

Licence III

« Valorisation des Ressources Minérales »



UEF 3.2.1

Nombre de Crédits : 6 Coefficient : 3

Dr H. BOUTEFNOUCHET

Classification des procédés métallurgiques

Aspect thermodynamique

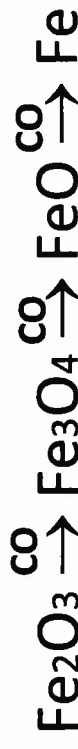
$$\Delta G = f(T) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad Y = b + aX$$

Aspect Physique

Changement de Phase

Aspect Chimique

Exemple chaîne de réduction des oxydes de fer ($\sim 800^\circ\text{C}$)

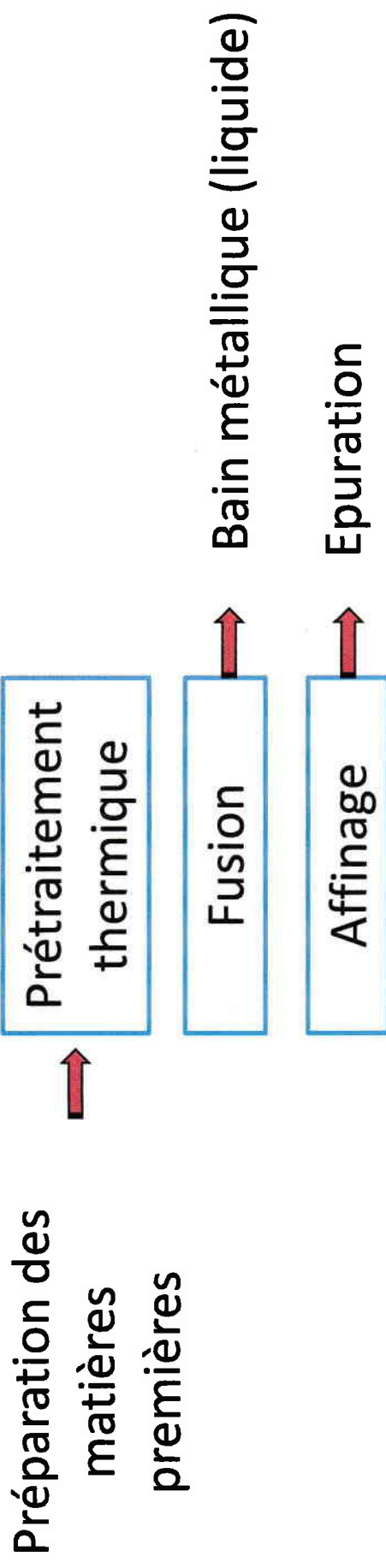


Cinétique

Deux voies essentielles
ressortent dans la
pratique en vue de
l'extraction des métaux

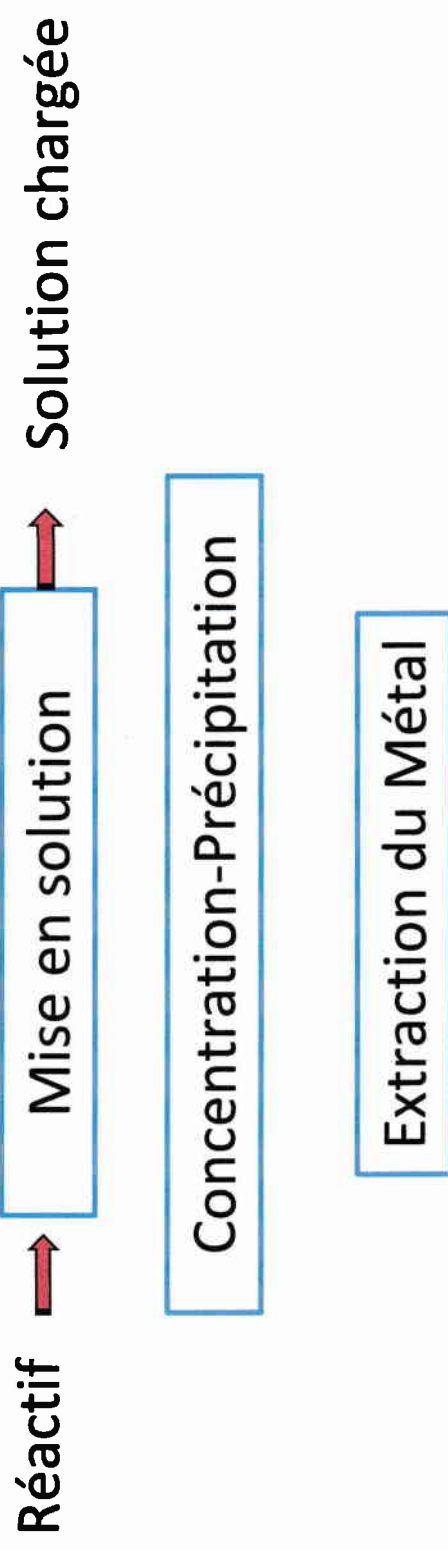
PYROMÉTALLURGIE

C'est le domaine des Hautes Températures



HYDROMÉTALLURGIE

C'est le domaine des réactions en solution aqueuse à des températures relativement basses



PYROMÉTALLURGIE

Traitements préliminaires

La préparation des matières premières est une nécessité. Elle permet d'améliorer les indices des processus extractifs des métaux

Traitements mécaniques



Tri grossier et rapide à la sortie de la mine



Concassage et Broyage

Séparation des différents constituants minéralogiques du minerai.
Granulométrie adaptée aux traitements physiques envisagées.



Classement granulométrique

Classement par dimensions des grains.
Classement direct ; classement indirect ou classification.



Contrôle de classement

Se fait par tamisage, sédimentation, élutriation ou examen microscopique

Traitements Physiques

Enrichissement du minerai par élimination partielle de la gangue. Cet enrichissement ne fait intervenir que des différences de propriétés physiques entre les phases présentes. Les plus courants sont:

⌘ Classement densimétrique

Masse volumique

⌘ Classement par flottation

Propriétés capillaires (capillarité)

⌘ Classement magnétique

Propriétés magnétiques

⌘ Contrôle électrostatique

Propriétés électriques

Traitements Thermiques

Les traitements thermiques préliminaires des minerais consistent à soumettre le minerai à l'action de la chaleur afin d'opérer une transformation chimique donnant un produit intermédiaire qui sera plus facilement traité dans le domaine extractif

✚ **Calcination**

✚ **Grillage**

✚ **Agglomération des minerais**

Grillage

Procédé réalisé à une température relativement haute > 500 °C avec la participation de la surface des particules solides des matières premières et des agents gazeux.

Il permet l'extraction à partir du minerai des éléments de valeur ainsi que l'élimination des éléments qui empêchent les procédés métallurgiques ou diminuent la qualité du produit.

Le Grillage est un traitement préliminaire, réalisé pour faciliter l'extraction par les deux voies: Sèche et Humide

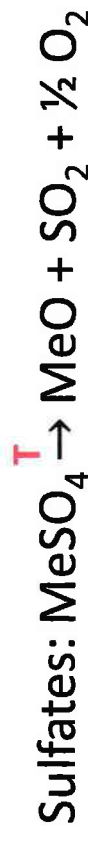
Selon la composition du produit fini et du type de l'agent gazeux, les principaux types de grillage sont :

- 1- Grillage Dissociatif ou **Calcination**
- 2- Grillage Oxydant
- 3- Grillage sulfatant
- 4- Grillage Agglomérant
- 5- Grillage de Réduction
- 6- Grillage Chlorurant
- 7- Grillage Fluorurant

⚒ Calcination ou grillage dissociatif

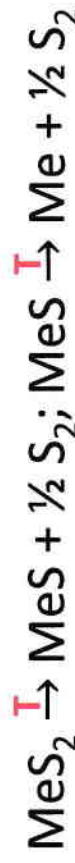
Il s'agit de la transformation des carbonates et sulfates en état d'oxyde avec réduction du taux de soufre contenu dans les composés sulfurés.

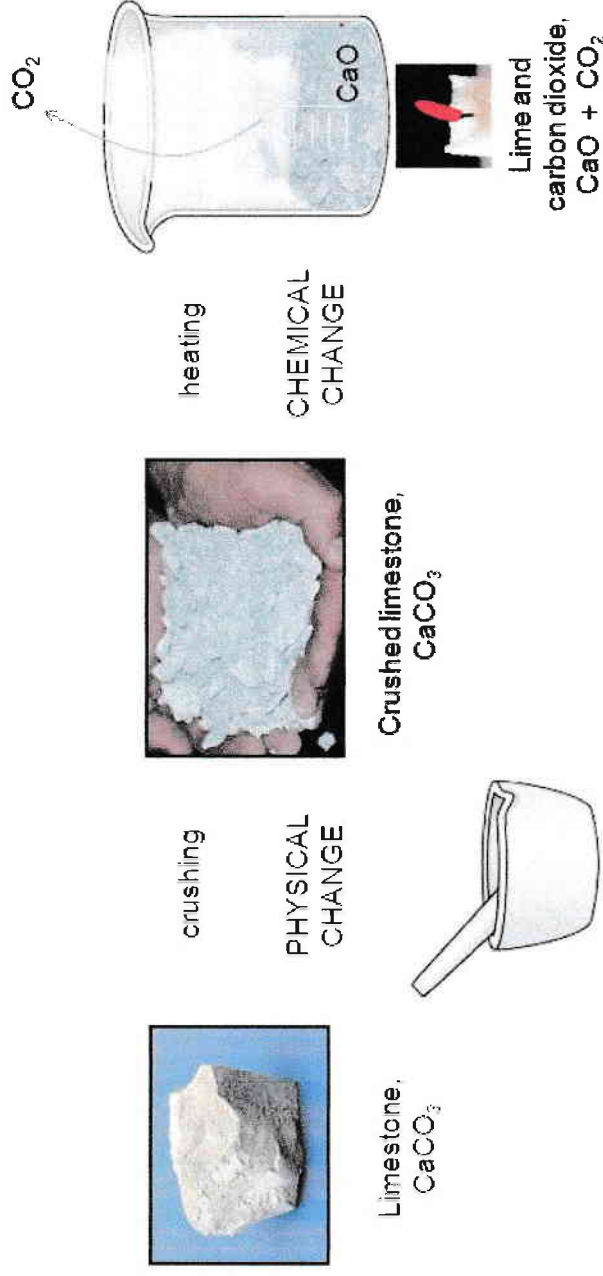
Au cours du chauffage, ces composés se dissocient sous l'action de la température les réactions de dissociation apparaissent sous la forme suivante :



Ces réactions peuvent se conjuguer en plusieurs étapes de transformation.

Pour la réduction du soufre dans les sulfures on a :





Source: <https://slideplayer.com/slide/10440480/>

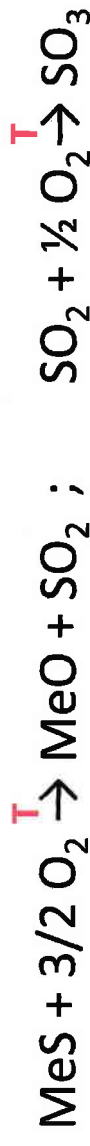
La plénitude de déroulement de ces processus se détermine par l'influence des facteurs extérieurs, il s'agit de la température, de la pression et de la composition de la phase gazeuse ainsi que les particularités de la constitution des composés (nature).

Ce type de grillage est principalement utilisé pour le traitement du calcaire, des minerais de phosphate ; de pyrite, de mercure, d'antimoine et des métaux rares.

⚡ Grillage oxydant

Ce type de grillage a pour objectif l'élimination totale ou partielle du soufre et la transformation des sulfures en état d'oxydes solubles en vue de leur extraction ultérieure par les procédés métallurgiques.

Au cours du grillage, l'oxydation des sulfures se déroule selon la réaction suivante :



Ce type de grillage est employé largement dans l'industrie du cuivre, de nickel, de cobalt et des métaux nobles (après leur traitement, les produits ainsi obtenus se présentent sous forme de sublimés).

Le grillage oxydant se caractérise par le degré de désulfuration



⚡ Grillage sulfatant

Le but principal du grillage sulfatant est de rendre les oxydes insolubles ainsi que les sulfures des éléments entrant dans le minerai en sulfates solubles



Le grillage sulfatant se développe sous l'action des hautes concentrations des gaz sulfureux



L'appareil utilisé est le four de grillage. Les températures sont pratiquement plus basses que celles du grillage oxydant afin d'éviter une dissociation des sulfates ainsi obtenus. La température est maintenue à 550°C (allant jusqu'à 700 °C).

Ce traitement est très développé dans l'industrie du cuivre.

⚡ Grillage agglomérant

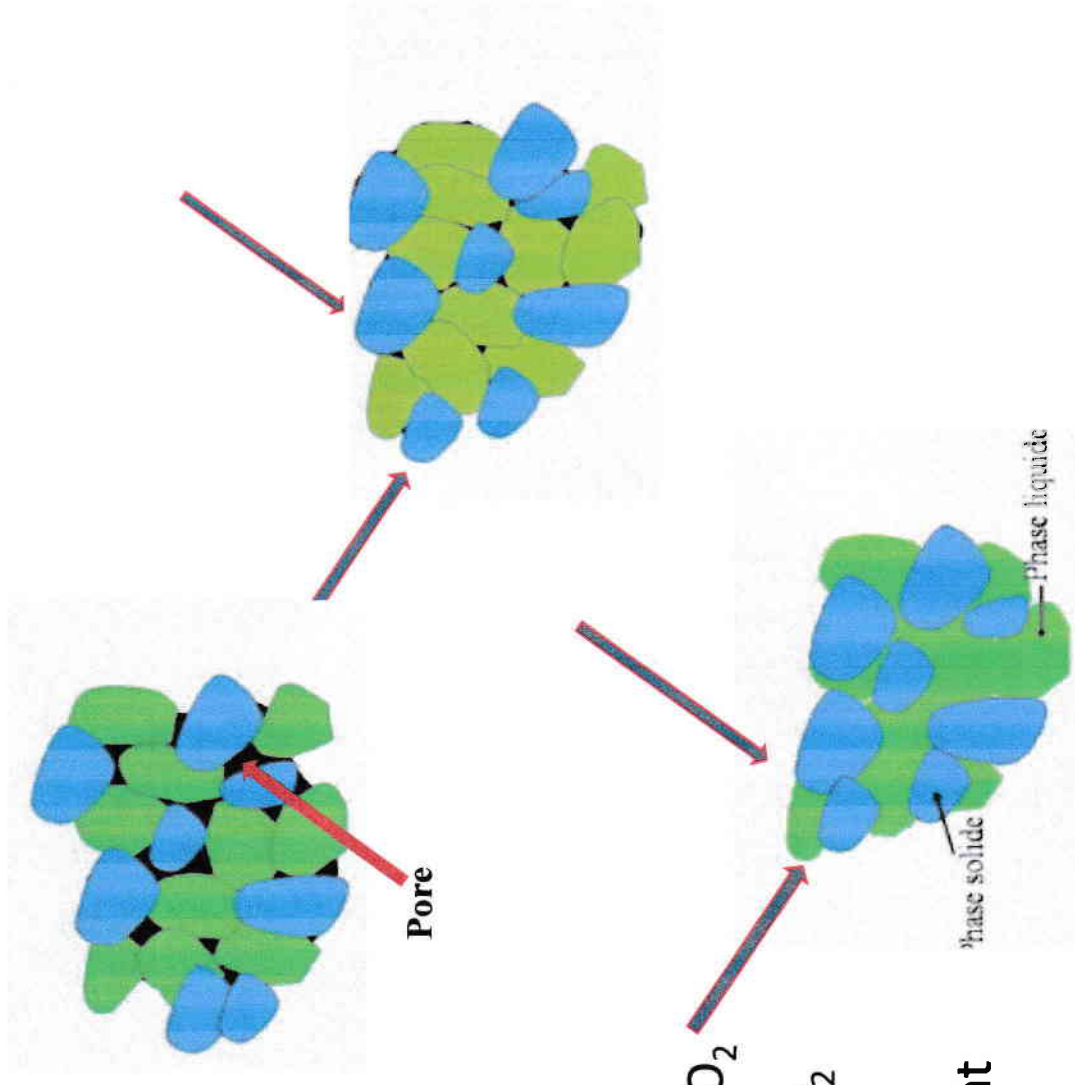
Dans le but d'oxyder ou fritter la matière ; le frittage se passe par la formation de quelques quantités de phases liquides.

Il s'utilise pour la conversion des matières pulvérulentes.



Phase liquide

Cette réaction s'emploie généralement avant la fusion du minerai dans les fours à cuve.



☞ Grillage de réduction

Le grillage réducteur transforme les métaux oxydés en état d'oxyde faible (réduction des oxydes supérieurs jusqu'aux oxydes inférieurs) ou directement métallique. Le procédé de traitement se manifeste en présence d'un agent réducteur gazeux, liquide ou solide.

La réaction de réduction peut se présenter de la façon suivante :



Il est largement utilisé pour l'obtention des métaux tels que : W, Ti, Mo, , etc. à partir des oxydes de métaux à l'aide des réducteurs H_2 , Mg, Ca, Na, etc.

Exemple de l'uranium



L'uranate UO_3 est transformé UO_2 ; celui-ci est soumis à l'action de l'acide fluorhydrique HF à environ **400 °C**



Le UF_4 (tétrafluorure) est mélangé avec du calcium pur et donnera :



Remarque : pour que cette réaction réussisse, il est préférable d'opérer sous argon pour éviter l'oxydation de l'uranium.

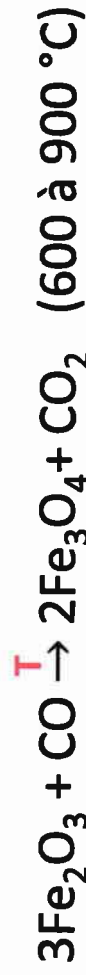
Exemple du fer spongieux

Pour l'obtention du fer spongieux (ou fer en éponge)



Réduction indirecte

Pour améliorer la propriété de susceptibilité magnétique de l'hématite, on procède par un grillage magnétisant



☞ Grillage Chlorurant

S'emploie pour transformer les oxydes et les sulfures de métaux en chlorures



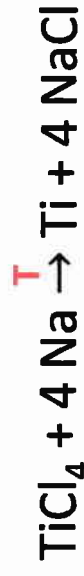
Exemple : Obtention du titane

Pour élaborer le Ti, on transforme des minerais titanifères concentrés en chlorure de Ti



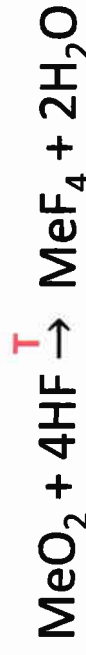
Action de Mg ou du Na → $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$

sur le chlorure de Ti



☞ Grillage Fluorérant

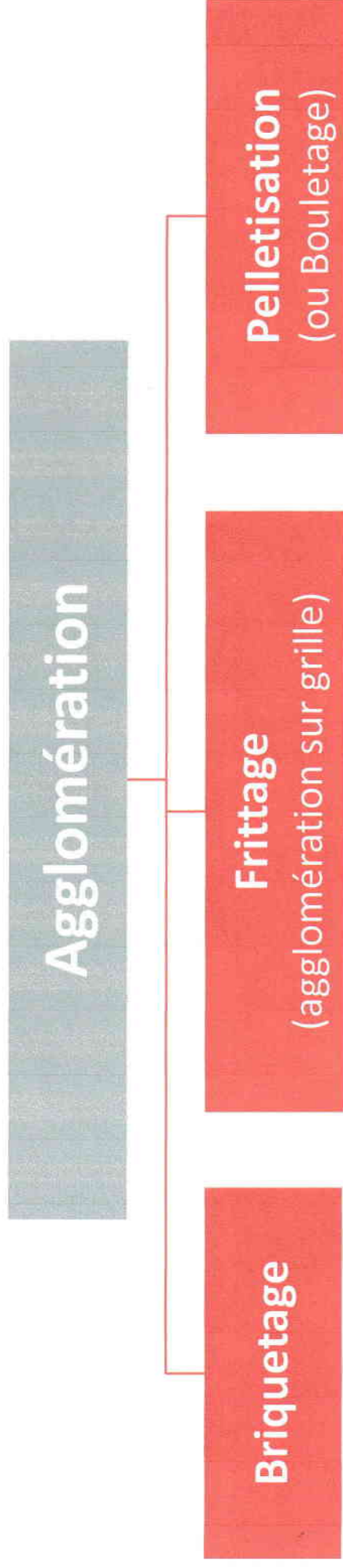
S'emploie pour transformer les oxydes des métaux en fluorures



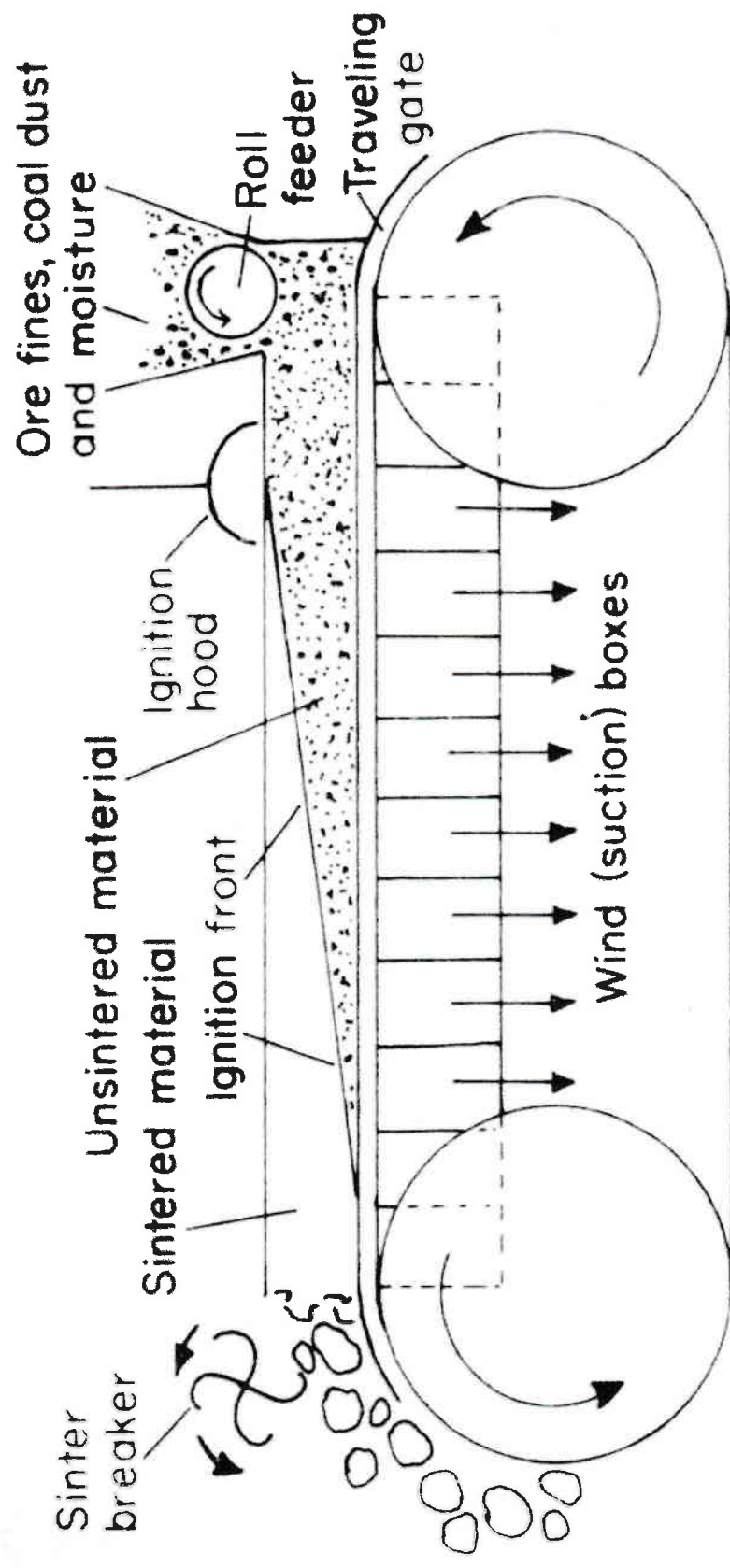
Agglomération des minerais

La récupération des poussières lors des procédés de séparation font qu'une partie des matières premières se présente sous forme de fines qui ne peuvent être traitées telles quelles dans les appareils métallurgiques.

Les fines doivent subir une agglomération convenable avant leur introduction dans l'appareil métallurgique tel que le Haut fourneau (par exemple pour l'élaboration de la fonte).



Procédé d'agglomération. Schéma de la grille Dwight-Lloyd



Fusion

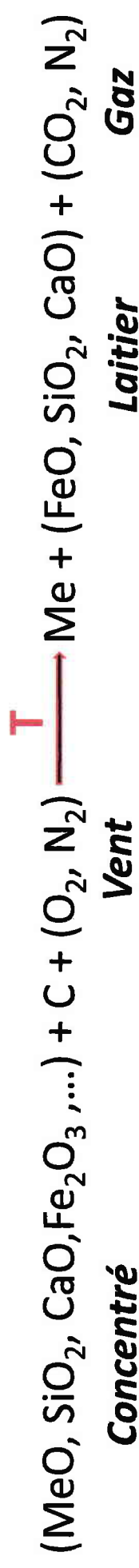
La fusion est une opération qui permet d'obtenir à l'état liquide, un métal ou un produit intermédiaire. Les températures élevées permettent l'élimination des éléments indésirables sous forme de laitiers, scories et fumées.

Il ne peut y avoir d'opération sans modification chimique. Il y a toujours au minimum, une interaction entre parois du four et le liquide qui peut aboutir à une pollution.

- 1- Fusion Réductrice
- 2- Fusion Oxydante
- 3- Fusion Métallothermique
- 4- Fusion de Réaction

Fusion Réductrice

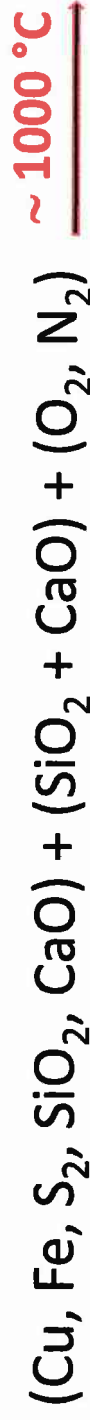
C'est le procédé le plus utilisé en métallurgie pour l'élaboration directe d'un métal ou alliage. Elle est employée pour obtenir par la voie de la réduction des oxydes des métaux avec l'utilisation des composées carbonifères et par la voie du transfert des roches stériles en laitier.



Me: métal contenant encore des impuretés telles que As, Sb, etc.

Fusion Oxydante

Cette fusion s'emploie pour l'extraction du métal en produit semi-fini nommé « Matte » qui est un alliage de sulfure des



Concentré

Fondant

Vent



Matte

Laitier

Gaz

Cette opération ne vise pas l'obtention du métal en état pur mais le passage de celui-ci dans le produit enrichi qui est la matte (alliage de sulfure de métaux). La teneur en cuivre qui était de 2 à 5 % dans le concentré deviendra $> \sim 30\%$ dans la matte.

Fusion Métallothermique

Elle s'emploie pour élaborer un métal pur à partir d'un composé (oxyde ou halogénure) ; par un autre métal qui est plus actif à la température de réduction par rapport à l'oxygène ou au chlore.



Ce procédé est utilisé pour la production des métaux rares (radioactifs et réfractaires)

⚒ Fusion de réaction

Elle se base sur l'interaction des sulfures et des oxydes des métaux lors du chauffage :
appelée grillage partiel et réaction



Le sulfure PbS est d'abord grillé à basse température selon **(1)**, ensuite on élève la t° pour obtenir la réaction **(2)** qui donne le Plomb



Affinage

L'affinage est le procédé au cours duquel, les impuretés solides ou sous forme de gouttelettes peuvent dans certaines conditions monter à la surface du métal liquide où elles seront évacuées.

L'action de la température peut jouer un rôle dans l'affinage en l'absence de réaction chimique ; il faut que le métal et l'impureté puissent se séparer par décantation en deux phases.

L'affinage consiste à l'élimination des impuretés jusqu'à des teneurs compatibles (admissibles) avec les emplois du métal. Cet affinage peut se faire soit par changement de phase soit par l'élimination par voie chimique ou bien par le raffinage électrolytique.

Types d'affinage

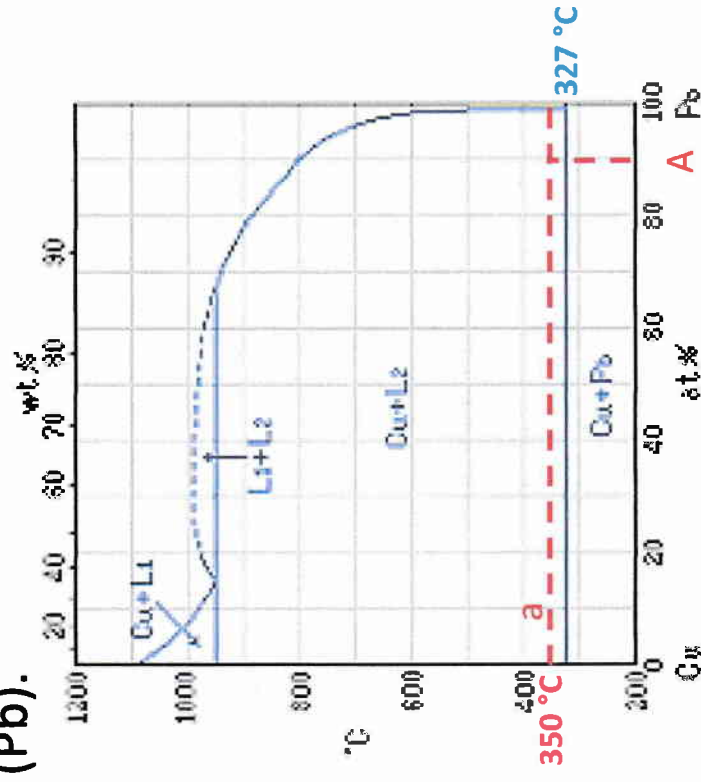
- 1- Affinage par Liquefaction
- 2- Affinage par Distillation
- 3- Affinage par Oxydation
- 4- Affinage par Sulfuration
- 5- Affinage par Chloration « par Chloruration »
- 6- Affinage par Formation de Carbonyles de Métaux
- 7- Affinage Electrolytique

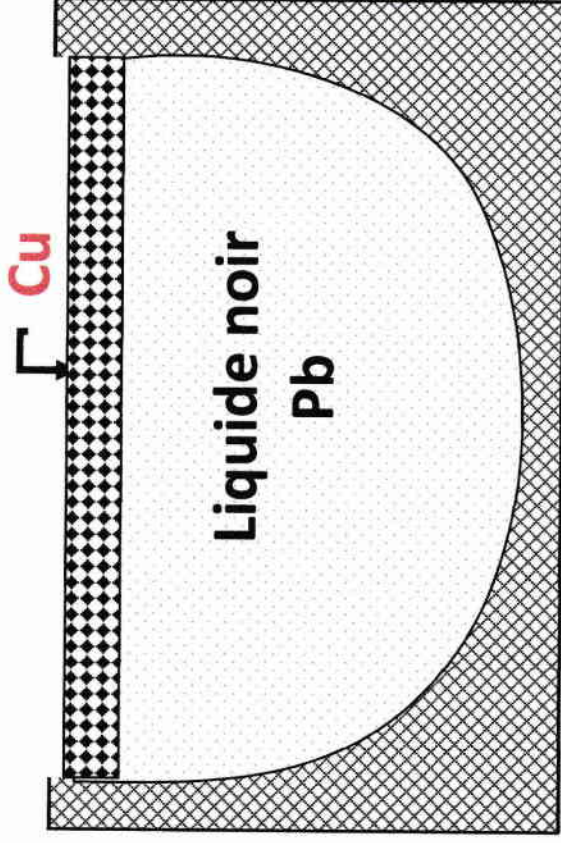
Affinage par Liquefaction

Il est basé sur le principe de la formation de deux phases liquide-liquide ou liquide-solide et de la séparation des phases selon leurs densités.

Ce processus est bien connu dans la métallurgie du plomb (Pb).

Exemple : le cas du plomb contenant quelques pourcentages de cuivre (A%), un simple chauffage à 350 °C provoque l'apparition d'une grande quantité de liquide de composition (a%) très pauvre en cuivre, à la surface de laquelle surnage des cristaux de cuivre pur (A%) qui peuvent être récupérés.





Pendant la séparation de deux phases (liquide-solide), la vitesse de la précipitation des gouttes est déterminée par la formule suivante.

$$V = \frac{2 (\rho_1 - \rho_2)}{9 \eta} g \cdot r^2$$

V : vitesse de la précipitation (vitesse de chute) des gouttes en m/s

ρ_1, ρ_2 : masses volumiques des phases en Kg/m³

η : viscosité du liquide (Pa.s)

r : rayon de la goutte en m

g : accélération en m/s²

La masse volumique des cristaux de cuivre

$$\rho_{Cu} = 9000 \text{ Kg/m}^3$$

La masse volumique des cristaux de plomb

$$\rho_{Pb \text{ liq}} = 10500 \text{ Kg/m}^3$$

⚡ Affinage par distillation

Basé sur la volatilisation différente des métaux et des composés des métaux.

Ce processus s'emploie dans la métallurgie du zinc et pour la fabrication d'un certain nombre de métaux légers et rares.

Ce processus s'emploie dans la métallurgie de Zn, Mg et pour la fabrication d'un certain nombre de métaux légers et rares.

Exemple:

Le Zn passe de 98.5 % à 99.994 %

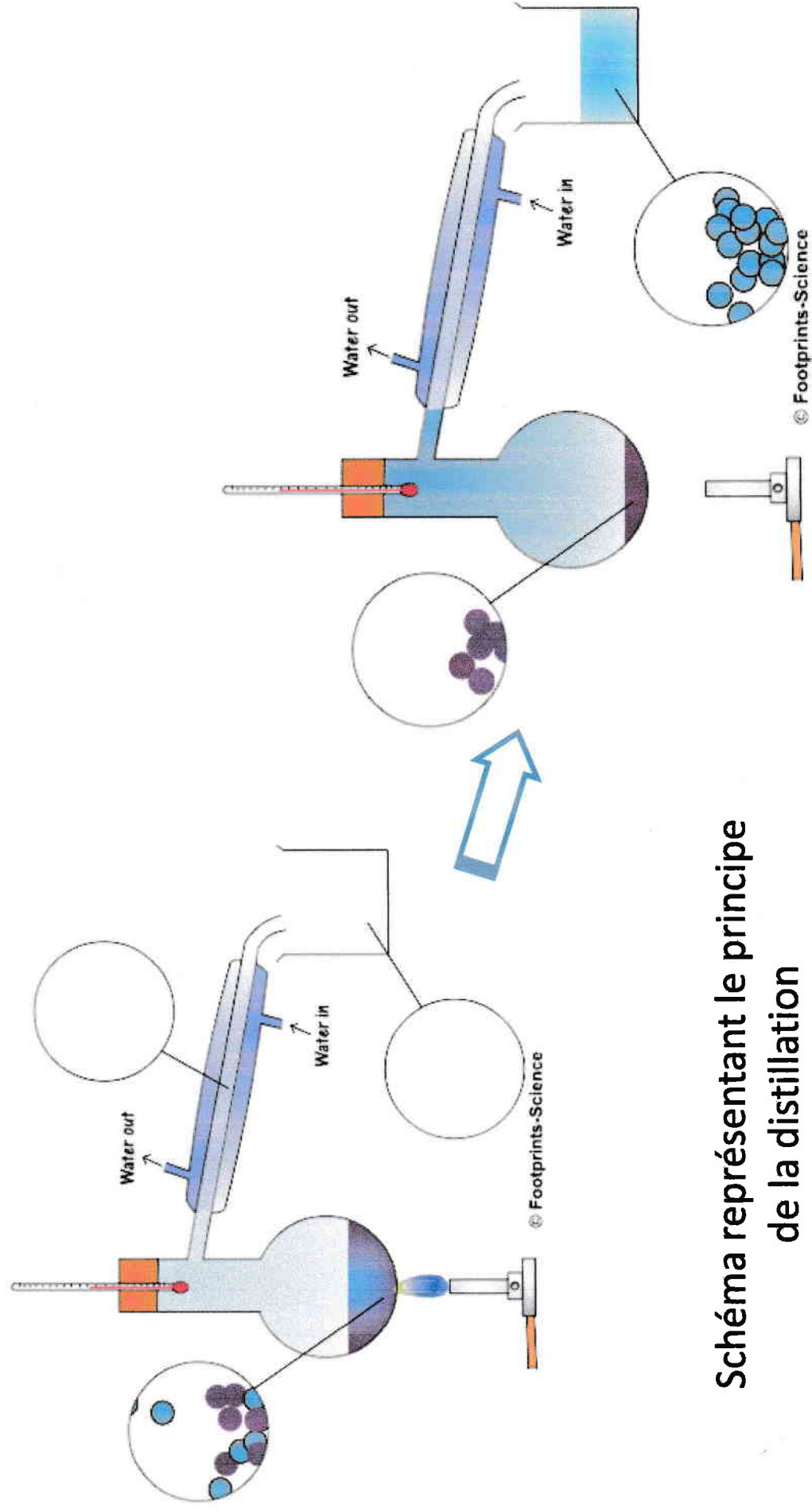


Schéma représentant le principe
de la distillation

⚒ Affinage par oxydation

Il est basé sur la différence de l'activité du métal et des impuretés par rapport à l'oxygène.

Les oxydes et impuretés obtenus de cette réaction flottent à la surface des métaux en formant le laitier.

Il faut évidemment que l'affinité de l'oxygène pour le métal soit inférieure à son affinité pour les impuretés.



Affinage par sulfuration

Il est utilisé pour la purification des métaux qui sont plus actifs par rapport au soufre ; le résultat de ce processus, est qu'on obtient deux phases qui ne se mélangent pas mais qui se séparent l'une de l'autre par liquation



Exemple

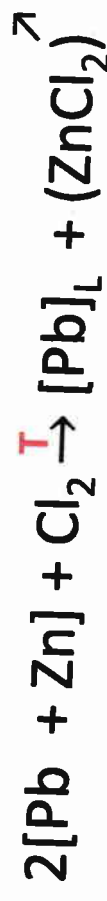
La sulfuration du cuivre par le soufre menée dans le chaudron avec le Pb noir à la température de 700 °C.

Un apport de soufre pulvérulent qui a plus d'affinité pour le cuivre que pour le plomb, se combine au cuivre donnant une crasse cuivreuse qui sera écrémée pendant la sulfuration.

⚔ Affinage par Chloration

Il est basé sur la différence des activités du métal et des impuretés par rapport à chlore.

Les chlorures des impuretés flottent à la surface du métal où ils se volatiliseront.



⚡ Affinage par formation des carbonyles

Les composés du type $\text{Mx}(\text{CO})_y$, se forment à une basse température, sous pression d'oxyde de carbone et se décomposent par élévation de température à la pression atmosphérique.

On peut former du Nickel carbonyle à température faible selon la réaction suivante



Ce corps gazeux est envoyé dans un décomposeur à 180°C où la réaction inverse permet la formation du Nickel pur sous forme de petites billes.



Affinage électrolytique

Le métal à affiner est mis sous forme d'électrode. Ces électrodes sont montées dans des installations d'électrolyse où elles jouent le rôle d'anode.

Le liquide électrolytique est suivant les cas, une solution aqueuse d'un sel du métal ou d'un mélange de sels fondus.

Au cours de l'opération, l'anode se dissout progressivement dans l'électrolyte et le métal, plus pur, apparaîtra à la cathode.

Suivant la température de fusion du métal, sa densité et les conditions d'électrolyse ; soit ils restent accrochés à la cathode ou bien se rassemblent à la surface ou au fond du bain.

Selon leur nature et les conditions d'affinage, les impuretés se dissolvent dans le bain ou tombent au fond du bac en donnant des boues qui contiennent souvent des produits intéressants à récupérer.

Réacteurs en pyrométallurgie

Exemple de fours de séchage, grillage, frittage et calcination

Four	Métaux	Matières premières utilisées	Application
Sécheur à serpentins de vapeur Sécheur à lit fluidisé Sécheur flash	Cu et autres	Concentrés	
Four rotatif	La plupart des métaux devant subir un séchage. Vaporisation du ZnO. Calcination de l'alumine, du Ni et ferroalliages. Brûlage de films photographiques pour divers. production de métaux précieux. Déshuilage des déchets de Cu et d'Al.	Minerais, concentrés et déchets et résidus divers.	Applications de séchage, de calcination et de vaporisation. Utilisation comme incinérateur.

Exemples de fours de séchage, grillage, frittage et calcination

Four	Métaux	Matières premières utilisées	Application
Four à lit fluidisé	Cuivre et zinc Al_2O_3	Concentrés. $\text{Al}(\text{OH})_3$	Calcination et grillage.
Appareil de frittage à soufflage d'air	Zinc et plomb.	Concentrés et matières premières secondaires.	Frittage
Appareil de frittage à extraction d'air	Zinc et plomb	Concentrés et matières premières secondaires.	Frittage
Appareil de frittage à convoyeur métallique	Ferroalliages, Mn, Nb	Minerais	D'autres applications sont possibles.
four à soles étagées Herreshoff	Mercure et métaux réfractaires Molybdène (récupération de rhénium)	Minerais et concentrés	Grillage, calcination

Exemples de fours de fusion et de conversion

Four	Métaux	Matières premières utilisées
Creuset fermé à garnissage réfractaire	Métaux réfractaires, ferroalliages spéciaux.	Oxydes métalliques
Four à creuset	Métaux réfractaires, ferroalliages spéciaux.	Oxydes métalliques
Baiyin	Cuivre	Concentrés
Four à arc électrique	Ferroalliages	Concentrés, minéral
Four à arc électrique immergé	Métaux précieux, cuivre, ferroalliages.	Laitier, matières secondaires, concentrés.

Exemples de fours de fusion et de conversion

Four	Métaux	Matières premières utilisées
Four tournant	Aluminium, cuivre, métaux précieux	Déchets et autres mat. secondaires
Four tournant basculant	Aluminium	Déchets et autres mat. secondaires
Four réverbère	Aluminium, cuivre, autres	Déchets et autres mat. secondaires, cuivre noir
Haut-fourneau	Fonte, plomb, plomb/zinc, cuivre, métaux précieux, ferromanganèse à haute teneur en carbone.	Concentrés, la plupart des matières secondaires
Four flash Inco	Cuivre, nickel	Concentrés

Exemples de fours de fusion

Four	Métaux	Matières premières utilisées	Commentaire
À induction	La plupart	Métal de première fusion et déchets	L'agitation induite favorise le processus d'alliage. Procédé sous vide pour certains métaux.
Four de fusion à bombardement électronique	Métaux réfractaires	Métal de première fusion et déchets	
Rotatif	Aluminium, plomb	Déchets de diverses nuances	Fondants et sels utilisés pour les matrices complexes. La configuration du bain ou de la sole peut varier.
Réverbère	Aluminium (primaire et secondaire)	Déchets de diverses nuances	Fusion ou maintien en température

Exemples de fours de fusion

Four	Métaux	Matières premières utilisées	Commentaire
À cuve	Cuivre	Cathodes cuivre et déchets neufs	Conditions réductrices.
Tambour (Thomas)	Cuivre	Déchets neufs de cuivre	Fusion, affinage thermique
Creusets chauffés (cuves indirectes)	Plomb, zinc	Déchets neufs	Fusion, affinage, alliage.
Creusets à chauffage direct	Métaux précieux	Métal de première fusion	Fusion, alliage.