5 |
| O ₂ (g) | 8,643 | 0,202 | --- | -1,030 | 1500 | 0,1 |
| CO (g) | 6,79 | 0,98 | --- | -0,11 | 2500 | 1 |
| CO ₂ (g) | 10,55 | 2,16 | --- | -2,04 | 2500 | 1,5 |
| CuO (s) | 9,27 | 4,80 | --- | --- | 1250 | 1 |
| Cu ₂ O (s) | 14,90 | 5,70 | --- | --- | 1200 | 1 |
| H ₂ O (g) | 7,20 | 2,70 | --- | --- | 2000 | 1 |

3-7-2 enthalpie et entropie: Tableau:4

| élément | ΔH_f° | S° |
|-----------------------|--------------------|----------------|
| | Kcal / mole | cal / deg.mole |
| à 298°K | | |
| C graphite (s) | 0,000 | 1,361 |
| Cu (s) | 0,000 | 7,96 |
| H ₂ (g) | 0,000 | 31,211 |
| O ₂ (g) | 0,000 | 49,003 |
| CO (g) | -26,416 | 47,301 |
| CO ₂ (g) | -94,052 | 51,061 |
| CuO (s) | -37,1 | 10,2 |
| Cu ₂ O (s) | -39,84 | 22,436 |
| H ₂ O (g) | -57,798 | 45,106 |

CHAPITRE : IV

REDUCTION DIRECTE PAR L'OXYDE DE
CARBONE

4-1 Oxyde de carbone combustible:

On peut dire d'une manière générale que gazéifier un combustible solide c'est l'oxyder pour produire un gaz combustible.

L'agent oxydant de la gazéification peut être l'oxygène élémentaire; introduit sous forme d'air dans la production classique du gaz pauvre ou gaz à l'air, sous forme d'oxygène plus ou moins pur dans de nombreux procédés. D'une manière très générale on fait agir sur le combustible un mélange gazeux ou médium oxydant contenant, en proportion très variables, de l'oxygène, ainsi que d'autres constituants, comme l'azote, qui ne participent pas aux réactions.

En définissant la gazéification comme une oxydation, c'est l'aspect chimique fondamental de l'opération que l'on considère. Une gazéification idéale serait celle dans laquelle tout le carbone du combustible passerait à l'état d'oxyde de carbone. Il n'en est jamais ainsi dans la réalité. Une proportion plus ou moins grande du carbone passe à l'état de CO_2 .

La gazéification des combustibles solides embrasse des techniques nombreuses et très différentes les unes des autres. Ce domaine qui nous paraît aujourd'hui si étendu et varié est cependant d'acquisition récente. Il y a une trentaine d'années, on connaissait à peu près exclusivement le gaz à l'air et le gaz à l'eau, que l'on produisait surtout, dans la plupart des pays, à partir du coke. Lorsque de nouvelles techniques apparurent, qui transformaient des charbons ou lignites en gaz par oxydation, on inventa la (gazéification intégrale). Le terme s'appliquait surtout à l'origine aux gazogènes à deux cuves superposées, dans laquelle le charbon est successivement carbonisé, puis gazéifié. On en vint peu à peu à classer dans la gazéification intégrale tous les nouveaux procédés de gazéification des charbons et lignites. Mais comme certains de ces procédés sont également applicables au coke, et qu'inversement les gazogènes classiques à coke peuvent traiter certains charbons, le domaine de la gazéification intégrale échappait à toute délimitation.

4-2 Cinétique de réactions entre carbone et oxygène élémentaire:

Pendant fort longtemps on a considéré comme simple l'action chimique de l'oxygène sur le carbone. Cette action, croyait-on, donnait naissance à du gaz carbonique ou à l'oxyde de carbone selon la proportion d'air de combustion.

Pour expliquer l'action de l'oxygène sur le lit de combustion, on

imagine la théorie des deux zones, selon laquelle l'air arrivant sur le carbone donne d'abord la réaction:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -94052 \text{ cal / mole.}$$

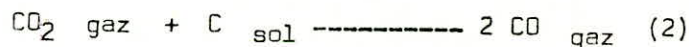
$$\Delta H_T^{\circ} = -93074 - 2,193 T + 0,469 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,09 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 0,697 \text{ cal / deg.mole}$$

$$\Delta S_T^{\circ} = 13,52 - 2,193 \ln T + 0,938 \cdot 10^{-3} T - 0,545 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -93074 - 15,713 T - 0,469 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,545 \cdot 10^5 T^{-2} + 2,193 T \ln T$$

Si la couche de combustion cesse lorsque tout l'oxygène est consommé, la combustion est complète. Si la couche se prolonge, le CO_2 formé est réduit en CO selon la réaction de boudouard:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 41220 \text{ cal / mole}$$

$$\Delta H_T^{\circ} = 42908 - 1,07 T - 0,61 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,92 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 42,18 \text{ cal / deg.mole}$$

$$\Delta S_T^{\circ} = 50,85 - 1,07 \ln T - 1,22 \cdot 10^{-3} T - 1,96 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta G_T^{\circ} = 42908 - 51,92 T + 0,61 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,96 \cdot 10^5 T^{-1} + 1,07 T \ln T$$

La vitesse des réactions croit très vite avec la température. De même les proportions de CO et CO_2 varient en fonction de la température (Fig:4).

La courbe d'affinité de la réaction de formation de CO_2 varie très peu avec la température, la courbe d'affinité de la réaction de boudouard est sensiblement parallèle à celle de la réaction de formation de l'oxyde de carbone.

Au dessous de $700^{\circ}C$ la formation de CO est impossible. Ceci n'est vrai qu'à la pression atmosphérique $P(CO)=1$ (Fig:5).

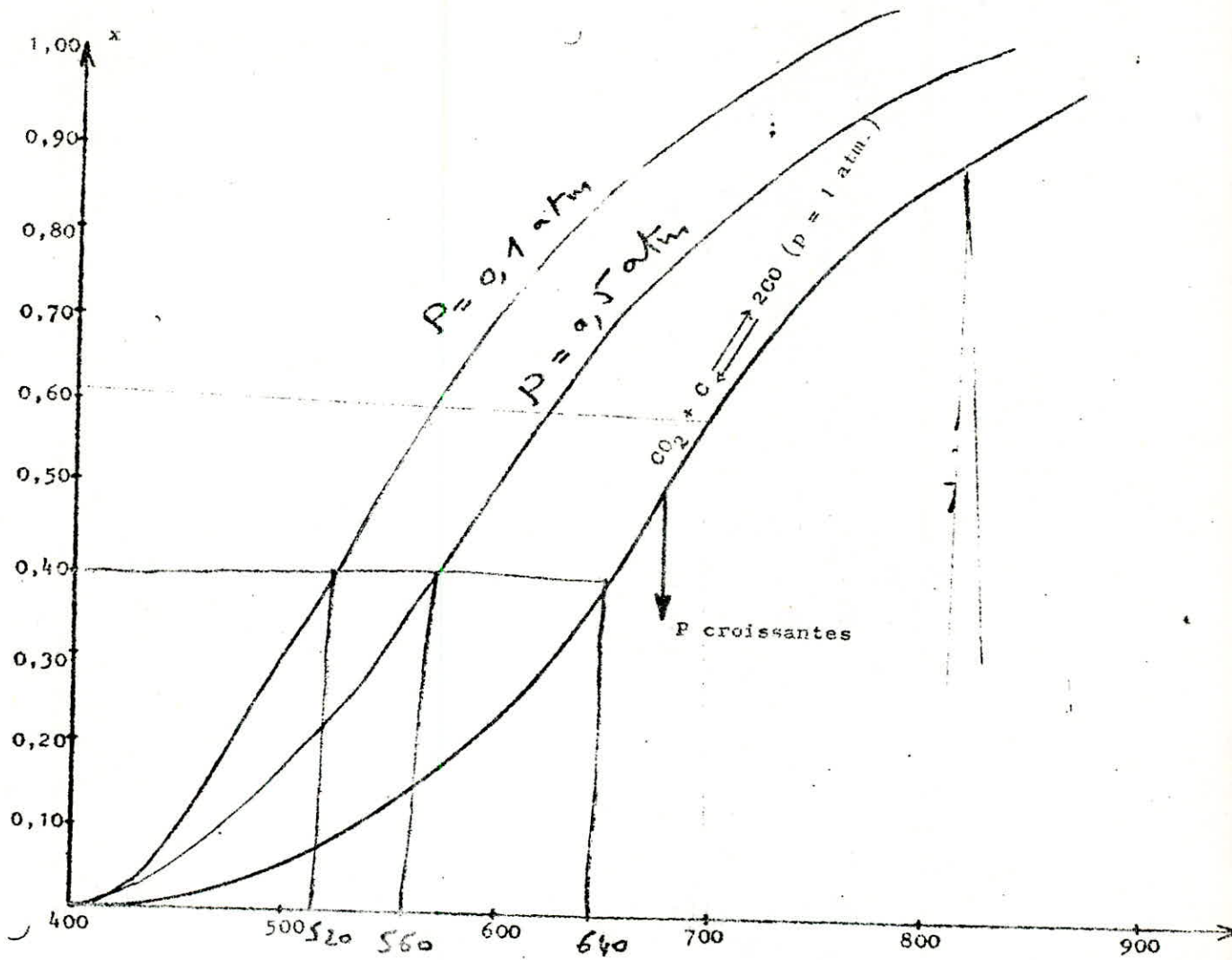


Figure 4

Courbe de variations du rapport de composition $x = \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2 + \text{CO}}$ en fonction de la température dans le cas de la réaction de Boudouard effectuée sous une pression d'une atmosphère.

La flèche indique le sens du déplacement de la courbe lorsque l'on fait croître la pression totale.

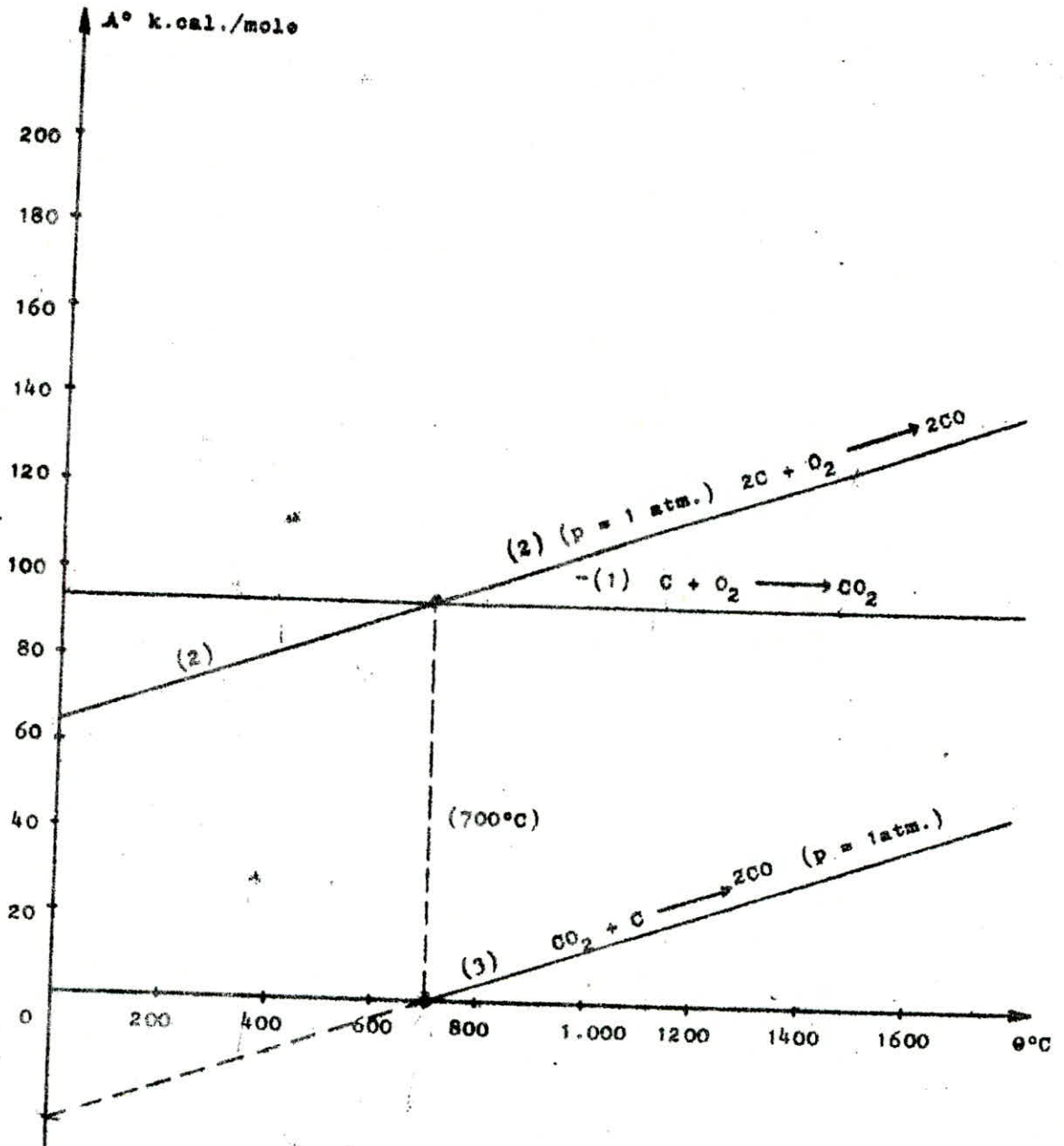


Figure 15

Construction de la courbe d'affinité de la réaction de Boudouard (3) à partir des courbes d'affinité du carbone pour l'oxygène avec formation de CO₂ (1) et de CO (2). Ces courbes ne sont valables que pour une pression d'une atmosphère (pression standard).

4-3 Bases thermodynamiques de réduction:



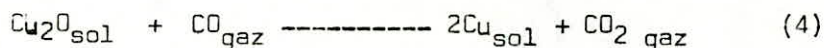
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -33276 \text{ cal / mole}$$

$$\Delta H_T^{\circ} = -33839 + 0,12 T - 1,36 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,93 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 5,796 \text{ cal / deg.mole}$$

$$\Delta S_T^{\circ} = 4,836 + 0,12 \ln T - 2,72 \cdot 10^{-3} T + 0,965 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -33839 - 4,716 T + 1,36 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,965 \cdot 10^5 T^{-1} - 0,12 T \ln T$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -27796 \text{ cal / mole}$$

$$\Delta H_T^{\circ} = -28281 - 0,32 T - 0,76 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,93 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = -2,756 \text{ cal / deg.mole}$$

$$\Delta S_T^{\circ} = -1,566 - 0,32 \ln T - 1,52 \cdot 10^{-3} T + 0,965 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -28281 + 1,246 T + 0,76 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,965 \cdot 10^5 T^{-1} + 0,32 T \ln T$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -30536 \text{ cal / mole}$$

$$\Delta H_T^{\circ} = -31059 - 0,1 T - 1,06 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,93 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 1,52 \text{ cal / deg.mole}$$

$$\Delta S_T^{\circ} = 1,63 - 0,1 \ln T - 2,12 \cdot 10^{-3} T + 0,965 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -31059 - 1,73 T + 1,06 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,965 \cdot 10^5 T^{-1} + 0,1 T \ln T$$

L'oxyde de cuivre est réduit en cuivre à toutes températures par une simple trace d'oxyde de carbone. Dans la représentation utilisée sa courbe de réduction est confondue avec l'axe des températures (Fig:6)

$$\left\{ \frac{(\text{CO})}{(\text{CO}) + (\text{CO}_2)} = 0 \right\}$$

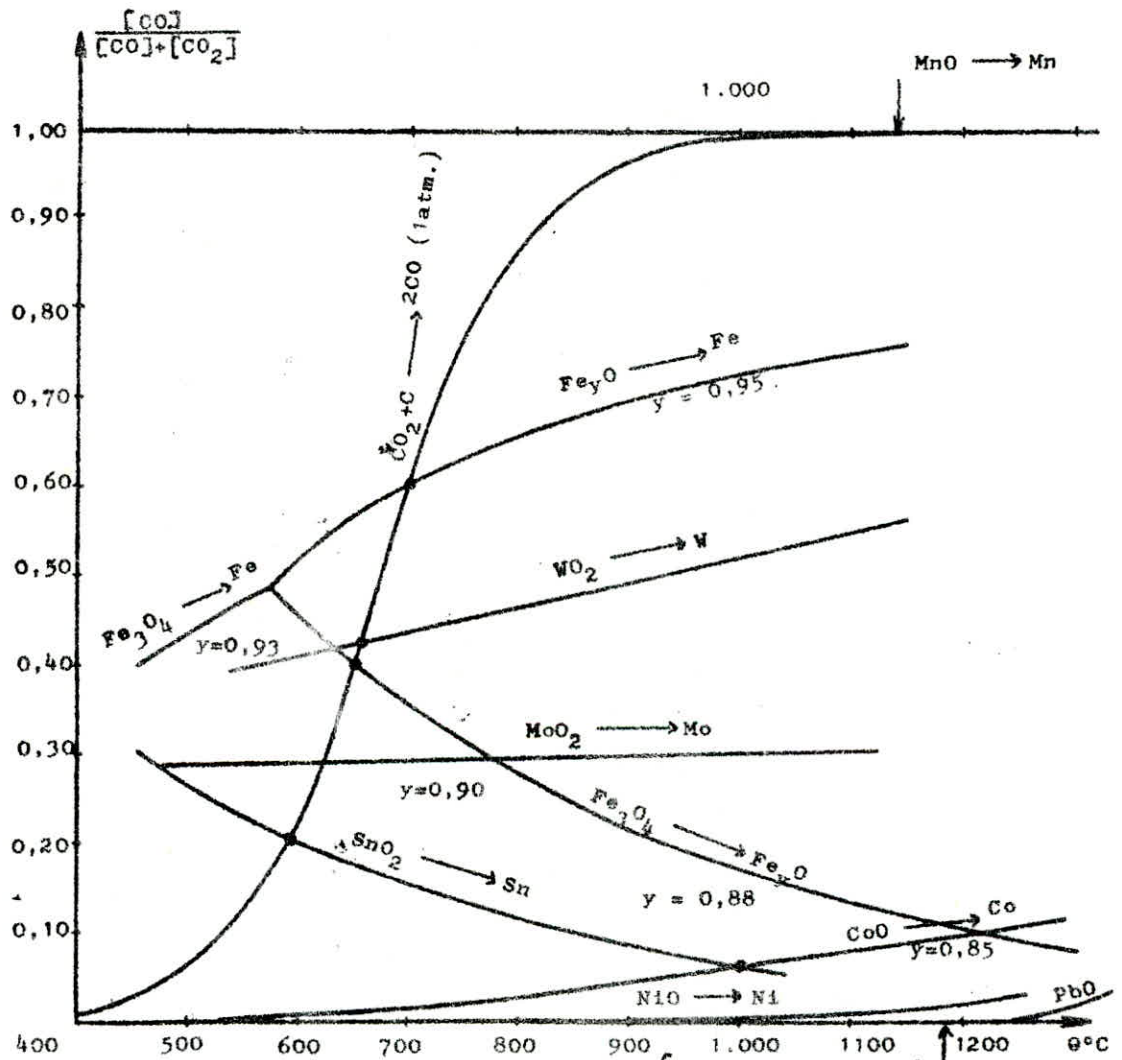
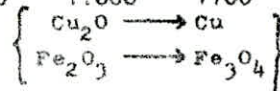


Fig:6



Courbes d'équilibre d'oxydoréduction de différents oxydes métalliques par l'oxyde de carbone.

CHAPITRE : V

REDUCTION DIRECTE PAR L'HYDROGENE

5-1 Hydrogène combustible:

La menace de pénurie énergétique mondiale est à l'origine du regain d'intérêt que l'on porte actuellement à l'hydrogène. Cet élément qui est l'un des constituants primordiaux de l'univers apparaît comme l'équivalent chimique de l'électricité. Caractérisé par son cycle écologique de très courte durée, écologiquement acceptable puisqu'il est direct et non polluant, il pourrait jouer un rôle exceptionnel dans le domaine énergétique au cours du siècle prochain.

Actuellement l'hydrogène tient une place très importante dans le développement industriel: 400 milliards de mètres cubes d'hydrogène sont consommés chaque année dans le monde, servant à la fabrication de l'ammoniac, du méthane, dans les raffineries pétrolières, en métallurgie, etc...

Mais c'est en tant que vecteur et support d'énergie que l'hydrogène peut apporter dans les années à venir une solution nouvelle aux problèmes mondiaux.

5-2 Production de l'hydrogène:

De nombreux procédés existent à l'heure actuelle et la majeure partie de l'hydrogène utilisé est tirée de combustibles fossiles:

- de charbon;
- de l'oxydation des produits pétroliers.

Les plus grosses unités de production d'hydrogène à partir des combustibles classiques actuellement en fonctionnement fournissent environ 2000t/j et l'on pourra probablement réaliser des unités d'environ 10 000t/j vers 1990.

A côté de ces procédés traditionnels, les recherches s'orientent actuellement vers:

- et -l'électrolyse de l'eau;
- la dissociation thermo-chimique de l'eau.

5-3 Transport et stockage:

Le transport de l'hydrogène sous forme gazeuse ne pose pas de problème particulier. Ce produit se comporte à peu de chose près comme le gaz naturel, il peut être acheminé dans les gazoducs et sous la même pression que le gaz naturel, en général 70bar.

Compte tenu de la légèreté de l'hydrogène, les fuites sont plus probables que pour le gaz naturel et les pompes utilisées doivent être deux fois plus puissantes que celles assurant la circulation du gaz dans les gazoducs.

On estime de ce fait que le prix du transport de l'hydrogène sera, à énergie égale, supérieur d'environ 50 % à celui du gaz, et qu'il sera cinq fois inférieur au coût du transport d'électricité par des câbles aériens.

Un phénomène de fragilisation des canalisations en acier se produit lorsque l'hydrogène est très pur, cette difficulté peut être résolue soit par le choix des alliages, soit en créant une inhibition par l'introduction d'impuretés dans l'hydrogène.

5-4 Utilisation et pénétration de l'hydrogène dans le monde:

Le rôle de l'hydrogène dans l'industrie continuera à se développer d'une façon extrêmement importante: fabrication de l'ammoniac, action réductrice en métallurgie, etc... On estime une consommation de 40 à 100 milliards de mètres cubes d'hydrogène dont l'industrie chimique et la métallurgie seront les grands bénéficiaires.

5-5 Bases thermodynamiques de réduction:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -23438 \text{ cal / mole}$$

$$\Delta H_T^{\circ} = -22394 - 3,29 T - 0,74 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,073 \cdot 10^{-6} T^3$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 15,931 \text{ cal / deg.mole}$$

$$\Delta S_T^{\circ} = 35,106 - 3,29 \ln T - 1,48 \cdot 10^{-3} T + 0,11 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -22394 - 38,396 T + 0,74 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,037 \cdot 10^{-6} T^3 + 3,29 T \ln T$$



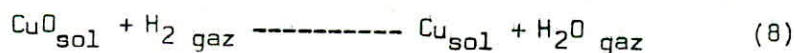
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -17958 \text{ cal / mole}$$

$$\Delta H_T^{\circ} = -16836 - 3,73 T - 0,14 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,073 \cdot 10^{-6} T^3$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 7,379 \text{ cal / deg.mole}$$

$$\Delta S_T^{\circ} = 28,7 - 3,73 \ln T - 0,28 \cdot 10^{-3} T + 0,11 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -16836 - 32,43 T + 0,14 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,037 \cdot 10^{-6} T^3 + 3,73 T \ln T$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -20698 \text{ cal / mole}$$

$$\Delta H_T^{\circ} = -19615 - 3,51 T - 0,44 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,073 \cdot 10^{-6} T^3$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 11,655 \text{ cal / deg.mole}$$

$$\Delta S_T^{\circ} = 31,9 - 3,51 \ln T - 0,88 \cdot 10^{-3} T + 0,11 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -19615 - 35,41 T + 0,44 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,037 \cdot 10^{-6} T^3 + 3,51 T \ln T$$

L'oxyde de cuivre est réduit en cuivre par l'hydrogène à toutes températures.

CHAPITRE : VI

RAFFINAGE

6-1 Introduction:

Pratiquement, tout le cuivre en provenance de la réduction doit être soumis au raffinage électrolytique en raison des exigences du marché sur le plan de la qualité.

Le point de départ du raffinage électrolytique est l'anode soluble en cuivre, sous forme de plaques de 13 à 50 mm d'épaisseur et d'un peu moins de 1 m² de surface, qui doivent pouvoir être suspendues en grande série, à intervalles étroits et réguliers, dans les cuves d'électrolyse.

6-2 Action de l'oxygène:

L'oxygène oxyde le cuivre et il est dissous dans le cuivre fondu, sous forme de Cu₂O, formant avec le cuivre un eutectique fondant à 1065°C et contenant 0,39 % d'oxygène, soit environ 3,6 % de Cu₂O.

Le diagramme d'état Cu-O₂ est représenté sur la figure:7, il montre que la solubilité dans l'état solide est faible:

0,07 % Cu₂O à 1065°C solide

0,03 % Cu₂O à 900°C

0,015 % Cu₂O à 600°C

0,0015 % Cu₂O à 500°C

mais laisse cependant prévoir que, malgré ces chiffres faibles, l'oxygène pourra diffuser dans le cuivre, par chauffage à l'air dans l'état solide.

6-3 Action de l'hydrogène:

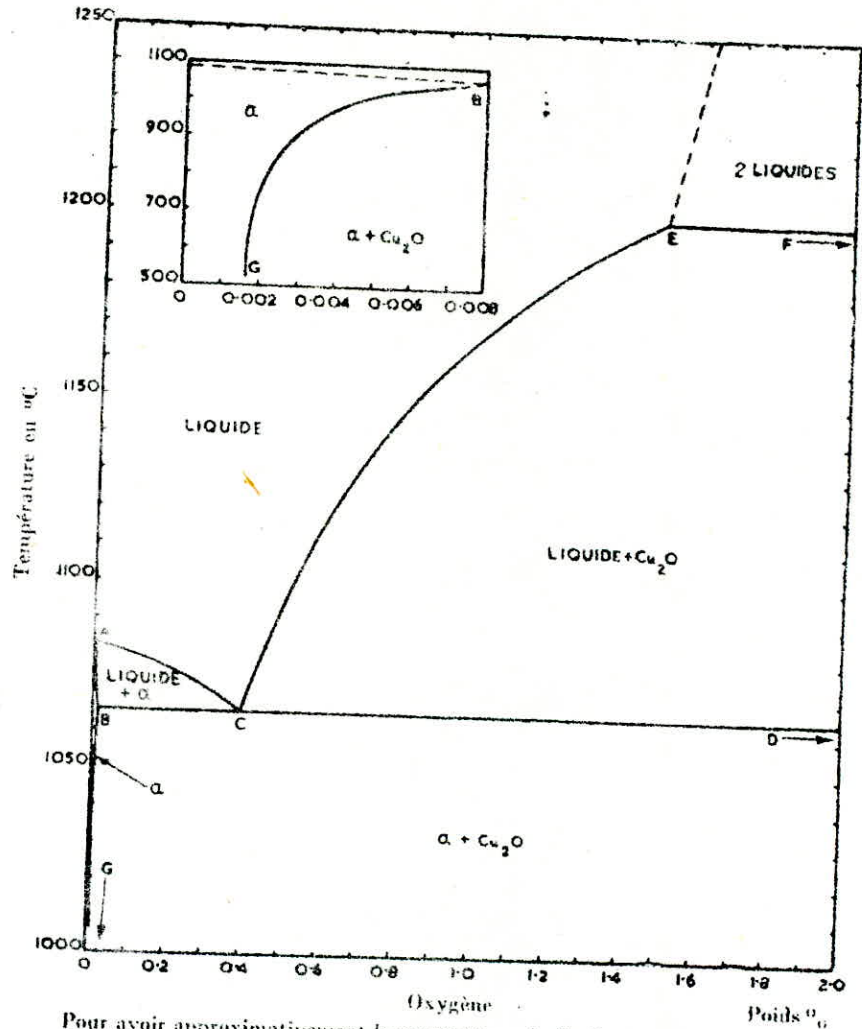
6-3-1 sur le cuivre oxydé: l'oxygène est présent dans le cuivre sous forme de Cu₂O, dissous dans le cuivre liquide et sous forme de phase séparée à l'état solide.

Comme l'hydrogène est également dissous par le cuivre dans l'état liquide et à l'état solide la réaction:



peut se produire dans le cuivre dans l'état liquide comme dans l'état solide.

Dans l'état liquide, la réaction de réduction entraîne une désoxydation.



Pour avoir approximativement le pourcentage de Cu_2O , multiplier par 9,0.

| Point | A | B | C | D | E | F | G |
|--------------------|------|---------|------|------|------|------|----------|
| °C. | 1083 | 1065 | 1065 | 1065 | 1200 | 1200 | 600 |
| O ₂ , % | 0 | (0.008) | 0.39 | 11.2 | 1.5 | 11.2 | (0.0017) |

Fig. 7- Diagramme d'état Cuivre-Oxygène du côté du cuivre.

Dans l'état solide, la vapeur d'eau dégagée par la **réaction** de réduction ne peut s'échapper qu'en provoquant une dislocation intergranulaire. Fig:8 et 9.

6-3-2 sur le cuivre pur: le cuivre liquide peut dissoudre beaucoup d'hydrogène, par exemple par 100 gr d'après IWASE: 12 cm^3 à 1083°C (Fig:10), alors qu'à cette même température, mais à l'état solide, il ne dissout plus que $8,3 \text{ cm}^3$, ce qui conduit au phénomène de rochage.

6-4 Action de l'oxyde de carbone:

L'oxyde de carbone n'est pratiquement pas dissous, mais il est réducteur dans l'état solide: le Cu_2O est réduit à l'interface métal / CO, et les particules de Cu_2O sous-jacentes laissent diffuser l'oxygène, par solubilité dans le cuivre, du fait du gradient provoqué par la réduction en surface. Avec le temps, il est donc possible par chauffage dans CO de désoxyder complètement un cuivre oxydé, sans qu'aucun dommage se produise comme dans le cas de l'hydrogène.

6-5 Affinage du cuivre anodique:

Les diverses opérations de raffinage conduisent aux différentes qualités de cuivre marchandes. Deux procédés distincts correspondent aux deux catégories fondamentales de cuivre que l'on veut obtenir:

***L'affinage au feu, qui élimine la plupart des impuretés et spécialement celles qui sont nuisibles aux propriétés générales d'usage mécanique, ainsi qu'à la transformation;

***Le raffinage électrolytique, qui conduit à éliminer les impuretés spécialement néfastes à la conductibilité électrique, en plus des précédentes.

6-5-1 affinage au feu: le principe est d'opérer une oxydation du métal, les impuretés étant plus oxydables que le cuivre; elles s'éliminent soit par volatisation des oxydes formés, soit par leur combinaison avec le laitier silicaté. La teneur en oxygène (Cu_2O) atteint environ 0,6-0,9 % à la fin de la phase oxydante du traitement.

On réduit ensuite le Cu_2O par des "perches" ou troncs d'arbres verts introduits dans le bain liquide. Leur pyrogénéation produit un soufflage d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures qui, tous, réduisent Cu_2O , mais en entraînant

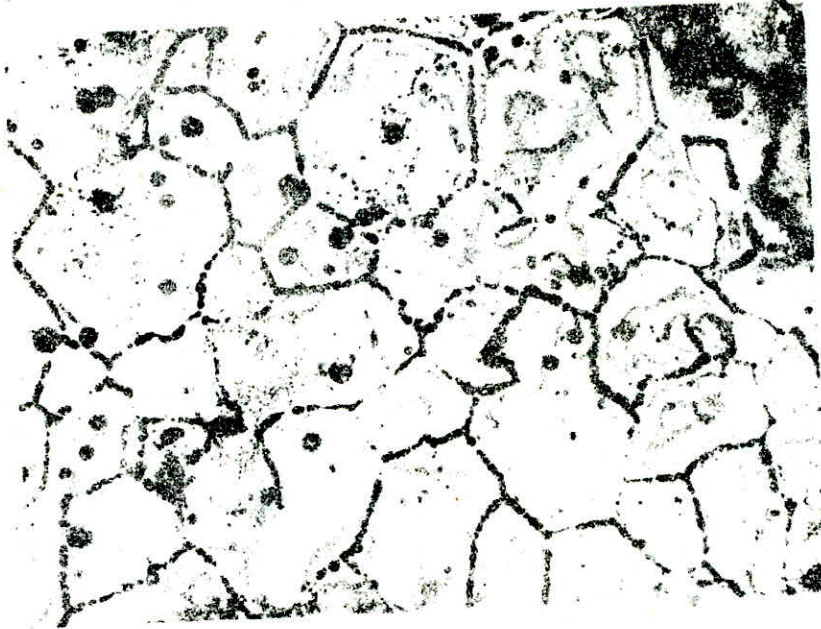


Fig:8- Le dégagement de vapeur d'eau a provoqué la dislocation
intergranulaire (G=200).

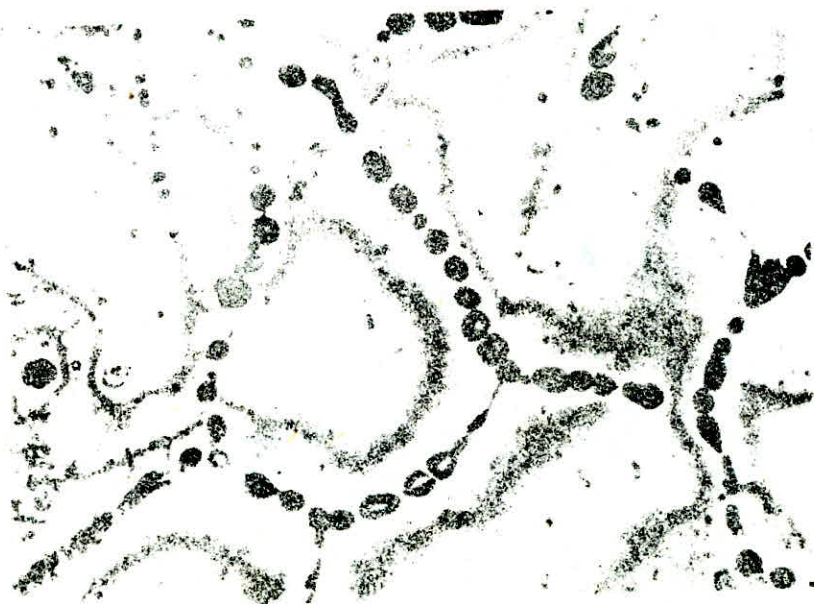


Fig:9- Vue agrandie de l'échantillon de la figure: 8 (G=800).

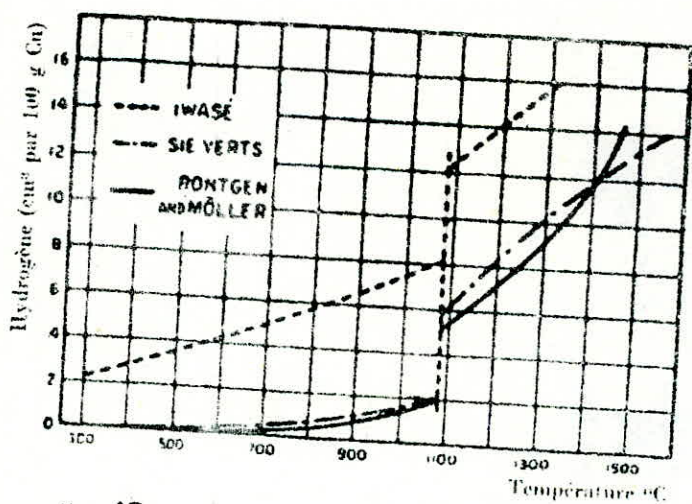


Fig. 10 Solubilité de l'hydrogène dans le cuivre, en fonction de la température (cm³ pour 100 g de métal).

une absorption d'hydrogène. Il existe en effet un équilibre entre l'hydrogène et l'oxygène dans le cuivre liquide, équilibre qui est naturellement variable avec la température. Dans l'état liquide, l'hyperbole telle que celle de la figure:11- représentant l'équilibre à 1150°C se déplace avec la température: elle s'écarte des axes quand la température augmente et s'en rapproche quand la température s'approche du point de fusion. Sur la figure:12- on a représenté en trait plein les courbes pour des températures T_1 et $T_2 > 1083^\circ\text{C}$ et pour 1083°C à l'état liquide, ainsi qu'en mixte celle de l'état solide, toujours à 1083°C.

Si l'on part du point P_2 (teneur en hydrogène h_2 et en oxygène O_2 à la température T_2) et que l'on abaisse la température, le point P_2 se déplace sur une droite coupant la courbe "1083 liquide" en P, telle que $h_2 h = 2 \times O_2 O$; le volume de vapeur d'eau dégagée sera égal à $\overline{h h_2}$: cette vapeur d'eau se dégage facilement dans le bain liquide. Pendant la solidification, le point P se déplace vers S et la vapeur d'eau dégagée dans les dendrites en cours de solidification est égale à \overline{ih} . La teneur résiduelle en oxygène est de n % en volume.

En pratique, un "perchage" laissant une quantité d'oxygène résiduelle (après solidification) de 0,025 à 0,060 % entraîne, par la réaction:



un dégagement de vapeur, dans le réseau dendritique de solidification, suffisant pour que les bulles fines retenues compensent à peu près exactement le retrait de solidification externe Fig:13-.

Avec le cuivre, les porosités, orientées par la déformation, mais non ressoudées, sont acceptées par certains usages: par exemple pour les fils et barres conductrices de courant électrique. Elles affectent par contre la résilience, l'aptitude au soudage, l'aptitude à l'utilisation dans le vide, l'isotropie (texture fibreuse orientée).

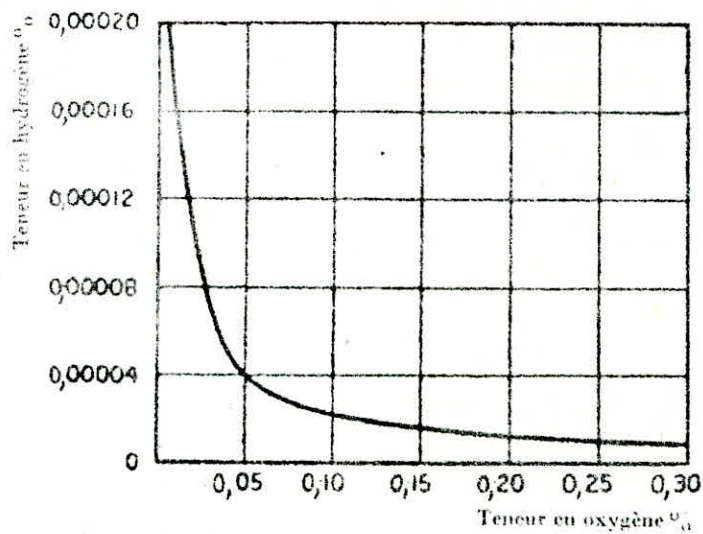


Fig:11-Equilibre Oxygène-Hydrogène dans le cuivre à la température de 1150°C.

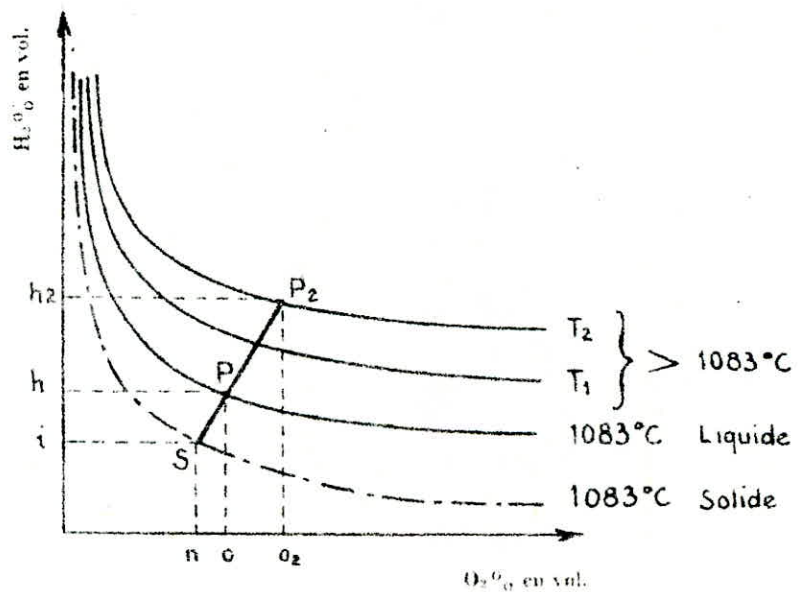


Fig:12-Equilibre Oxygène-Hydrogène dans le cuivre à diverses températures.

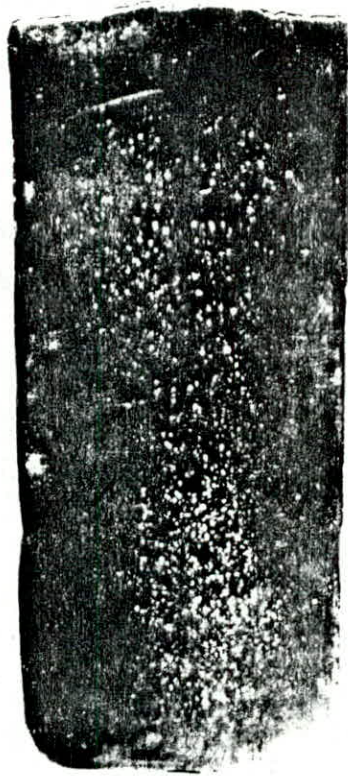


Fig. 13- Coupe par l'axe d'un lingot de cuivre HC coulé « à point ». Rasse-
mblement de bulles dans l'axe du lingot, mis en évidence par
un éclairage « fond noir », sur la surface simplement polie. G = 1/2.

S'il est donc économiquement justifié, pour certaines applications, de choisir la qualité "à point", il faut bien savoir que d'autres applications exigent un cuivre compact, sans aucun dégagement gazeux à la solidification.

Pour terminer avec l'affinage au four, il faut rappeler que:

***les impuretés éliminées sont: Zn , Cd , Sn .

***Pb , As , Sb , Ni s'éliminent imparfaitement

***Bi s'élimine mal; il faut donc l'éliminer dès le traitement de réduction, car c'est une impureté redoutable (fragilité intergranulaire).

***Au , Ag , Co restent à peu près totalement dans le bain de cuivre.

Les fours utilisés sont du type à réverbère, oscillant ou rotatif Fig:14-, ce dernier étant plus économique au point de vue thermique et surtout plus rapide et maniable, mais de capacité limitée.

6-5-2 raffinage électrolytique:

Définition: Une très haute pureté du cuivre est exigée dans tous ses usages comme conducteur électrique. Elle conditionne également la facilité de sa mise en oeuvre en tréfilage, particulièrement pour la fabrication des fils fins.

Le raffinage électrolytique tire parti des caractéristiques de l'ion cuivrique Cu^{++} en solution de sulfate acide. Sous l'action du courant continu, le cuivre à raffiner utilisé comme anode soluble se dissout, tandis que la quantité correspondante d'ions cuivriques cristallise à l'état métallique à la cathode.

*****Élimination des impuretés:

***Composition des anodes: - Un grand nombre d'impuretés métalliques et métalloïdes subsistent encore en petites quantités dans le cuivre anodique. On considère deux niveaux de teneurs de celles-ci (Tableau:5): l'un, qui est considéré comme normal et ne donnera pas lieu à des pénalisations ou frais de raffinage supplémentaires; l'autre, qui est encore admissible, mais nécessite un traitement plus coûteux de l'électrolyte ou des boues de fond de cuves.

Au delà de ce dernier niveau de teneur, l'obtention de cathodes satisfaisantes devient douteux et tout doit être mis en oeuvre pour écarter l'excès d'impuretés au cours des stades antérieurs d'extraction.

La teneur en cuivre résultante pour les anodes se situe alors aux

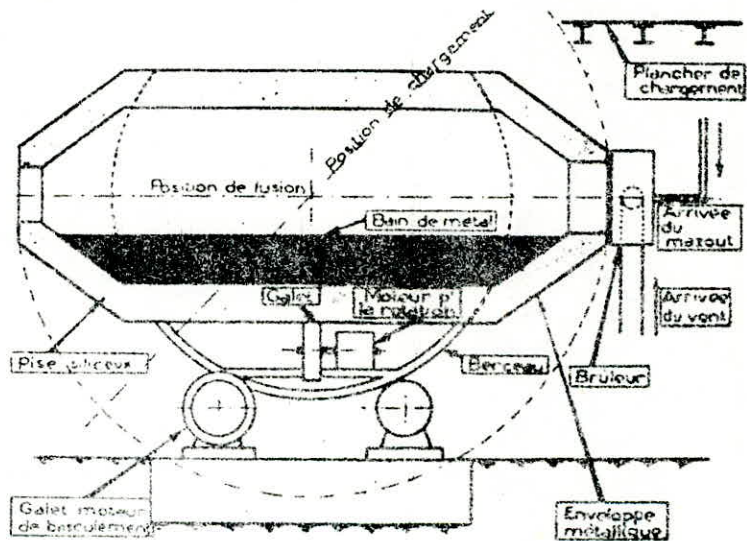


Fig 14- Schéma d'un four rotatif du type Gottschalk.

| Tableau:5- teneurs des impuretés des anodes | | |
|---|--|----------------|
| éléments | Niveau normal | Niveau maximal |
| Zn , Co | Éliminés par affinage au feu. Niveaux toujours très bas 10 à 100 ppm | |
| Ni | 0,3 % | 0,5 % |
| Pb | 0,1 % | 0,3 % |
| As | 0,2 % | 0,4 % |
| Sb | ----- | 500ppm |
| Bi | 10ppm | 500ppm |
| Se | 400ppm | 400ppm |
| Te | 100ppm | 200ppm |
| Sn | rare | 0,4 % |

environs de 99,00 %. Au-delà de cette teneur, l'anode sera considérée comme très pure.

Un peu de cuivre sera sous forme de Cu_2O suivant la façon dont la fusion et la coulée des anodes auront été conduites (0,1 à 0,3 % d'oxygène).

Les métaux précieux ne constituent pas à proprement parler des impuretés, leur récupération étant au contraire un des objets du raffinage électrolytique du cuivre. Ils peuvent ainsi constituer un apport économique considérable dans l'exploitation minière et métallurgique de ce métal.

En ce qui concerne la régularité de composition des anodes, on distingue deux types d'ateliers de raffinage électrolytique: ceux qui sont rattachés à l'exploitation d'un ensemble minier déterminé, où la qualité des concentrés est assez constante ou n'évolue que lentement dans le temps, et les raffinages rattachés à des fonderies à façon travaillant elles-mêmes des cuivres de toutes provenances.

***composition des cathodes:- les cathodes présentent les teneurs finales en impuretés indiquées dans le Tableau:6- en fonction de la qualité des anodes, mais aussi de certains aspects de raffinage.

*****Comportement des impuretés au raffinage électrolytique:

***métaux précieux: l'or et le platine ne se dissolvent pas dans la solution électrolytique de sulfate et forment des boues de fond de cuve. Un peu d'argent peut se dissoudre, mais il est précipité par l'ion chlore en faible concentration.

***Se , Te : ces métalloïdes forment des composés insolubles avec le cuivre et l'argent et sont entraînés sous cette forme dans les boues.

***Pb et Sn : ces métaux forment des sulfates insolubles avec l'électrolyte et tombent dans les boues.

***Ni et Co : ces métaux lorsqu'ils sont présents, se dissolvent dans l'électrolyte, mais ne se déposent pas à la cathode au dessous d'un certain niveau de concentration.

***As , Sb Bi : ces métalloïdes se dissolvent partiellement, une partie forment des composés insolubles qui rejoignent les boues.

Tableau :6- Teneurs en impuretés des cathodes

| élément | Première qualité tréfilage en fils fins ppm | Qualité normale tréfilage. Lingots. ppm |
|---------|--|--|
| Ni | 1 | 2 à 5 |
| Pb | 1 | 3 à 5 |
| Ag | 9 | 10 à 15 |
| As | 2 | 3 |
| Sb | 0,1 | 0,3 |
| Bi | 0,05 | 0,2 à 2 |
| Se | 0,2 | 2 |
| Te | 0,1 | 0,5 à 1 |

CHAPITRE . VII

PARTIE EXPERIMENTALE

L'étude a été portée sur un minerai qui provenait de "CAVALLO" (OUED EL KEBIR), ce minerai contient de la malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) comme minerai de cuivre

L'analyse spectrale d'une prise d'essai de l'échantillon a donné les résultats décrits sur le Tableau : 7-

Dans notre minerai, le cuivre est considéré comme sous produit, en effet ce minerai qui est polymétallique est un minerai de zinc. La faible teneur du minerai en cuivre nécessite une concentration poussée en vue de son extraction par voie pyrométallurgique.

7-1 Essai de concentration:

7-1-1 Traitements préliminaires: ces traitements comportent essentiellement: un concassage suivi d'un broyage du minerai, et un classement granulométrique.

***concassage et broyage: le but de cette opération est de réaliser la séparation des différents constituants minéralogiques du minerai et d'amener les différentes parties à une granulométrie adaptée aux traitements physiques envisagés. Cette opération comporte en général deux temps: un concassage grossier et un broyage fin.

***classement granulométrique: il est réalisé à l'aide de tamis.

7-1-2 Traitement physique: le but de ce traitement est l'enrichissement du minerai par élimination partielle de la gangue: dans le cas des minerais complexes, cet enrichissement vise également à séparer les différents minerais tout en éliminant partiellement la gangue.

***principe de la flottation: la flottation est un procédé de séparation par voie humide de certains constituants d'un minerai, finement broyé au préalable, en vue d'obtenir une concentration du minerai que l'on cherche à extraire.

Le procédé de séparation repose sur la fixation sélective des bulles d'air (en suspension dans le bain) sur certaines particules qui se rassemblent ainsi à la surface de la cellule de flottation. Différents additifs (collecteurs, agents moussants et agents régulateurs) permettent d'accroître la sélectivité du procédé.

Un collecteur est un agent tensio-actif, ajouté à la pulpe, qui a la

Tableau :7- Résultats d'analyse spectrale du minerai de CAVALLO

| élément | teneur ($\times 10^{-3}$) % | élément | teneur ($\times 10^{-3}$) % |
|---------|-------------------------------|---------|-------------------------------|
| Mn | 40 | Sb | 3,5 |
| Ni | 2,5 | Si | 1 |
| Co | 2,5 | As | 100 |
| Ti | 300 | Zn | 800 |
| V | 40 | Cd | 6 |
| W | 10 | Sn | 8 |
| Zr | 30 | Ga | 15 |
| Cu | 600 | Li | 3 |
| Pb | 100 | Sr | 100 |
| Ag | 0,6 | | |

propriété de s'adsorber sélectivement à la surface du minerai que l'on souhaite rendre hydrophobe. Les bulles d'air adhèrent ainsi préférentiellement sur cette surface et entraînent les particules.

Un agent moussant est un agent tensio-actif, ajouté à la pulpe pour stabiliser l'écume dans laquelle se trouve rassemblé le minerai hydrophobe.

On utilise également des agents régulateurs, en particulier pour la flottation différentielle de minerais complexes. Un même minéral peut, en effet, être soit récupéré dans l'écume soit maintenu dans le bain selon la nature du minerai.

7-1-3 Traitements complémentaires: La concentration des minerais fournissent le plus souvent une masse pulvérulante et rarement sèche, en effet, la plupart des traitements se font en milieu humide et le concentré se trouve dispersé dans une masse d'eau importante. Il s'agit de traiter le concentré en deux opérations successives:

- récupération du concentré par séparation solide-liquide;
- séchage du concentré.

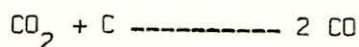
7-2 Réduction directe:

Le minerai obtenu après essais de concentration par flottation qui sont décrites aux ANNEXES 1 et 2 a été mélangé avec du carbone actif et une quantité de carbonate de calcium. Le tout mis dans un creuset et enfourné à 1250°C pendant (03) heures dans un four de type "Eurahus".

A Haute température le carbone réagit avec l'oxygène du métal pour amorcer seulement la réaction, puis la réaction se poursuit par CO, après l'opération de réduction le cuivre métallique se sépare de la gangue qui est fusible à la température de l'opération par liquation, et on obtient ainsi au fond du creuset le cuivre sous forme métallique.

L'ajout de carbonate de calcium (CaCO_3) joue deux rôles principaux:

-après sa dissociation en CaO et CO_2 , le CO_2 réagit avec le carbone actif selon la réaction de boudouart pour donner le CO:



-le CO jouera le rôle de réducteur.

Le CaO quand à lui servira à former des liaisons avec la gangue silicatée présente dans le minerai, ce qui fait diminuer la température de fusion de cette gangue, et pouvoir la couler même à la température de manipulation.

CHAPITRE : VIII

RESULTATS

Résultat : 1-

Après une première concentration (ANNEXE:1), une prise d'essai a donné les résultats suivants :

***Analyse spectrale :

Tableau : 8- Résultats d'analyse spectrale du pré-concentré

| élément | teneur ($\times 10^{-3}$) % | élément | teneur ($\times 10^{-3}$) % |
|---------|-------------------------------|---------|-------------------------------|
| Mn | 15 | Sb | 20 |
| Ni | 1,5 | Si | 1 |
| Co | 6 | As | 6 |
| Ti | 300 | Zn | > 1 % |
| V | 30 | Cd | 20 |
| W | 6 | Sn | 8 |
| Zr | 20 | Ga | 10 |
| Cu | > 1 % | Sr | 80 |
| Pb | 400 | Ag | 2 |

***Analyse chimique :

| élément | Pb | Zn | Cu |
|-------------------------------|----------------|------|------|
| teneur ($\times 10^{-3}$) % | 350 | 5500 | 2150 |

Résultat : 2-

Après une deuxième concentration (ANNEXE :2) , une prise d'essai a donné les résultats suivants :

***Analyse spectrale :

Tableau : 9- Résultats d'analyse spectrale du concentré

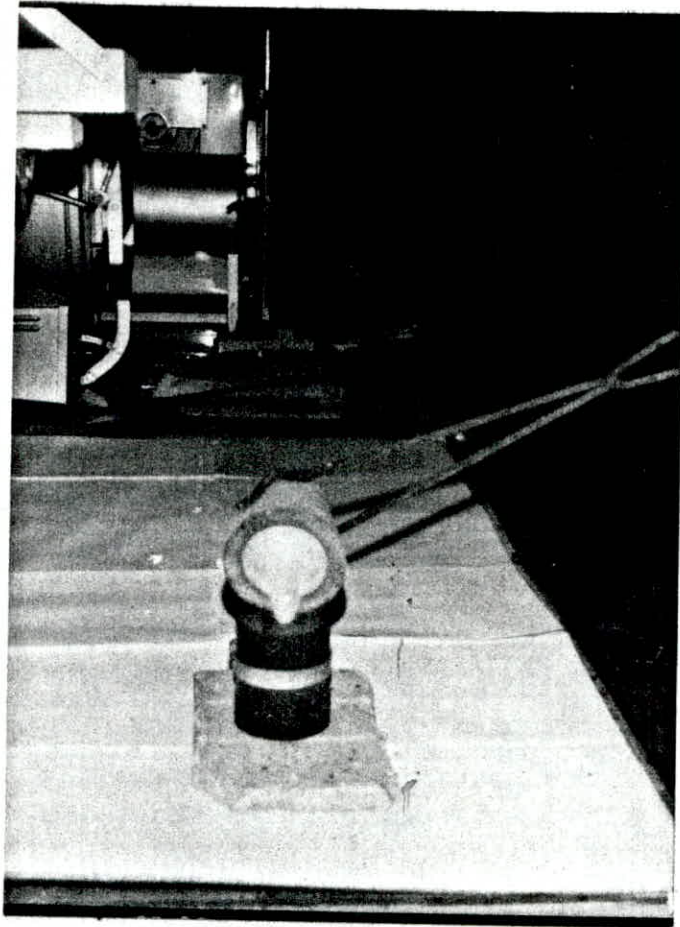
| élément | teneur ($\times 10^{-3}$) % | élément | teneur ($\times 10^{-3}$) |
|---------|-------------------------------|---------|-----------------------------|
| Mn | 2 | Sb | 80 |
| Ni | 4 | As | 150 |
| Co | 3 | Zn | > 1 % |
| Ti | 400 | Cd | 100 |
| V | 30 | Sn | 10 |
| W | 6 | Ga | 10 |
| Cu | > 1 % | Sr | 60 |
| Pb | 530 | Ag | 3 |

***Analyse chimique :

| élément | Pb | Zn | Cu |
|-------------------------------|-----|-------|------|
| teneur ($\times 10^{-3}$) % | 600 | 10500 | 2400 |

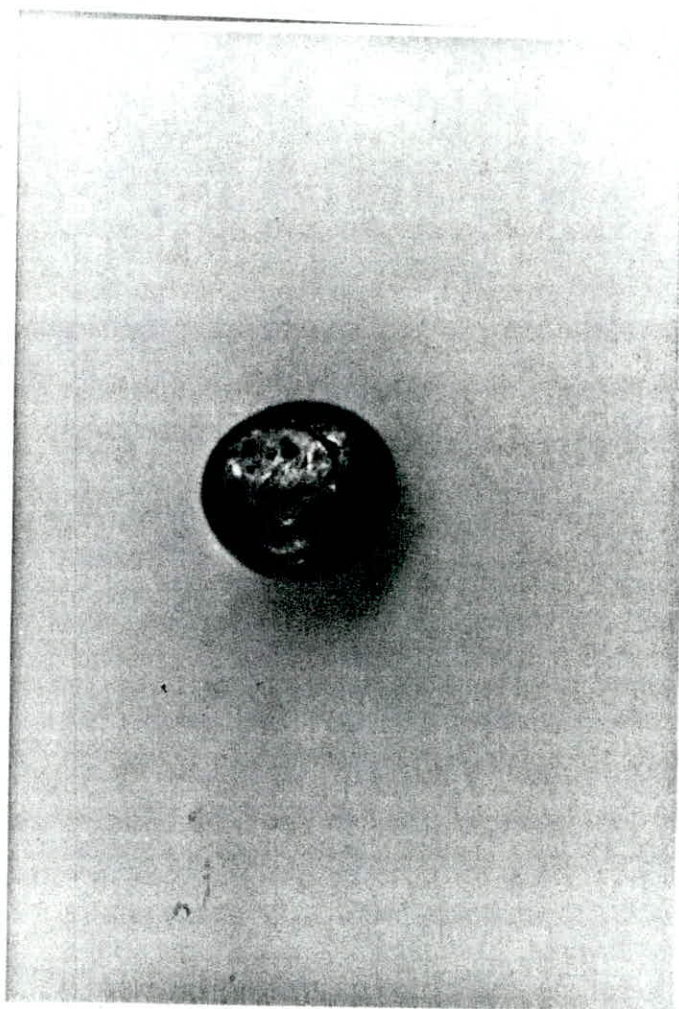
Résultat : 3-

Avec les conditions expérimentaux (matières , chaleur), je suis arrivé à faire fondre le produit (minerai + addition) et le faire coulé comme le montre la figure : 15-



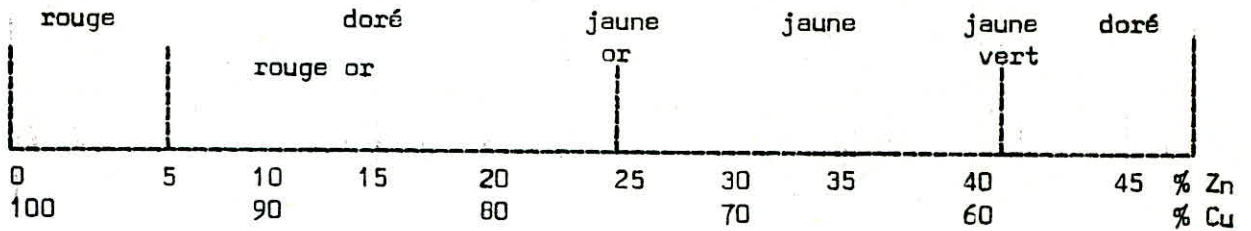
Résultat : 4-

La fusion du produit enfourné , a permet d'obtenir une quantité de cuivre métallique. comme le montre la figure : 16-



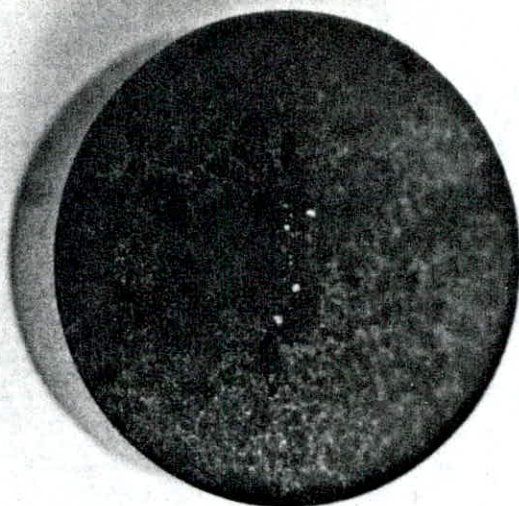
L'échantillon ainsi obtenu possède une pureté acceptable, on le devine facilement en comparant la couleur de l'échantillon avec la figure : 17-

Couleurs des laitons /



Résultat : 5-

La figure : 10- montre qu'une quantité de cuivre métallique μ reste piéger dans la gangue.



C O N C L U S I O N

D'après les résultats obtenus , les minerais de cuivre oxydés se prêtent mal à la concentration par flottation.

Pour que l'opération soit plus économique , la réduction directe nécessite des teneurs riches afin d'obtenir de bons rendements .

La conclusion que je peut citer , c'est que la réduction directe des minerais de cuivre oxydés est possible .

Ce résultat est considéré comme positif pour l'étude d'une part et pour la poursuite de l'étude sur le gisement de "CAVALLO" d'autre part .

L'étude, en gros, a été du type qualitative et il reste une grande étude du type quantitative ; cela permet de donner un aperçu sur la continuité de l'étude .

A N N E X E : 1

Concentration du minerai par flottation:

Mode opératoire:

J'ai effectué six fois la même opération, pour récupérer une quantité suffisante de concentré vue la teneur faible de l'élément métallique . Pour chaque opération on utilise 500gr de minerai, ce qui fait en tout 3000gr .

On verse 500gr de minerai dans la cellule de flottation, avec 500ml d'eau, et on fait en marche la machine .

Notre minerai contient 0,8 % de Zn, la dépression de la blende se fait à l'aide de $ZnSO_4$ soit 500gr à la tonne, donc on doit verser 2,5cc d'une solution diluée de $ZnSO_4$ à 10 % .

On règle le pH du milieu entre 8,5 - 9,5 avec CaO solution diluée à 5 %, la quantité dépend du degrés d'acidité de notre minerai .

La malachite s'adapte mal à la concentration par flottation, donc on doit activer sa surface avec Na_2S soit 2000gr à la tonne, ce qui fait 10cc pour une solution diluée à 10 % .

On contrôle le pH toujours entre 8,5 - 9,5 .

On utilise comme collecteur, le buthyl-xanthate soit 50gr à la tonne, donc 2,5cc pour une solution diluée à 1 % .

On utilise comme mousson une goutte de l'huile de pin .

Après chaque opération on laisse un temps de conditionnement de 2 à 3 mn .

Après toute opération on laisse décanter pendant 24 heures, puis on laisse sécher dans l'étuve à 120°C .

A N N E X E : 2

On verse 300gr du concentré primaire dans la cellule de flottation , avec 500ml d'eau, et on fait en marche la machine .

Notre minerai contient de la galène , sa dépression se fait par $K_2Cr_2O_7$ soit 200gr à la tonne , donc on verse 1,2cc d'une solution diluée de $K_2Cr_2O_7$ à 5 % .

On régule le pH du milieu entre 8,5 - 9,5 avec CaO .

On active la surface de la malachite par Na_2S soit 2000gr à la tonne , ce qui fait 6cc pour une solution diluée de 10 % .

On controle le pH toujours entre 8,5 - 9,5 .

On utilise comme collecteur , le buthyl-xanthate soit 50gr à la tonne , donc 1,5cc pour une solution diluée de 1 % .

On utilise comme mousson un goutte de l'huile de pin .

Après chaque opération on laisse un temps de conditionnement de 2 à 3 mn.

Après cette opération on laisse décanter pendant 24 heures , puis on sèche dans l'étuve à 120°C .

L I S T E D E S F I G U R E S

| N ^o | T I T R E | Page |
|----------------|---|-------|
| 1 | Principales étapes de l'hydrométallurgie de cuivre.. | 4 |
| 2 | Variation d'énergie libre de formation des oxydes en fonction de la température | 12 |
| 3 | Courbes d'affinité de l'oxygène pour l'hydrogène et l'oxyde de carbone | 15 |
| 4 | Courbe de variations du rapport de composition $X = \frac{CO}{CO + CO_2}$ en fonction de la température dans le cas de la réaction de Boudouard | 21 |
| 5 | Construction de la courbe d'affinité de la réaction de Boudouard | 22 |
| 6 | Courbes d'équilibres d'oxydo-réduction de différents oxydes métalliques par l'oxyde de carbone | 24 |
| 7 | Diagramme d'état Cuivre-Oxygène du côté du cuivre .. | 29 |
| 8,9 | Le dégagement de la vapeur d'eau à provoqué la dislocation intergranulaire | 31 |
| 10 | Solubilité de l'hydrogène dans le cuivre en fonction de la température (cm ³ pour 100gr de métal) | 32 |
| 11 | Equilibre Oxygène-Hydrogène dans le cuivre à la température de 1150°C | 34 |
| 12 | Equilibre Oxygène-Hydrogène dans le cuivre à diverses températures | 34 |
| 13 | Coupe par l'axe d'un lingot de cuivre HC coulé "à point" | 35 |
| 14 | Schéma d'un four rotatif du type Gottschalk | 37 |
| 15 | La coulée | 47 |
| 16 | Le cuivre métallique | 48 |
| 17-18 | Couleurs des laitons , Le cuivre piégé dans le stérile | 49-50 |

L I S T E D E S T A B L E A U X

| N ^o | T I T R E | Page |
|----------------|--|------|
| 1 | Principales réactions de lixiviation des minerais de cuivre par des solutions diluées d'acide sulfurique avec ou sans sulfate ferrique | 6 |
| 2 | Stabilité relative à 25°C d'une série de composés métalliques (oxydes) | 13 |
| 3 | Chaleur spécifique | 17 |
| 4 | Enthalpie , entropie | 18 |
| 5 | Teneurs des impuretés des anodes | 38 |
| 6 | Teneurs des impuretés des cathodes | 40 |
| 7 | Résultats d'analyse spectrale du minerai de Cavallo | 42 |
| 8 | Résultats d'analyse spectrale du pré-concentré | 45 |
| 9 | Résultats d'analyse spectrale du concentré | 46 |

B I B L I O G R A P H I E

- D.W. HOPKINS Aspect physico-chimique de l'élaboration des métaux
- J. THIRIART
A. GUEBELS
P. TROCH Techniques de l'ingénieur (Métallurgie de Cuivre:1981)
- J. BENARD
J. PHILIBERT Métallurgie Générale:1984
- J. HERENGUEL Métallurgie Spécial (le cuivre et ses alliages tII 1962)
- R?.FAIVRE Principe de métallurgie extractive
- M. FOULETIER
J.B. MATHIEU
P. NOUAL Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie
- J. MEUNIER Gazéification et oxydation des combustibles
- J. BARRES
V. FRIEV Problème de chimie physique 1966
- G. RICHARDET Structure et propriétés des métaux 1970

S O M M A I R E

| | Page |
|--|------|
| Introduction | 1 |
| I-Minerais de cuivre oxydés | |
| 1-1 Généralités | 3 |
| 1-2 Principaux types de minerais de cuivre oxydés ... | 3 |
| 1-3 Teneurs des minerais exploités | 3 |
| 1-4 Métaux associés | 3 |
| II-Méthode d'élaboration déjà appliquée | |
| 2-1 Hydrométallurgie | 4 |
| 2-2 Opérations préparatoires | 5 |
| 2-2-1 physiques | |
| 2-2-2 chimiques | |
| 2-3 Principes de lixiviation utilisés | 5 |
| 2-3-1 réactions chimiques | |
| 2-3-2 facteurs thermodynamiques | |
| 2-3-3 facteurs cinétiques | |
| 2-4 Lixiviation sulfurique | 6 |
| 2-5 Aspects physiques de la lixiviation | 7 |
| 2-5-1 percolation | |
| 2-5-2 lixiviation avec agitation | |
| 2-6 Séparation solide-liquide | 8 |
| 2-7 Purification des solutions | 8 |
| 2-7-1 précipitation par élévation du pH | |
| 2-7-2 précipitation par addition d'un réactif | |
| 2-7-3 extraction liquide-liquide | |
| 2-8 Récupération du cuivre mis en solution | 9 |
| 2-8-1 précipitation par cémentation | |
| 2-8-2 électrolyse du cuivre | |
| III-Aspect théorique de la possibilité de réduction directe | |
| 3-1 Bases thermodynamiques de l'extraction des métaux | 11 |
| 3-2 Réduction du composé | 11 |
| 3-3 Choix du réducteur | 14 |
| 3-3-1 cinétique des réactions | |
| 3-3-2 économie du procédé | |
| 3-4 Réduction par l'oxyde de carbone (CO) | 14 |
| 3-5 Réduction par l'hydrogène | 16 |
| 3-6 Les transformations de la charge avant réduction. | 16 |
| 3-7 Données thermodynamiques | 17 |
| 3-7-1 chaleur spécifique | |
| 3-7-2 enthalpie et entropie | |
| IV-Réduction directe par l'oxyde de carbone | |
| 4-1 Oxyde de carbone combustible | 19 |
| 4-2 Cinétique de réactions entre carbone et oxygène élémentaire | 19 |

| | |
|--|----|
| 4-3 Bases thermodynamiques de réduction | 23 |
| V-Réduction directe par l'hydrogène | |
| 5-1 Hydrogène combustible | 25 |
| 5-2 Production de l'hydrogène | 25 |
| 5-3 Transport et stockage | 25 |
| 5-4 Utilisation et pénétration de l'hydrogène dans le monde | 26 |
| 5-5 Bases thermodynamiques de réduction | 27 |
| VI-Raffinage | |
| 6-1 Introduction | 28 |
| 6-2 Action de l'oxygène | 28 |
| 6-3 Action de l'hydrogène | 28 |
| 6-3-1 sur le cuivre oxydé | |
| 6-3-2 sur le cuivre pur | |
| 6-4 Action de l'oxyde de carbone | 30 |
| 6-5 Affinage du cuivre anodique | 30 |
| 6-5-1 affinage au feu | |
| 6-5-2 raffinage électrolytique | |
| VII-Partie expérimentale | |
| 7-1 Essai de concentration | 41 |
| 7-1-1 traitements préliminaires | |
| 7-1-2 traitement physique | |
| 7-1-3 traitements complémentaires | |
| 7-2 Réduction directe | 43 |
| VIII-Résultats | |
| 8-1 Résultat :1 | 45 |
| 8-2 = :2 | 46 |
| = :3 | 47 |
| = :4 | 48 |
| = :5 | 50 |
| IX-Conclusion | |
| Annexe :1 | 52 |
| = :2 | 53 |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Bibliographie | |

