

# Licence III

## « Valorisation des Ressources Minérales »



### UEF 3.2.1

Nombre de Crédits : 6      Coefficient : 3

**Dr H. BOUTEFNOUCHET**

# HYDROMÉTALLURGIE

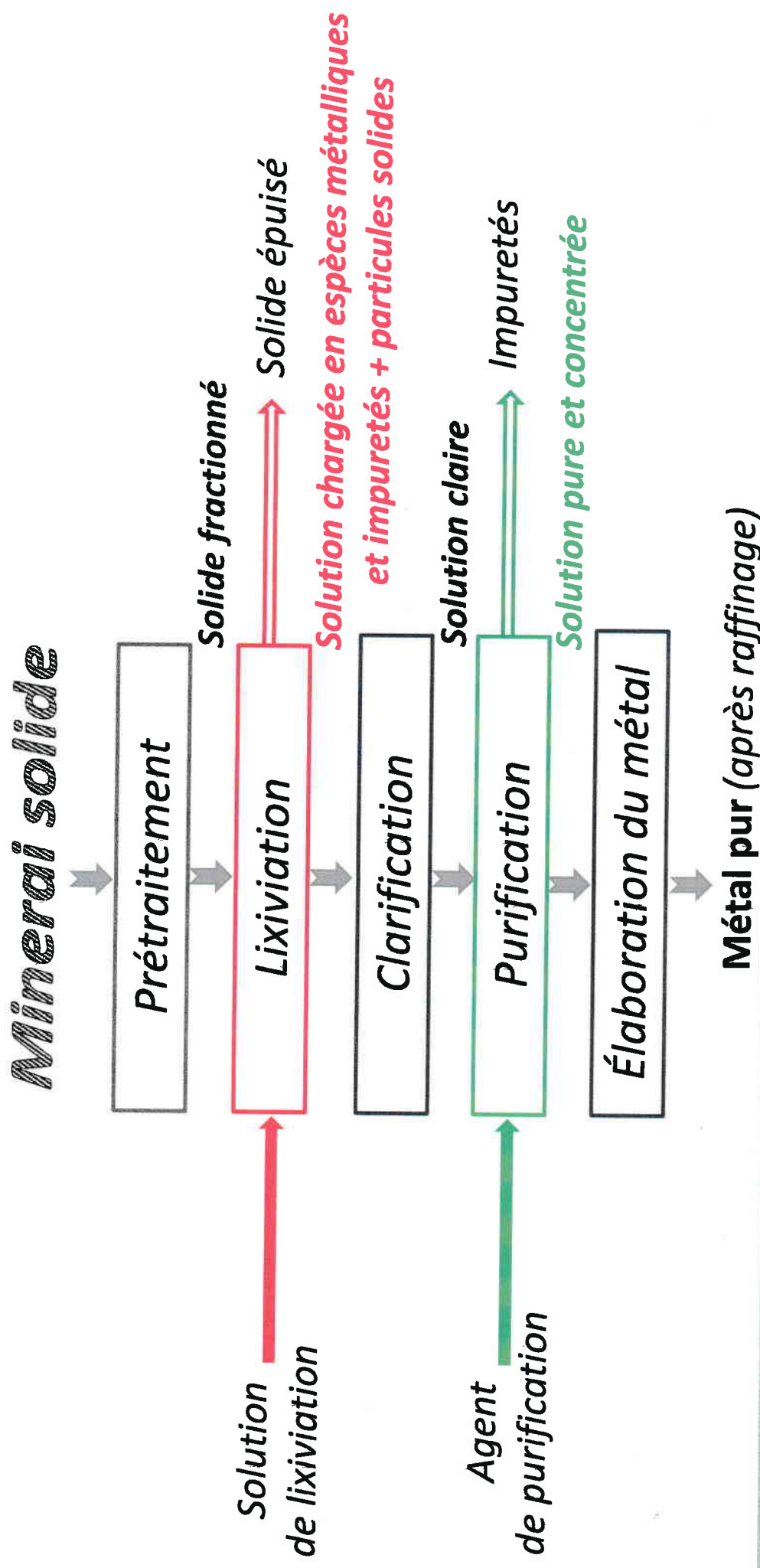
L'élaboration des métaux par voie humide consiste à amener le métal ou un de ses composés **en solution** pour **le séparer** des matières stériles. On procède ensuite à une précipitation à partir de cette solution.

L'extraction par voie humide « Hydrométallurgie » s'est développée pour le fait qu'elle permet d'exploiter à meilleur compte les minerais pauvres qui deviennent plus courants .

Ainsi, l'ensemble des opérations du traitement par voie humide s'applique à des matières premières qui peuvent être:

- Du minerai brut,
- Des concentrés,
- Des produits industriels,
- Des déchets de métallurgie, etc.

# Schéma du traitement d'un minerai par hydrométallurgie



# ***Prétraitement***

Comme pour l'extraction par voie sèche, le prétraitement du minerai est une opération qui a pour but de rendre plus efficace l'étape suivante. Dans un premier temps, le minerai est concassé puis broyé en vue de séparer les différents constituants solides, les uns contenant l'élément recherché, les autres les éléments sans valeur.

Deux types généraux de traitement peuvent être ensuite appliqués :

- Séparation physique des différents constituants dans lesquels la nature de l'espèce minérale reste stable (inchangée)
- Prétraitement chimique qui permet au contraire d'obtenir une nouvelle espèce solide

- Tri mécanique
- Séparation par densité
  - Flottation
- Séparation magnétique
- Séparation électrostatique

### Moyens

- Généralement constitué par des grillages

### Objectifs

- Diminuer les frais de transport de la mine à l'installation de lixiviation.
- Réduire la taille de cette installation
- Réduire la consommation des réactifs lors de la lixiviation par élimination des roches stériles
- Décomposer un sel
- Oxyder certains sels
- Réduire certains oxydes
- Transformer en sels solubles des composés réfractaires



# ***Lixiviation***

La lixiviation est une opération qui a pour but de transférer en solution aqueuse sous forme d'ions ou d'espèce solubles, l'élément ou les éléments recherchés.

Le problème posé par la lixiviation est plus complexe car la matière première (le minéral prétraité) contient beaucoup d'impuretés consommatrices potentielles de réactifs qu'il faudrait éviter de mettre en solution.

On privilégiera dans le choix des solutions de lixiviation celles qui sont peu chères, spécifiques de l'élément à mettre en solution, si possible, et compatibles avec les matériaux constituant les appareillages, donc non corrosives.

Selon la nature du réactif utilisé, on distingue les lixiviations suivantes:

|                                                                                                           |                                                                                                               |                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  Lixiviation à l'eau |  Lixiviation alcaline    |  Lixiviation oxydante    |
|  Lixiviation acide   |  Lixiviation complexante |  Lixiviation bactérienne |

## ⚡ Lixiviation à l'eau

L' eau est utilisée comme agent de lixiviation pour solubiliser les sulfates ou les chlorures formées à la suite du traitement de grillage.

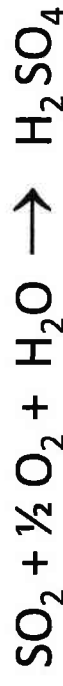
## ⚡ Lixiviation acide

C'est la lixiviation la plus importante; l'acide sulfurique est le plus employé. Son coût est faible, il ne pose pas de problèmes graves de corrosion et il est efficace vis-à-vis de nombreux minéraux. On peut dissoudre ainsi de nombreux oxydes (ZnO, etc.) des composés (Cu(OH)<sub>2</sub>, etc.).

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> présente l'avantage de ne pas attaquer la gangue siliceuse par contre il réagit avec les carbonates.

Vis-à-vis de l'environnement, les ions sulfates peuvent être facilement éliminés par précipitation des sulfates de calcium.

Le grillage des sulfures génère du dioxyde de soufre qui peut redonner de l'acide sulfurique par oxydation à l'air selon la réaction :



Ce type de lixiviation est utilisé dans l'hydrométallurgie de Cu, Zn, Ni, etc.

D'autres acides sont peu employés tels que « HCl » qui intervient dans le traitement des résidus où l'on extrait certains métaux comme le Co, Pb, etc. ainsi que dans la lixiviation des minerais de Sn.

On utilise également l'eau régale ( $\text{HNO}_3 + 3 \text{HCl}$ ) qui permet de lixivier le minerai où le Pt est à l'état natif.

Ces acides présentent l'inconvénient d'être très corrosifs en solution et à l'état de vapeur.

## 🚫 Lixiviation alcaline

Elle permet de mettre en solution des éléments tels que l'Al, le W par l'hydroxyde sodium. Elle présente une corrosion faible et une bonne sélectivité.

Le Fe que l'on rencontre dans quasiment tous les minerais n'est pas lixivié et les gangues carbonates ne sont pas attaquées.



## ⚔ Lixiviation complexante

Certains métaux sont solubles en milieu complexant

- En milieu ammoniacal : les métaux comme le Cu, Ni, Zn, etc. donnent des ions complexes solubles



- En milieu carbonate : l'uranium et le thorium donnent des complexes solubles.

*Exemple:* le dioxyde d'uranium forme avec des ions carbonatés un complexe soluble

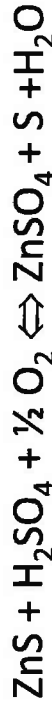


## Lixiviation oxydante

De nombreuses réactions de lixiviation en présence d'un agent oxydant très souvent l'oxygène. Elle permet de transformer le composé métallique en une forme plus soluble ou plus facilement lixiviable.

### Exemples

- A 110 °C en présence d'oxygène, l'acide sulfurique dilué attaque le sulfure de zinc avec formation d'un sulfate soluble et du soufre insoluble.

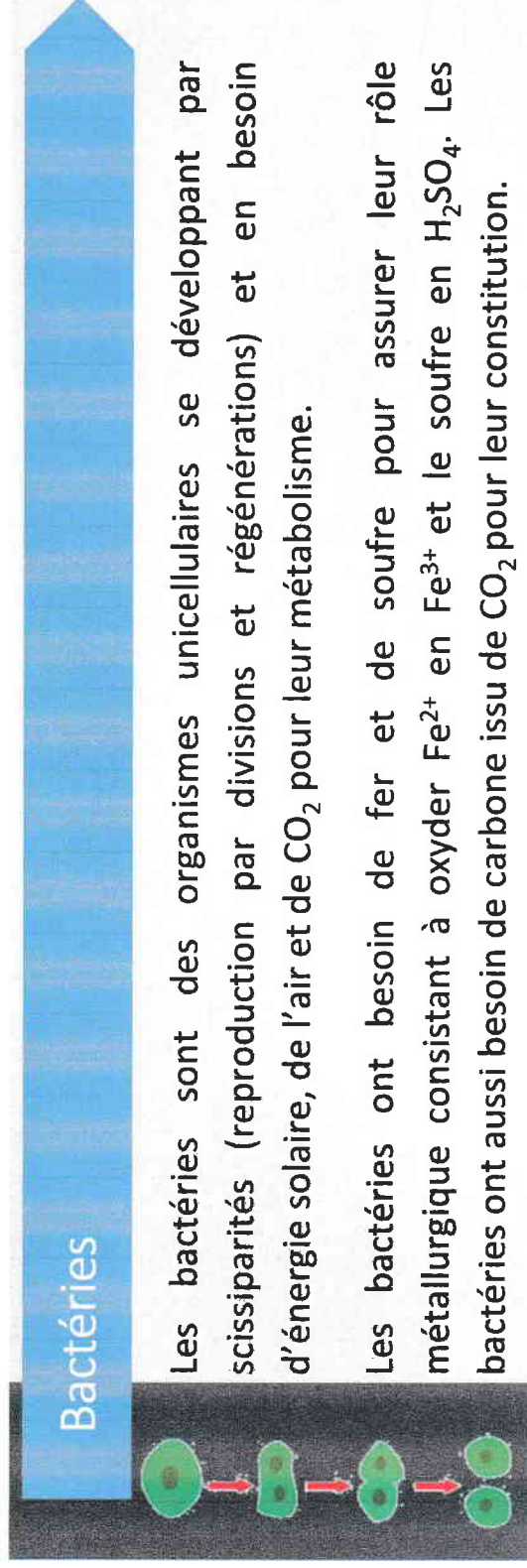


- Oxydation des sulfures de cuivre par le fer ferrique



## Lixiviation Bactérienne

La méthode biologique de traitement pour séparer les métaux utiles du minerai par action des **bactéries** sur les réactions chimiques d'oxydo-réduction, est connue sous le nom de lixiviation bactérienne ou bio-lixiviation (également lixiviation biologique).



La biolixiviation est une méthode alternative économiquement avantageuse au procédé grillage-lixiviation, étant donné qu'elle consomme moins d'énergie, permet une bonne sélectivité et ne produit pas d'émissions de dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ).

Les bactéries, catalysent certaines réactions chimiques thermodynamiquement possibles mais extrêmement lentes à température ambiante.

La biolixiviation peut être utilisée *in-situ* mais elle est surtout employée pour traiter des minerais ou stériles disposés en amas ou en tas sur des sols étanches ( voir *technologie de la lixiviation en pages 14 - 15* )

Ce type de traitement est mis en œuvre dans l'hydrométallurgie du cuivre, d'uranium et dans le cas des minerais complexes et des minerais pauvres.

*Exemple de minerai sulfuré de cuivre ( conditions:  $t^\circ$  optimale  $35^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 2.3$ )*

La pyrite en présence d'oxygène et d'eau est lentement oxydée selon la réaction 1.



Les bactéries telles que « Thiobacillus ferrooxidans » agissent comme des catalyseurs et accélèrent la formation de sulfate ferrique suivant la réaction 2:

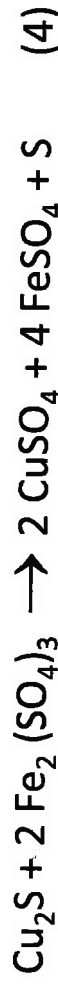
Bactérie



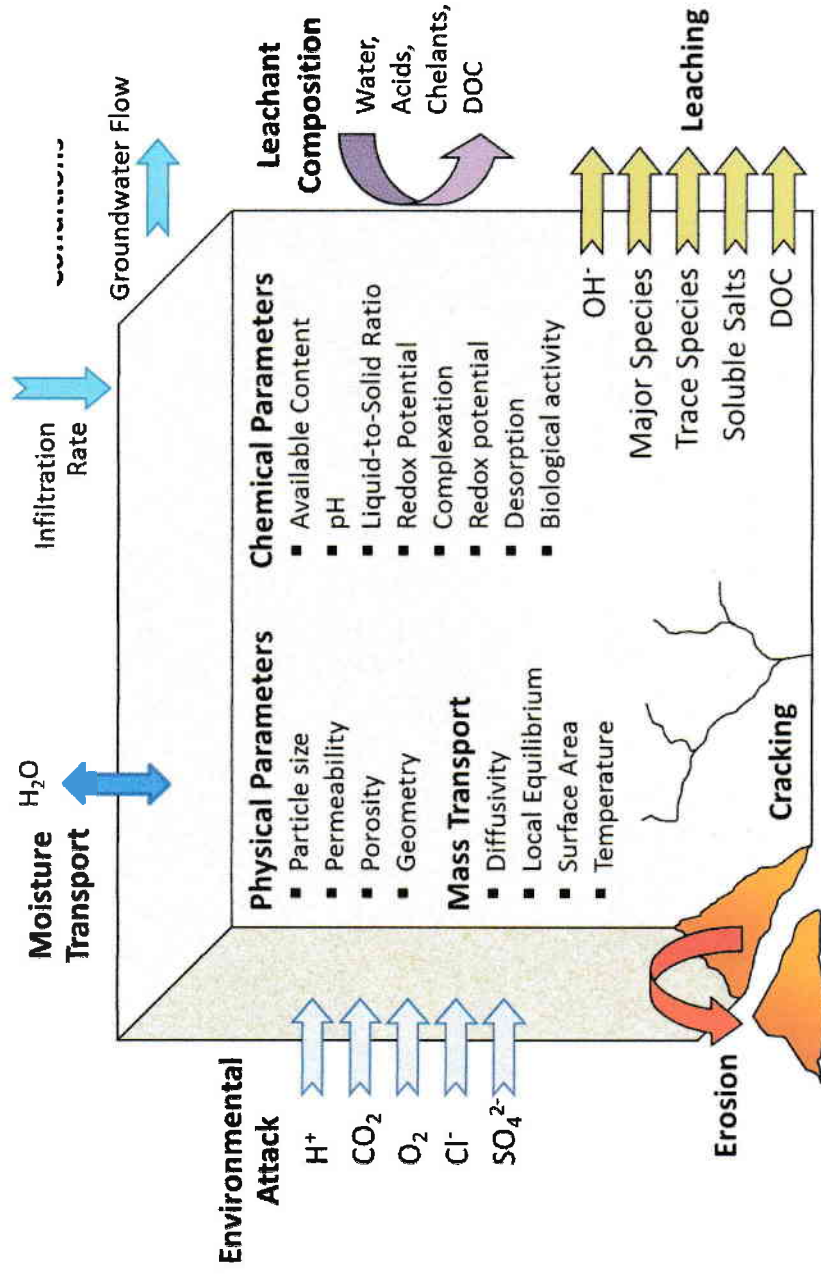
Le sulfate ferrique réagit avec la pyrite pour former du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et du sulfate ferreux :



Le sulfate ferrique réagit également avec un minéral sulfuré de cuivre, tel que la chalcocite, pour former du sulfate de cuivre, du sulfate ferreux et du soufre élémentaire:



# Paramètres de la lixiviation



**Facteurs physiques et chimiques influençant la lixiviation**

Source: <https://www.vanderbilt.edu/leaching/leaching-process/>



# Technologie de la lixiviation

Les minerais riches permettent des investissements en matériels et conduisent donc à des opérations plus rapides et plus complètes, tandis que dans le cas des minerais pauvres, on choisit les opérations les plus simples. Les différents techniques de lixiviation utilisés sont :

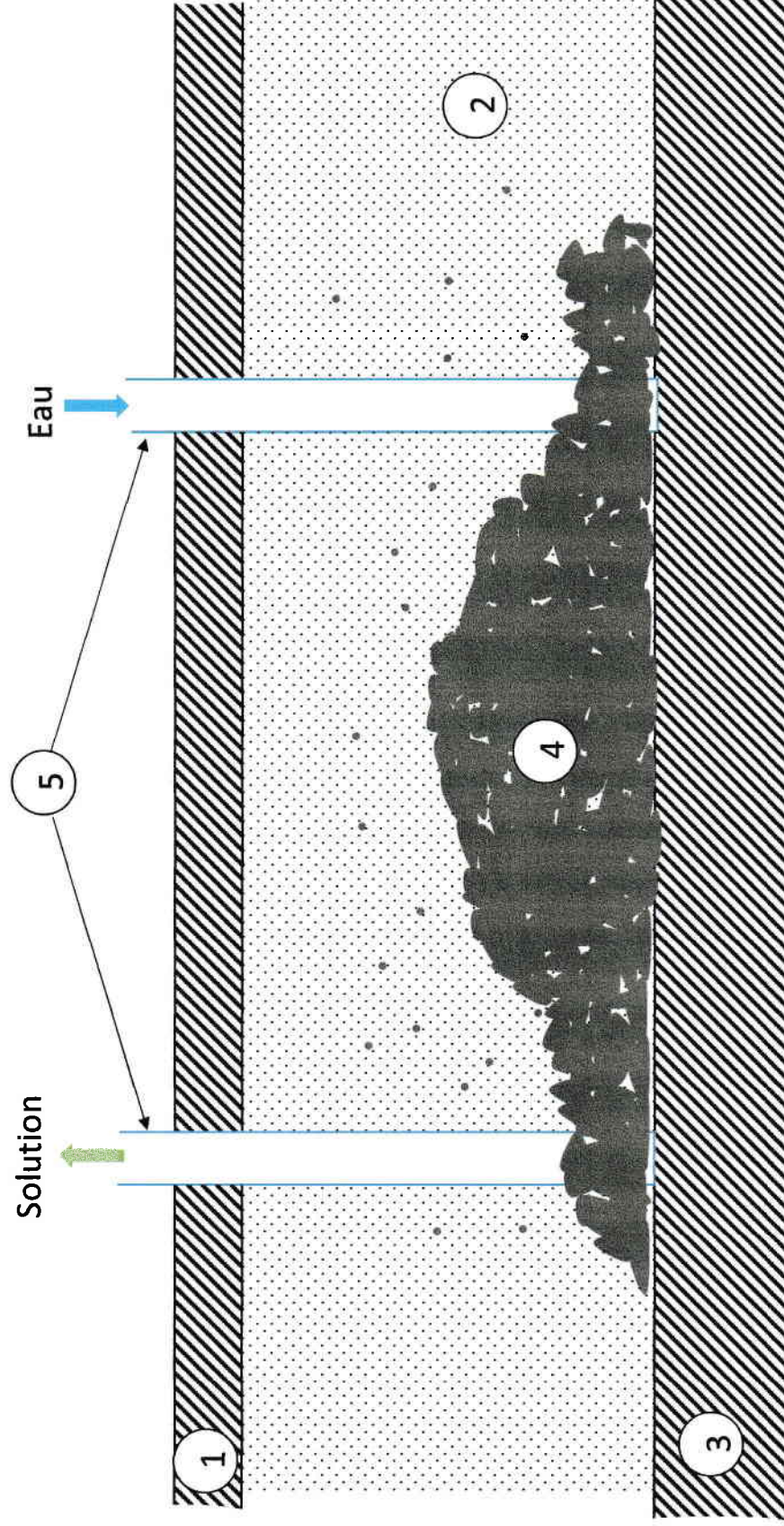
## **Lixiviation in-situ (*In-situ leaching*)**

Elle s'applique directement au minerai en place sans avoir besoin d'effectuer des opérations d'extraction mécanique et de transport.

Elle est particulièrement utilisée pour les traitements des minerais de cuivre (ayant une teneur  $\leq 0.15\%$ ).

Il existe deux méthodes de lixiviation in situ:

- La première par irrigation (spraying), qui est appliquée lorsque le gisement est exposé et la solution de lixiviation est arrosée sur le dessus du gisement
- la seconde, est la lixiviation par injection, qui est appliquée lorsque le gisement est enterré et la solution de lixiviation est injectée dans le gisement à travers un système de tuyaux verticaux perforés



### Lixiviation in-situ

La solution aqueuse est récupérée par pompage en fond de mine ou dans un tunnel au point le plus bas du gisement.

① & ③ : Couches imperméables à l'eau ② : Couche perméable à l'eau

④ : Gisement de cuivre ⑤ : Trous (naturels ou artificiels)

## **Lixiviation en tas (*Heap leaching /Dump leaching* )**

Elle consiste à former avec le minerai concassé, un tas sur un sol étanche muni de rigoles destinées à collecter le liquide utilisé pour l'arrosage de ce tas.

Pour réaliser ce type de lixiviation, il est nécessaire d'avoir le fond du terrain en roche ou d'autre matériel imperméable à l'eau.

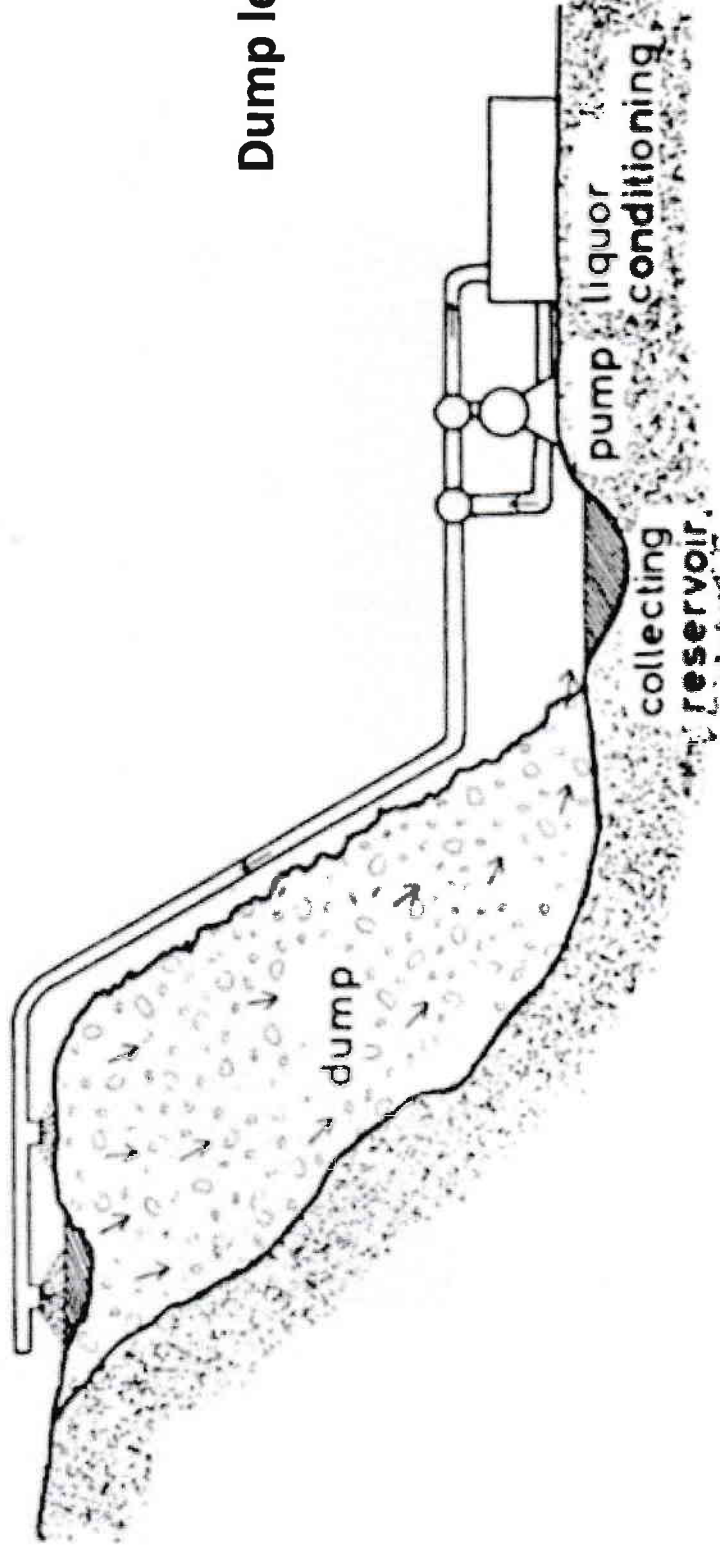
Pour ce type de lixiviation, on retient deux cas.

Le « dump leaching » où le minerai est placé en tas sur une surface naturellement imperméable. La solution lixivante, dans ce cas est aspergée par dessus le tas; par la suite on récupère la solution enrichie en bas du tas.

Le « heap leaching » dont le principe est le même que pour le « Dump leaching », sauf que dans ce cas, le tas de minerai est placé sur une surface rendue artificiellement imperméable.

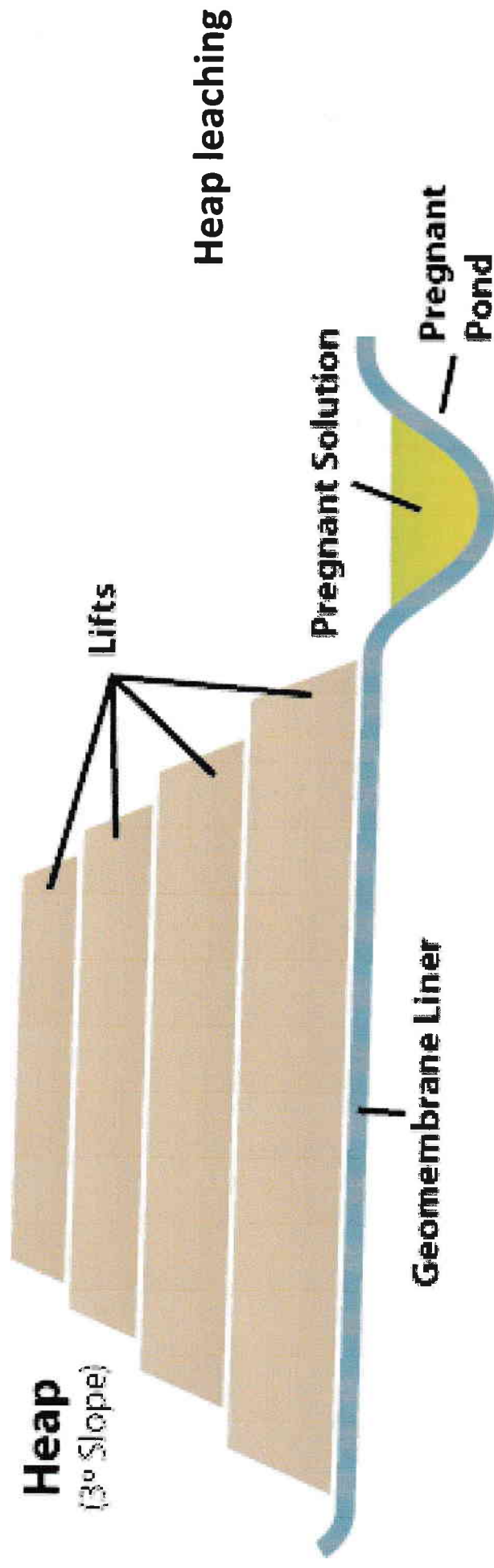


liquor distribution



Dump leaching

Source: [https://www.alibaba.com/product-detail/Gold-or-copper-heap-leaching-process\\_60684214934.html](https://www.alibaba.com/product-detail/Gold-or-copper-heap-leaching-process_60684214934.html)

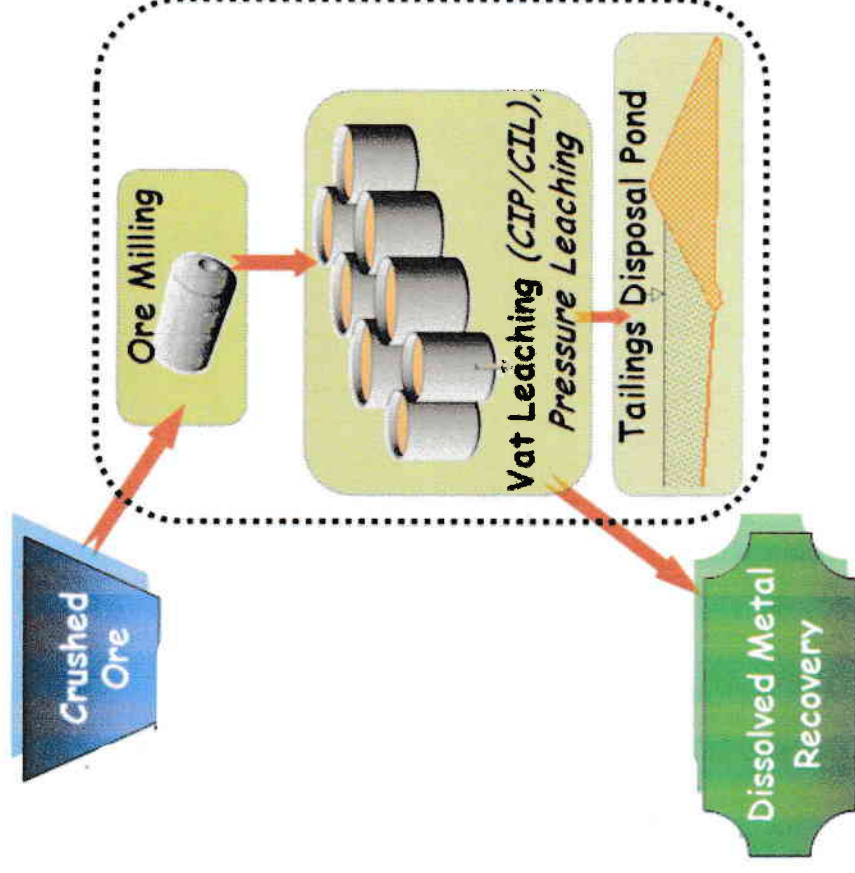


Source: [http://www.ore-max.com/?page=how\\_it\\_works](http://www.ore-max.com/?page=how_it_works)

## Lixiviation en cuve (*Vat leaching*)

Cette technique consiste à mettre le minerai concassé dans des stalles dont la partie inférieure soutenant le lit de minerai joue le rôle de filtre et y verser la solution de lixiviation. Ceci permet de récupérer toute la solution chargée des éléments utiles en dessous de la cuve. Elle s'applique à des minerais dont la teneur est suffisante.

Source: <http://www.euromines.org/files/mining-europe/mining-techniques/batforheapleaching-feb2013-c.zanbak-euromines.pdf>



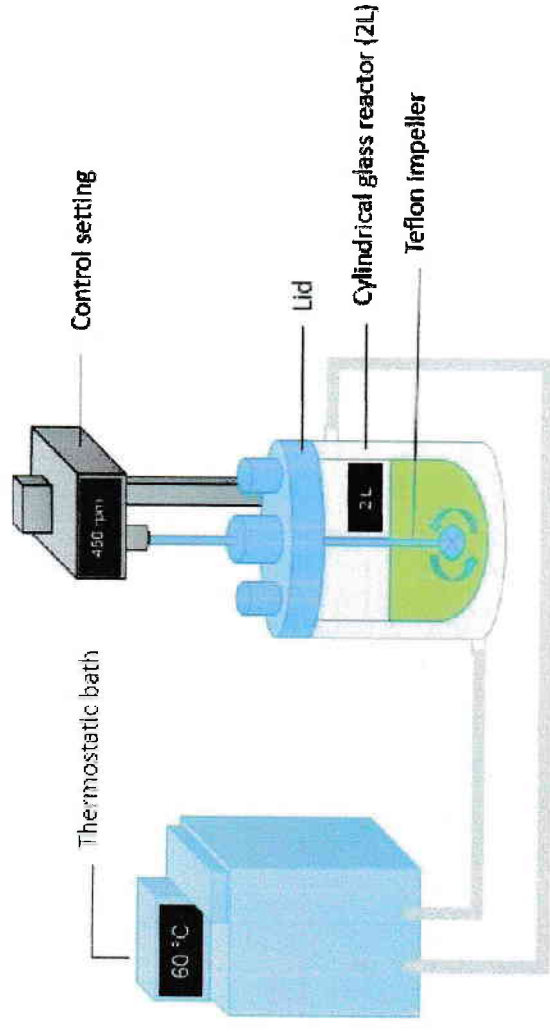


## Lixiviation par agitation ou en réacteur agité (*Agitation leaching / tank leaching*)

On fait suivre le concassage par un broyage de minerais riches afin de mettre à nu l'espèce à lixivier.

La poudre obtenue est mise en suspension dans la solution de lixiviation et constitue la pulpe.

L'agitation de cette suspension permet d'accélérer les phénomènes de transfert et par là d'accélérer la lixiviation. Ces lixiviations en réacteur agité peuvent exiger des températures élevées et des réactifs concentrés. Exemple : l'acide sulfurique concentré à chaud.



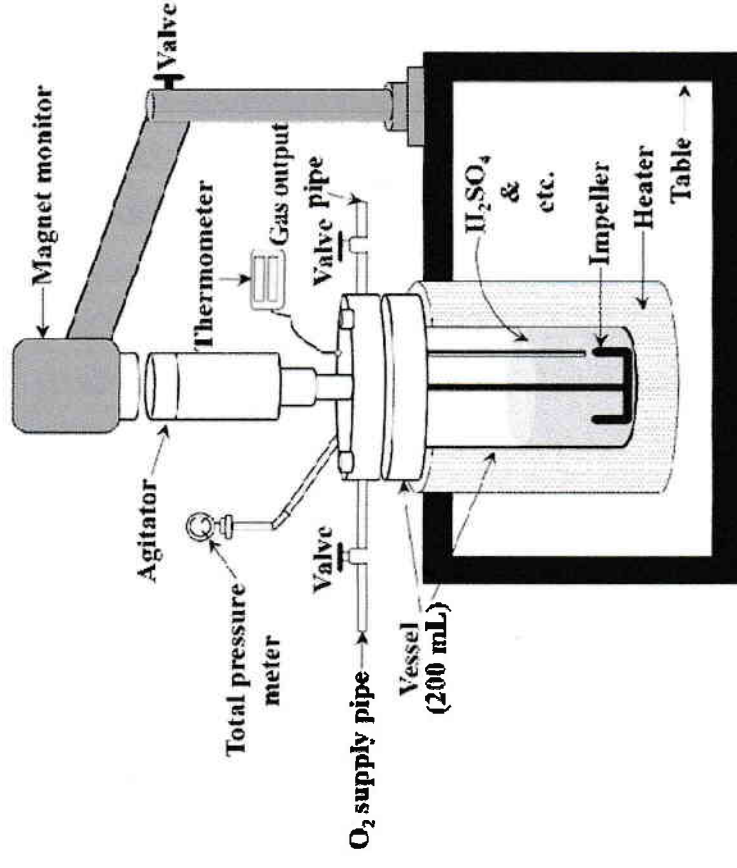
Source: [https://www.researchgate.net/figure/A-schematic-diagram-of-the-agitated-leaching-reactor-used-in-this-study\\_fig1\\_336649896](https://www.researchgate.net/figure/A-schematic-diagram-of-the-agitated-leaching-reactor-used-in-this-study_fig1_336649896)

## Lixiviation en autoclave (*Autoclave Leaching*)

L'utilisation d'un gaz sous pression permet :

- d'accroître la température d'ébullition de la solution lixiviante.
- d'accroître la vitesse de la réaction et d'augmenter le rendement de lixiviation.

Les autoclaves utilisés pour réaliser ces opérations sont fabriqués en matériaux résistants à la corrosion tels que : les alliages spéciaux, acier inoxydables, etc. Ils peuvent être équipés de turbo-mixeurs pour permettre un bon contact de gaz avec la pulpe. Les autoclaves atteignent généralement des températures de 120 °C et des pressions  $P = 5 \div 10$  bar.



Source: [https://www.researchgate.net/figure/A-schematic-illustration-of-an-autoclave-for-high-pressure-oxidative-leaching\\_fig12\\_318850774](https://www.researchgate.net/figure/A-schematic-illustration-of-an-autoclave-for-high-pressure-oxidative-leaching_fig12_318850774)

# Lixiviation: Modes d'opération

La mise en œuvre de la lixiviation, comme un grand nombre d'opérations industrielles, peut être réalisée :

- En continu ou en discontinu,
- En un seul étage ou en étage multiples,
- En co-courant ou en contre-courant.

## *Cas de la lixiviation par agitation*

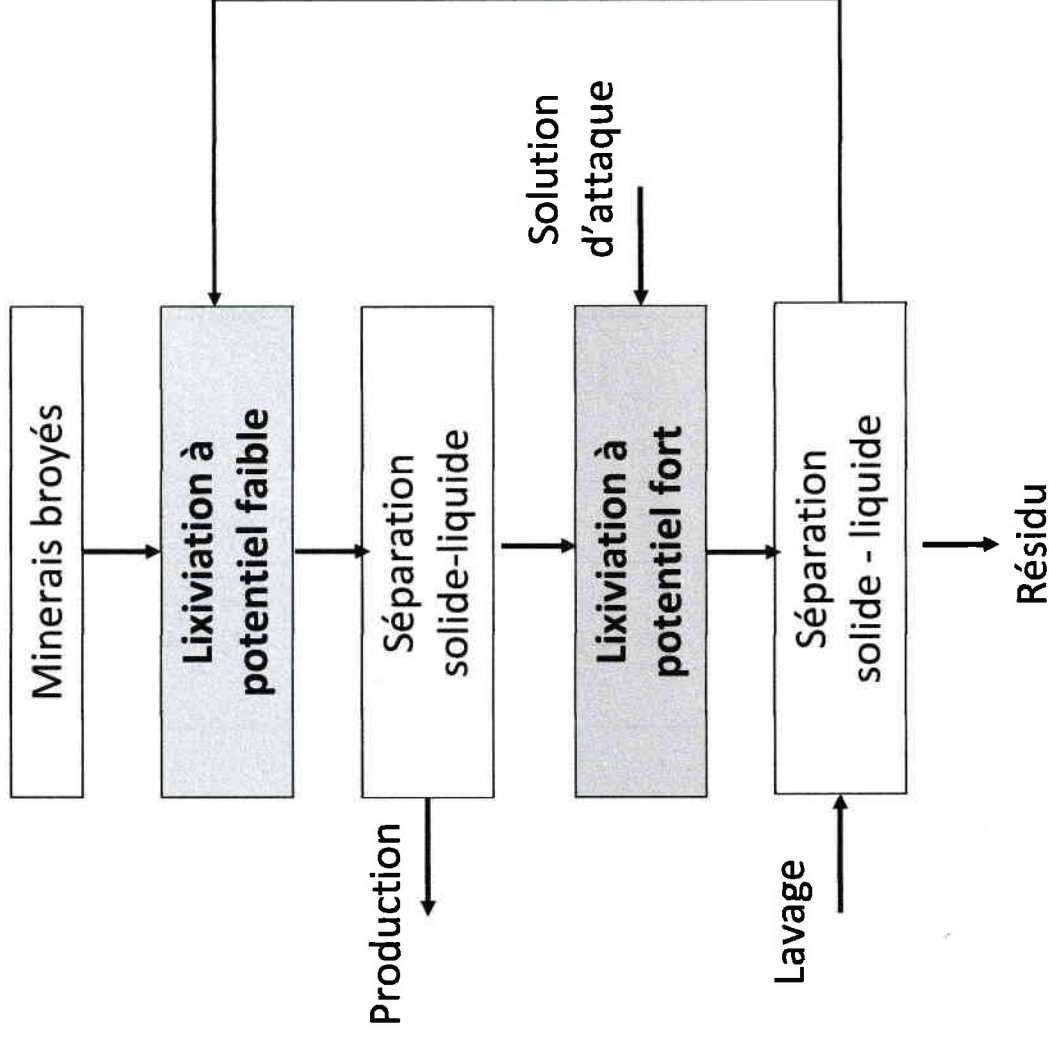
### *Installation fonctionnant en discontinu*

On charge la suspension dans le réacteur, on agite cette dernière pendant le temps requis. A la fin de l'opération, le réacteur est vidé et la suspension est envoyée à la clarification.

### *Installation fonctionnant en continu*

Pour une alimentation continue de la suspension, plusieurs réacteurs peuvent être utilisés ; l'installation devient à plusieurs étages.

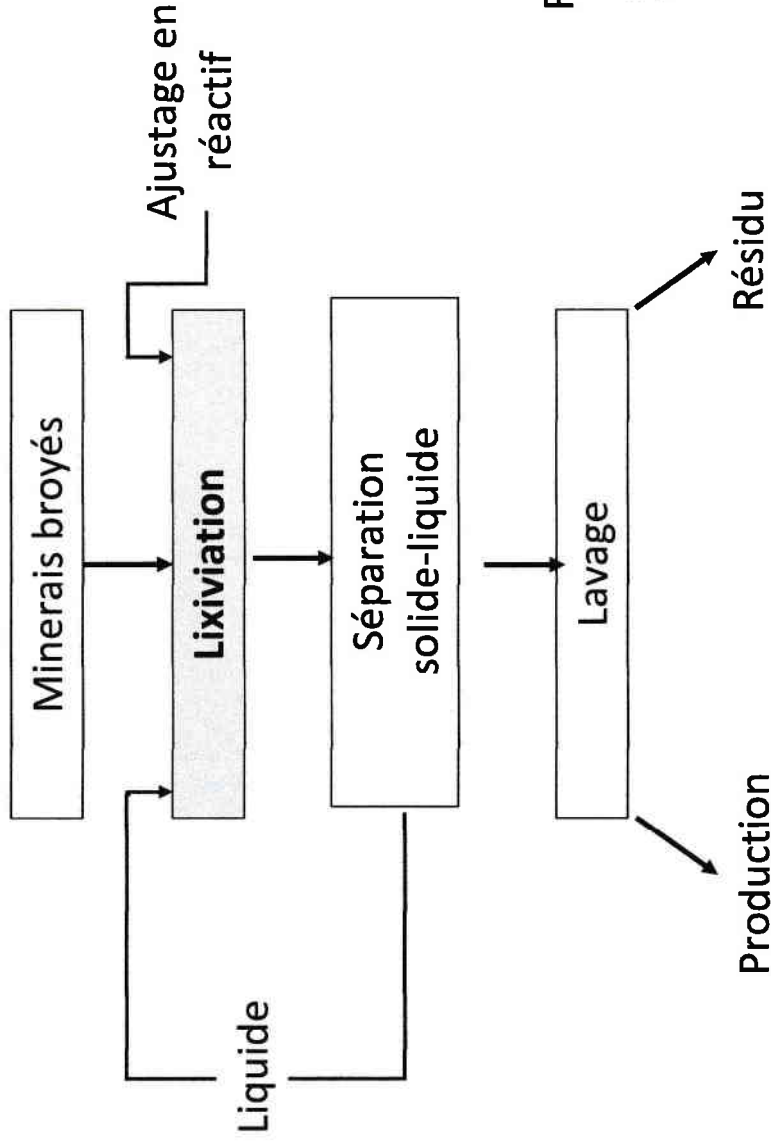
Dans un traitement avec recyclage, une partie de la solution de lixiviation est renvoyée dans le réacteur avec une nouvelle charge de minerai. Cette dernière opération économise du réactif et permet d'obtenir une solution de lixiviation plus concentrée.



## Lixiviation à deux étapes

Exemple: La lixiviation à deux étapes peut comporter des variantes:

- En présence de fractions qui ne réagissent pas de la même façon avec la solution d'attaque (facilement solubles & difficilement solubles), on utilise un potentiel élevé là où il sera utile, et un potentiel dégradé là où il est encore suffisant.
- En présence de deux minerais ne présentant pas les mêmes caractéristiques, l'un réfractaire, l'autre facilement attaquable. On peut ainsi utiliser la solution provenant du minerai réfractaire qui demande une solution concentrée en réactifs pour traiter le deuxième minerai.



## Lixiviation avec recyclage des réactifs

Dans certains cas, recycler en continu la solution d'attaque est possible. L'opération s'effectuant suivant l'écoulement de matières est présentée dans la figure ci-contre

## Modes d'agencement des réacteurs

Fonctionnant *En co-courant*



Fonctionnant *A contre-courant*





## *Aspect chimique, thermodynamique et cinétique*

Le traitement par la voie humide (donc faisant intervenir un milieu aqueux) est tributaire des transformations chimiques et des processus physiques effectués en solution aqueuse.

Les transformations chimiques comportent :

Les opérations de mise en solution ou de dissolution sélective des constituants d'un mélange : **La lixiviation**

Les opérations permettant soit une séparation physique des composés obtenus, soit par réduction de sels métalliques, d'obtenir le métal recherché : **La purification** (notamment **la précipitation**).

Ces transformations mettent en jeu un composé solide, soit que l'on cherche à dissoudre dans une solution aqueuse, soit que l'on cherche à former à partir d'une solution aqueuse.

- **Toutes ces transformations font appel à des réactions chimiques ou électrochimiques et à des partages entre phases distinctes (solide-liquide, liquide-liquide, etc.)**

### Pourquoi la thermodynamique ?

Elle nous permet la compréhension de l'ensemble des réactions se produisant tout au long d'un procédé.  
En d'autres termes de savoir si une opération envisagée peut avoir lieu et dans quelles conditions ?

Par contre elle ne donne pas d'information sur la vitesse d'une réaction

### Pourquoi la cinétique ?

***La réaction va – elle avoir lieu ?    Si Oui    A quelle vitesse ?***

Elle nous renseigne sur la vitesse de la réaction pour envisager :

- de dimensionner des appareillages et d'en fixer les conditions de marche.
- d'agir pour ralentir la vitesse en cas de corrosion par exemple, **etc.**

## *Rappel des concepts thermodynamiques de base*

### **Fonction d'état**

C'est une fonction des variables d'état ( $T, P, V, \dots$ ) qui a une valeur définie pour chaque état du système.

**Enthalpie ( $H$ )** : directement liée à l'énergie de liaison interatomique.  $H = U + PV$

**Entropie ( $S$ )** : caractérise le degré de désordre du système à une température donnée. :  $\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}$

**Enthalpie libre de Gibbs** : critère d'équilibre et d'évolution des systèmes où les, pressions et températures sont définies.  $G = H - T.S$

Dans le cas de systèmes à plusieurs constituants :  $dG = VdP - Sdt + \sum_i \mu_i dn_i$   
( $\mu_i$  : **potentiel chimique** du constituant  $i$ )

## *Rappel des concepts thermodynamiques de base*

### **Critères d'évolution d'une réaction chimique**

#### **Critère de spontanéité d'une réaction**

Variation d'énergie libre (de Gibbs)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{en j ou cal/mol})$$

$\Delta G < 0$  réaction thermodynamiquement possible

$\Delta G > 0$  réaction thermodynamiquement impossible

$\Delta G = 0$  équilibre thermodynamique

Variation de l'entropie  $\Delta S$  (en J ou cal/mol.K)

$\Delta S < 0$  transformation réversible

$\Delta S > 0$  transformation spontanée (irréversible)

#### **Caractéristiques thermiques de la réaction**

Variation de l'enthalpie  $\Delta H$  (en j ou cal/mol)

$\Delta H < 0$  La réaction est exothermique

$\Delta H > 0$  La réaction est endothermique

## Effet de la pression sur l'état d'équilibre

- Si la quantité de composés gazeux  $\searrow$ , une augmentation de pression favorise le sens direct de la réaction.
- Si la quantité de composés gazeux  $\nearrow$ , une augmentation de pression favorise le sens inverse de la réaction.
- Si la quantité de composés gazeux n'évolue pas, la pression ne modifiera pas l'état d'équilibre.

## Effet de la température sur l'état d'équilibre

$$\text{Loi de Van't Hoff} \qquad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \qquad \Delta H^\circ : \text{enthalpie standard de réaction}$$

Une élévation de  $t^\circ$  favorise le sens endothermique.

Une baisse de température favorise le sens exothermique.



## *Rappel des concepts thermodynamiques de base*

### **Solutions**

Le potentiel chimique d'un constituant  $i$  est défini comme étant l'enthalpie libre molaire partiel de  $i$ ,  $g_i$

$$\mu_i = g_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)}$$

$n_i$  est le nombre de mole du constituant  $i$ ,

$n_j$  est le nombre de mole du constituant  $j$  autre que  $i$

L'activité  $a_i$  du corps «  $i$  » est liée à son potentiel chimique par la relation suivante :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i$$

## *Rappel des concepts thermodynamiques de base*

### **Grandeurs caractéristiques d'une réaction chimique (Les variables chimiques)**

Le titre (ou fraction ) molaire de  $A_i$  :  $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = [A_i]$  ;  $n_i$  : nombre de mole de  $A_i$  et  $\sum x_i = 1$

Le titre (ou fraction) massique en g :  $\% p/p = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \times 100$

La concentration molaire ou molarité de  $A_i$  en mol/L ou M  $C = \frac{n_i}{V} = [A_i]$

La pression partielle du constituant  $A_i$  : en Pa (bar ou atm)  $P_i = \frac{n_i}{V} RT$

## Les variables d'avancement de réaction

Avancement de réaction  $\xi$  au temps  $t$  en mol :  $\xi = \frac{n_{t(i)} - n_{0(i)}}{\nu_i}$

Taux de conversion  $\tau$  d'un réactif qui a réagit à l'instant  $t$  de la réaction :  $\tau_i = \frac{n_{0(i)} - n_{t(i)}}{n_{0(i)}} \times 100$

Rendement  $r$  de réaction/ un produit ( $A_j$ ) :  $r(A_j) = \frac{\text{nombre de moles de } A_j \text{ formées}}{\text{nombre de moles de } A_j \text{ pour la réaction totale}}$

On peut également calculer le Rendement du traitement en % :  $R = \frac{\text{masse récupérée}}{\text{masse alimentée}} \times 100$

## Affinité – Constante d'équilibre

- Le critère de possibilité d'une transformation physico-chimique est que celle-ci s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre (ou enthalpie libre) du système siège de la transformation:

$$A = - \Delta G > 0$$

ou encore

$$A^\circ = - \Delta G^\circ > 0$$

- Soit la réaction chimique :  $m A + n B \leftrightarrow p C + q D$

Quand  $A = 0$ , on obtient la loi d'action de masse qui permet d'exprimer la **constante d'équilibre**:

$$K = \frac{(a_C)^p (a_D)^q}{(a_A)^m (a_B)^n}$$

$a_A$  ,  $a_B$  ,  $a_C$  ,  $a_D$  : activités des corps correspondants à l'équilibre.

$K$  peut être exprimé d'après la variation d'enthalpie libre standard

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \Rightarrow \quad K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Les activités des ions dans un milieu aqueux correspondent à leurs concentrations  $(\frac{mol}{L}) / C^0 (\frac{mol}{L})$ .

$C^0$  : concentration de référence = 1 mol/L

Soit la réaction de dissolution d'un composé ionique :  $A_\alpha B_\beta (s) \leftrightarrow \alpha A^{\beta+} (aq) + \beta B^{\alpha-} (aq)$

La constante d'équilibre peut être définie par le **produit de solubilité**  $K_s$  :

$$K_s = a(A^{\beta+} (aq))^\alpha \cdot a(B^{\alpha-} (aq))^\beta$$

$$K_s = [A^{\beta+}]^\alpha \cdot [B^{\alpha-}]^\beta$$



En hydroméallurgie les réaction sont de deux types :

### Les réactions acido-basiques

Contrôlées par le pH de la solution d'attaque ou de précipitation.

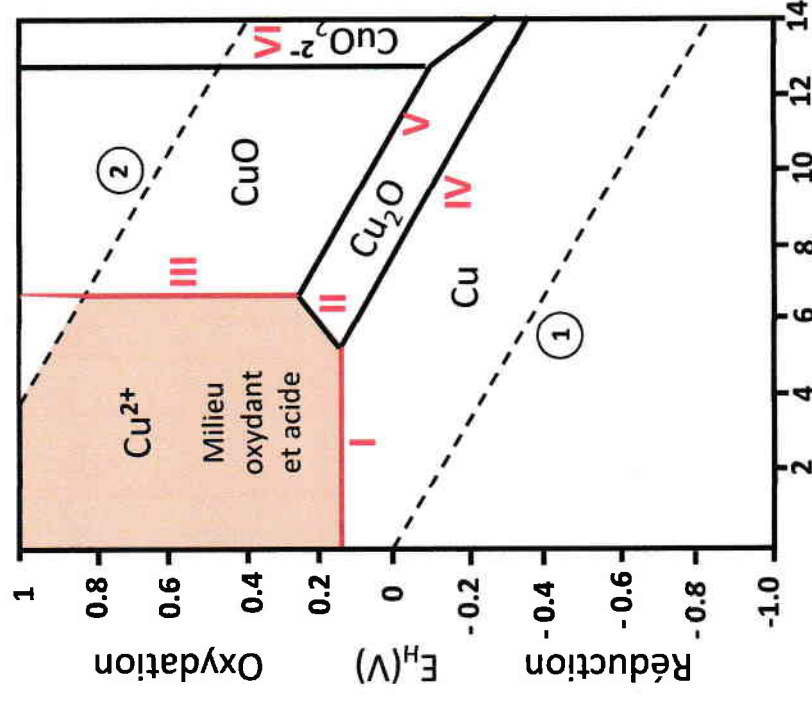
### Les réactions d'oxydoréduction

Mettant en œuvre des réactions élémentaires d'oxydation ou de réduction donc impliquant un transfert d'  $e^-$ .

Les diagrammes de Pourbaix  $E_H - pH$ , rassemblent les conditions de mise en solution ou de précipitation des espèces (ion, oxyde, etc.) en fonction de deux paramètres : pH et potentiel d'oxydo-réduction

## Exemple de diagramme de Pourbaix du cuivre

En présence d'eau à 25 °C sous  $P = 1 \text{ atm}$  et avec  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$ .



➡ Les lignes en pointillés montrent les limites de stabilité de  $\text{H}_2\text{O}$  :

① réduction de l'eau:  $2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$

② oxydation de l'eau:  $\text{O}_{2(\text{aq})} + 4\text{H}^+ + 4e \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

➡ Les lignes I, II...VI délimitent les domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce.

➡ La ligne I indique le potentiel de réduction d'une solution de teneur en ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Pour un potentiel supérieur il y a dissolution du cuivre et inversement.

➡ La ligne III indique le pH au dessous duquel il y a lixiviation de l'oxyde de cuivre par une solution acide.

## *Cinétique ou vitesse de réaction*

la vitesse des réactions fournit des données industrielles extrêmement importantes. Elle est mesurée par la variation de la concentration des espèces chimiques intervenant dans la réaction, en fonction du temps.

Soit la réaction  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C$

–  $d_{nA}$  et  $-d_{nB}$  moles de A et de B, disparaissent dans le temps  $dt$ , au profit de la formation de  $d_{nC}$  moles de C. Ainsi, les variations de concentration sont définies par la relation :

$$-\frac{d_{nA}}{\alpha} = -\frac{d_{nB}}{\beta} = -\frac{d_{nC}}{\gamma} = d\xi \quad \xi : \text{degré d'avancement de la réaction}$$

La vitesse de réaction est définie par :  $r = d\xi/dt$

**Une réaction est d'autant plus rapide que la concentration des réactifs est plus élevée**

## Constante de vitesse

Dans un équilibre :  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C$ , la vitesse  $r$  s'exprime comme suit:  $r = K_1 a_A^\alpha a_B^\beta - K_2 a_C^\gamma$

$K_1$  et  $K_2$  sont les constantes des deux réactions concurrentes (supposées élémentaires)

La constante d'équilibre s'écrit :  $K_{eq} = \frac{K_1}{K_2}$

La plupart des réactions chimiques vérifient la loi d'Arrhenius. Cette loi empirique donne l'influence de la température sur la constante de vitesse  $K$  en  $s^{-1}$

$$K = A \exp \left( - \frac{E_a}{RT} \right)$$

$A$  : Constante (facteur de fréquence)

$E_a$  : Energie d'activation en kJ/mol

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$ : la température en K

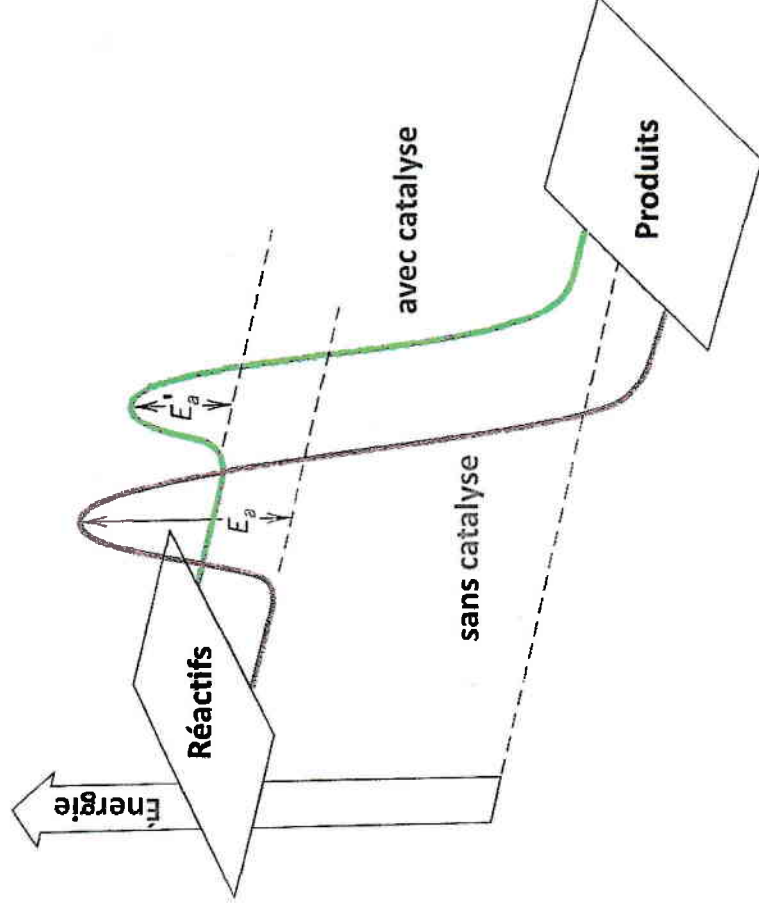
*$E_a$  est l'énergie minimale que doivent acquérir les réactifs pour amorcer la réaction chimique.*

## Catalyse

la vitesse des réactions chimiques peut être modifiée en la présence de catalyseurs. Ces substances permettent de suivre un autre trajet réactionnel de plus faible énergie d'activation.

En abaissant l'énergie de l'état de transition, le catalyseur fournira à l'ensemble des réactifs un chemin énergétique plus économique, tout en conduisant aux mêmes produits finaux.

**Les réactions de lixiviation sont accélérées par la température et l'ajout des catalyseurs**

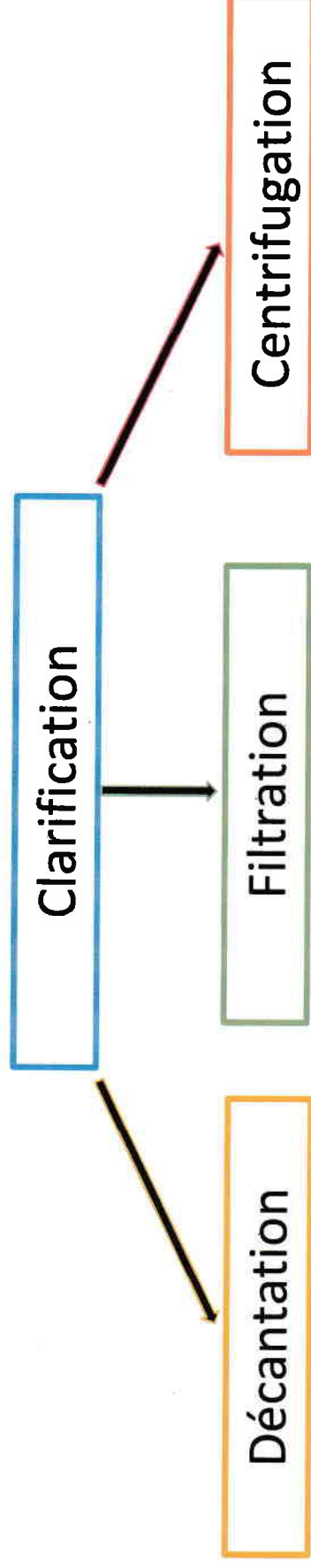


Source: <http://www.chim.lu/ch1356.php>

## ***Clarification \_ Séparation solide – Liquide***

Après la lixiviation, la solution récupérée de cette opération contient des proportions de solides selon le mode opératoire adopté: des proportions faibles dans le cas de la lixiviation en tas et importantes dans les lixiviats issus de la lixiviation en réacteurs agités.

La clarification consiste à l'élimination d'une quantité de solides relativement faible (10 à 15 % de la masse) en suspension dans un liquide. La récupération de la solution s'effectue suivant trois procédés.



**La solution clarifiée doit être exempte de particules solides et compatible avec les opérations unitaires ultérieures (purification et extraction) afin d'améliorer leur rendement.**



# Décantation

La décantation est une opération unitaire physique, parmi les techniques de séparation liquide-solide fondées sur le phénomène de sédimentation, ayant pour but de séparer les particules en suspension dans un liquide, par dépôt sous l'action de leur poids (cas de la décantation gravimétrique)

Le système constitué par la phase solide dispersée dans la phase fluide est appelé suspension ou pulpe. Le fluide dans lequel se fait la dispersion est appelé la phase continue

La décantation permet d'obtenir un liquide clair à partir de cette suspension peu concentrée en particules solides.

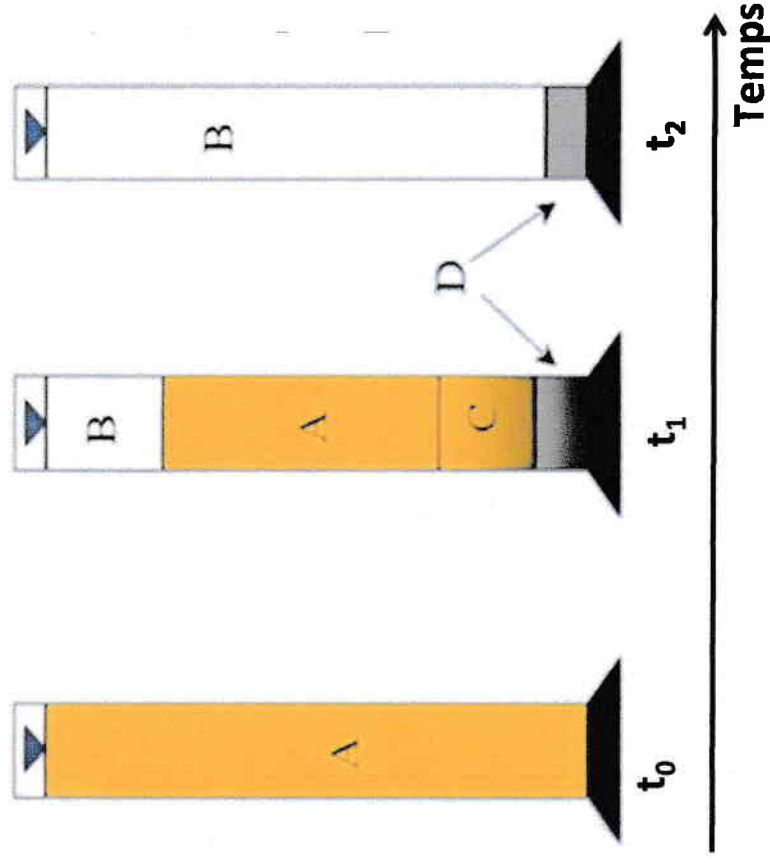
# Facteurs régissant la séparation par décantation

De nombreux facteurs influencent la décantation ; parmi les plus importants, on cite:



**On admet généralement que les taux de clarification sont fonction:**

- de la charge hydraulique superficielle (ou vitesse ascensionnelle) appliquée à l'ouvrage de décantation, en relation directe avec le temps de séjour de la suspension dans le décanteur.
- de l'accélération de la sédimentation des matières solides, pouvant être occasionnée par l'intermédiaire d'un traitement de coagulation – floculation.



**A:** suspension initiale

**B:** liquide clair

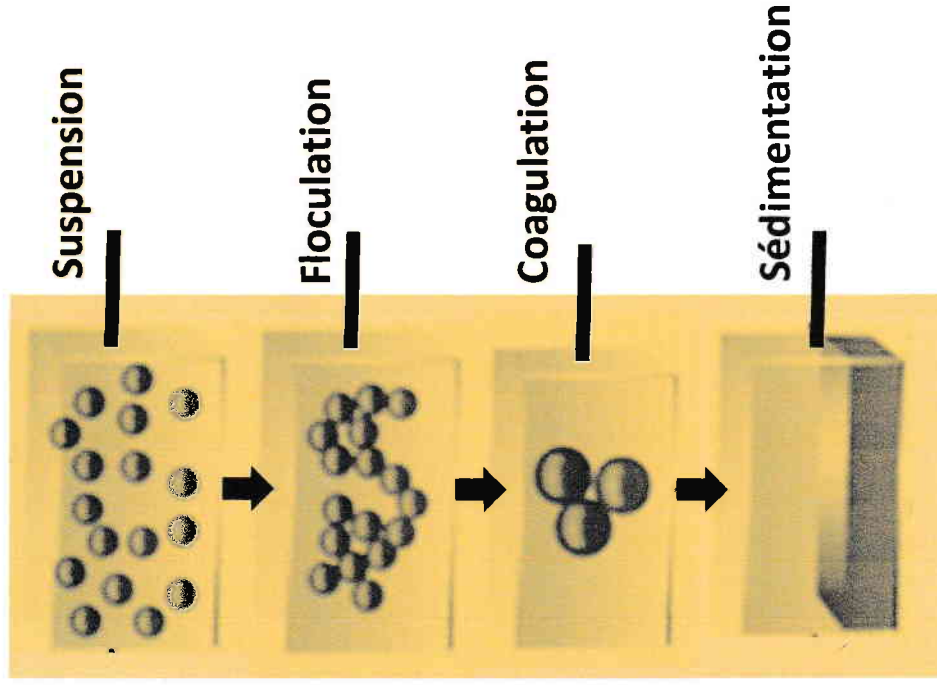
**C:** zone intermédiaire

**D:** sédiment

## Décantation statique

Le trouble dans le mélange hétérogène est généralement causé par la présence de fines particules en suspension.

Une accumulation naturelle des éléments en suspension se fait à la partie basse du récipient si leur densité est supérieure à celle de la phase continue.



## Décantation accélérée (*par ajout de flocculant*)

Dans la pratique industrielle, on est souvent confronté à des milieux non newtoniens, les particules étant très fines (quelques  $\mu\text{m}$ ), leur vitesse de chute est trop faible.

La décantation accélérée est appliquée à des suspensions très diluées avec des solides finement divisés et qui exigent un traitement de coagulation-floculation.

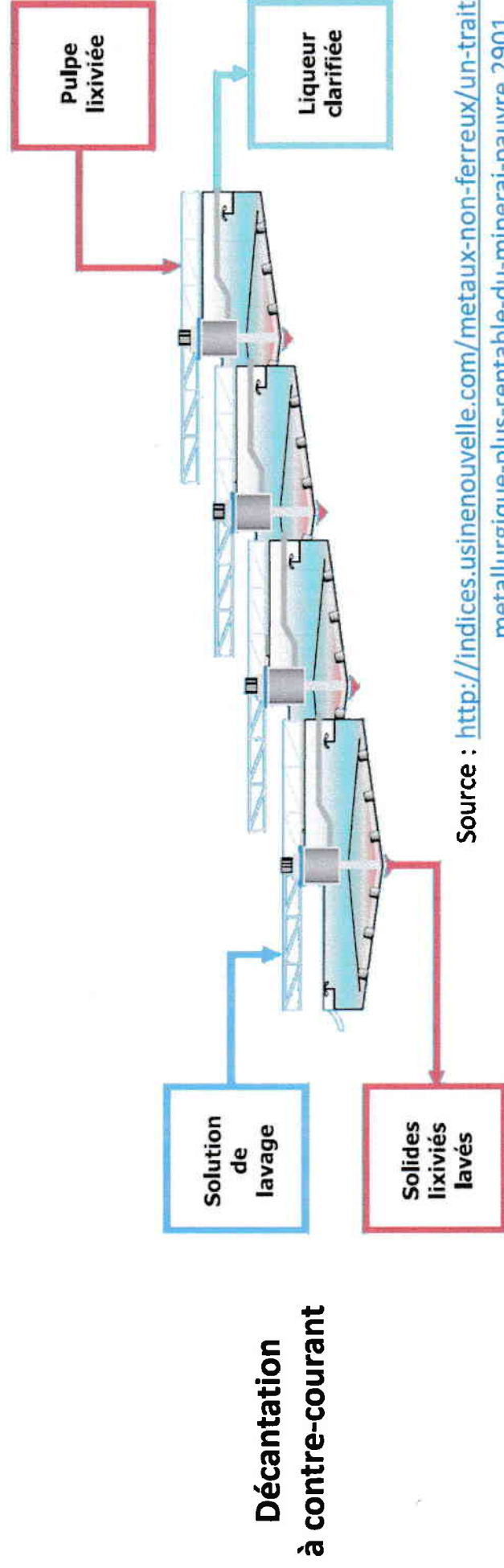
La floculation permet à la fois de grossir les plus fines particules solides et de coaguler les matières colloïdales.

Les particules flocculent et décantent avec une vitesse croissante.

## Lavage à contre-courant

Les résidus de lixiviation, après décantation, contiennent encore beaucoup d'eau interstitielle ainsi que de sels métalliques qui peuvent être adsorbés sur leur surface. Cela nécessite un lavage poussé du résidu.

Le lavage s'effectue souvent dans une série de décanteurs à contre courant avec repulpage entre deux décantations successives; ceci permet de réduire la consommation d'eau et éviter une dilution excessive de la solution.



# Filtration

La séparation par filtration est obtenue en faisant passer la suspension au travers d'un milieu poreux, les particules solides étant retenues par le milieu poreux.

**Filtre ou milieu filtrant** : c'est le milieu poreux, qui peut être une membrane, une toile ou un lit de particules

**Préfilt** : c'est la suspension à filtrer

**Filtrat** : est le liquide récupéré au-delà du filtre appelée également « eau mère »

**Gâteau ou tourteau** : c'est la couche de particules retenues sur le milieu filtrant.

La proportion de solides en suspension dans le Préfilt détermine le type de filtration à réaliser:

- une clarification de liquide lorsqu'il contient, en suspension, une très faible quantité d'impuretés solides ou colloïdales.
- une extraction de solides lorsque la proportion de solides en suspension atteint une certaine valeur. La phases solide ou la phase liquide, peut être récupérée pour un traitement ultérieur ou rejetée.



Pour la clarification de liquide, la première démarche de toute étude de filtration consiste à préciser **le degré de clarification** que l'on veut atteindre et qui dépend exclusivement de l'utilisation ultérieure du produit.

Il faut donc connaître parfaitement :

- **les dimensions et la répartition granulométrique** des particules en suspension
- **la limite de finesse de filtration**, c'est-à-dire le seuil de rétention à partir duquel le filtrat sera considéré comme valable pour l'utilisation demandée.

La notion du degré de clarification est extrêmement importante. Non seulement elle permet de délimiter un groupe de filtres susceptibles d'être utilisés mais, en outre, elle influe directement sur le coût de la filtration.

**Une filtration est d'autant plus coûteuse qu'elle est fine.**

## **Classification des filtres usuels pour la clarification**

Les filtres qui peuvent être utilisés sont:

- Les filtres à sable

### *Pour les filtrations submicroniques*

- Les filtres à précouche : à bougies, à cadres verticaux ou à cadres horizontaux (équipés généralement de toiles métalliques ou textiles)
- Les filtres à tambour rotatif sous vide à précouche.
- Les filtres à plaques ou à membranes.

# Centrifugation

Séparation d'un mélange hétérogène d'une phase solide en suspension dans une phase liquide, par l'action de la force centrifuge.

On recourt à ce procédé d'accélération du processus de sédimentation, lorsque la décantation de particules sous l'effet du champ de la pesanteur est inefficace ou trop lente.

Cette opération obéit aux mêmes principes que ceux de la décantation statique ; le champ de la pesanteur est remplacé par un champ de forces beaucoup plus intense. Ceci permet de réduire la durée de la séparation et d'en augmenter le rendement.

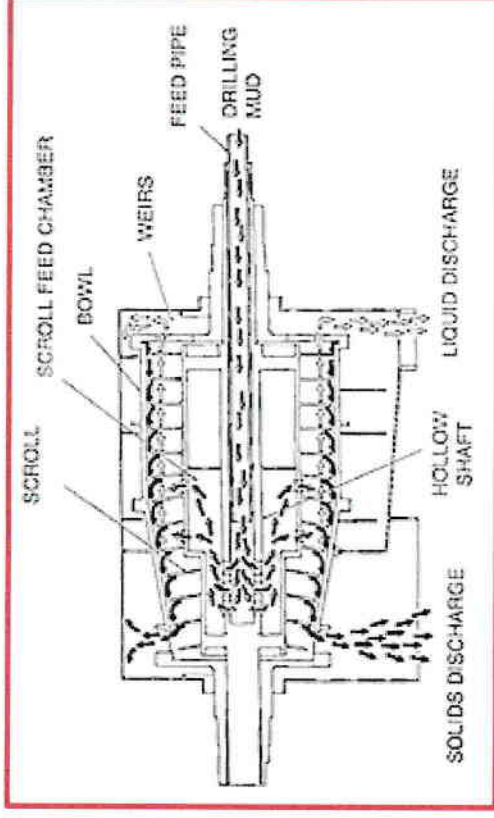
## *L'efficacité de la séparation dépend de:*

- la différence de densité des phases à séparer
- la taille des particules
- la viscosité

# Centrifugation

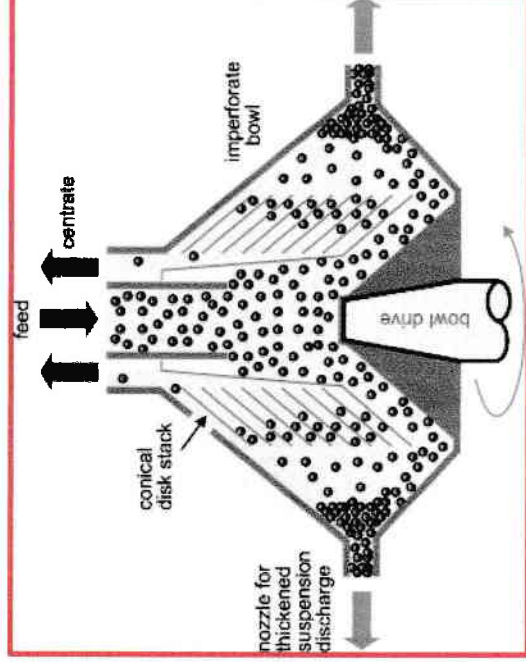
De très nombreuses variantes technologiques de décanteuses sont utilisées, les plus fréquemment sont:

## Les centrifugeuses à bol simple



Source : <https://www.mudcontrolequipment.com/decanting-centrifuge>

## Les centrifugeuses à assiette



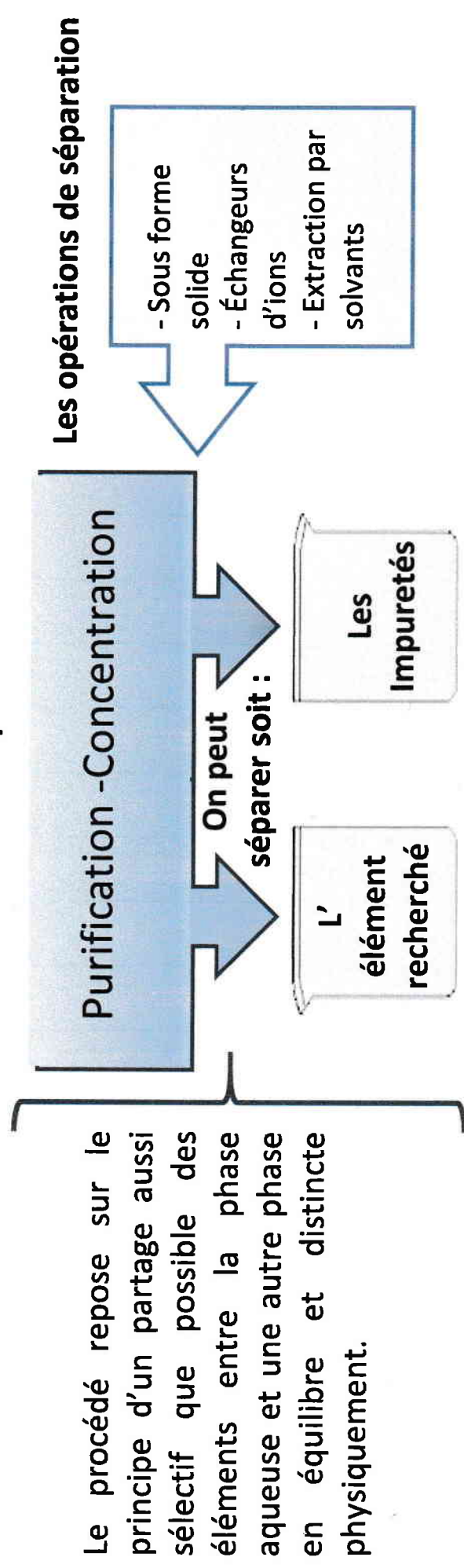
Source : <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/disc-stack-centrifuge>

# ***Purification et concentration des solutions***

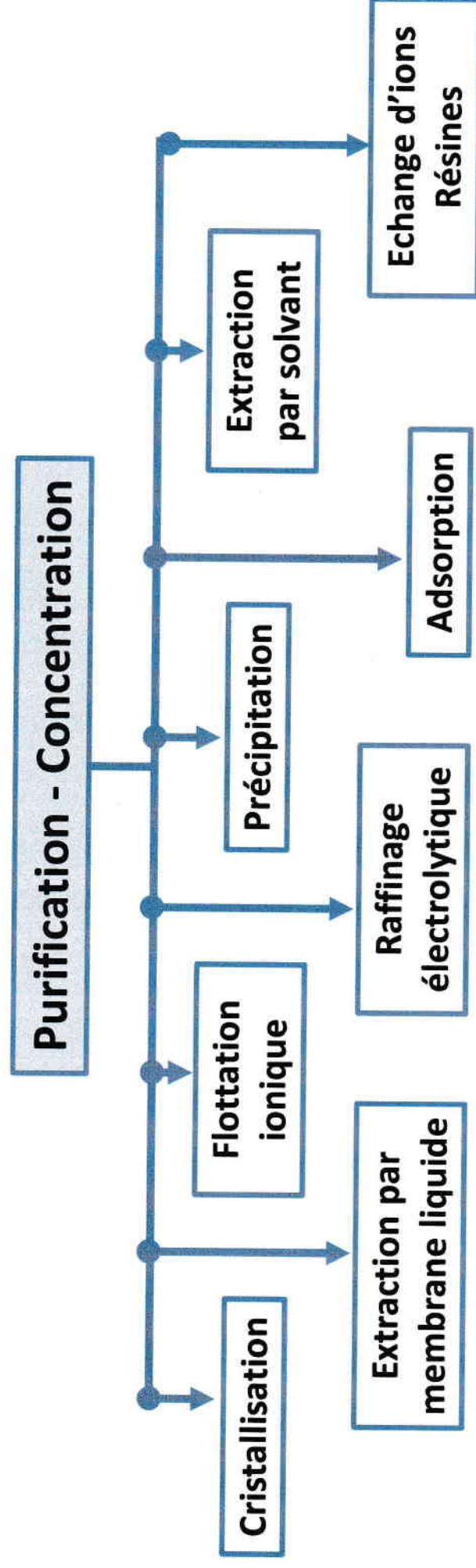
La lixiviation n'est en général, pas assez sélective de l'élément recherché, ainsi la solution clarifiée obtenue contient des composés solubles gênant lors de l'élaboration du métal.

Le but de la purification-concentration est d'obtenir un degré de pureté requis.

**Dans l'étape de**



*Plusieurs méthodes sont appliquées*

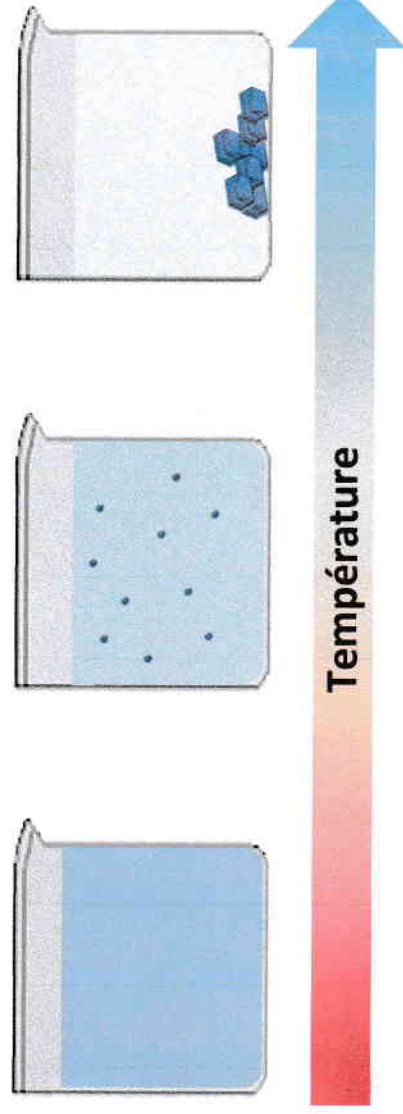




# La Cristallisation

Cette méthode d'extraction d'éléments chimiques par cristallisation de leurs sels repose sur la différence de solubilité de ces derniers en fonction de la température.

La solubilité étant favorisée par une élévation de température, le refroidissant d'une solution concentrée permet la cristallisation de certains métaux sous forme de sels.



# La Cristallisation

Les variations de la solubilité de certains sels avec la température peuvent être mises à profit pour une cristallisation fractionnée au cours de laquelle une cristallisation partielle est effectuée par évaporation ; on obtient ainsi des cristaux riches en sels insolubles et une solution composée principalement de corps solubles.

Cette opération doit être répétée jusqu'à l'obtention de composés purs.

La cristallisation fractionnée a été employée pour la séparation des lanthanides (terres rares).  
*Malgré une pureté de 99.99% obtenue , le procédé long et discontinu fût abandonné en 1970.*

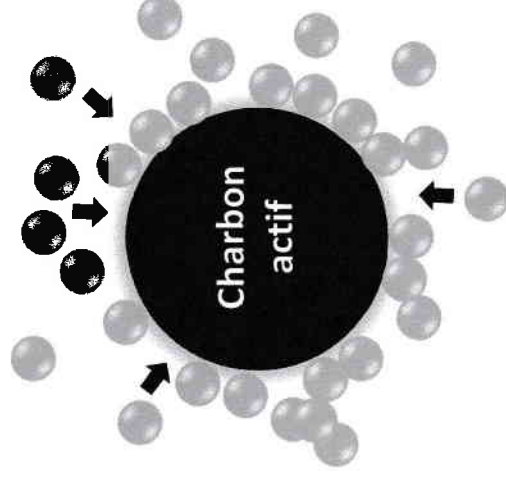
# L' Adsorption

On met en présence de la solution un composé solide en poudre à forte surface spécifique : le charbon actif.

Certaines espèces métalliques s'adsorbent sur cette poudre et peuvent donc être séparées puis ensuite désorbées.

Le charbon actif peut ensuite être extrait de la solution par flottation. L'opération de désorption est alors effectuée par un lessivage complexant à chaud.

Cette technique permet d'atteindre des valeurs des quelques centimètres de métal fixés par gramme de carbone. On trouve des applications dans le traitement du vanadium, du rhénium, de l'or et de l'argent.



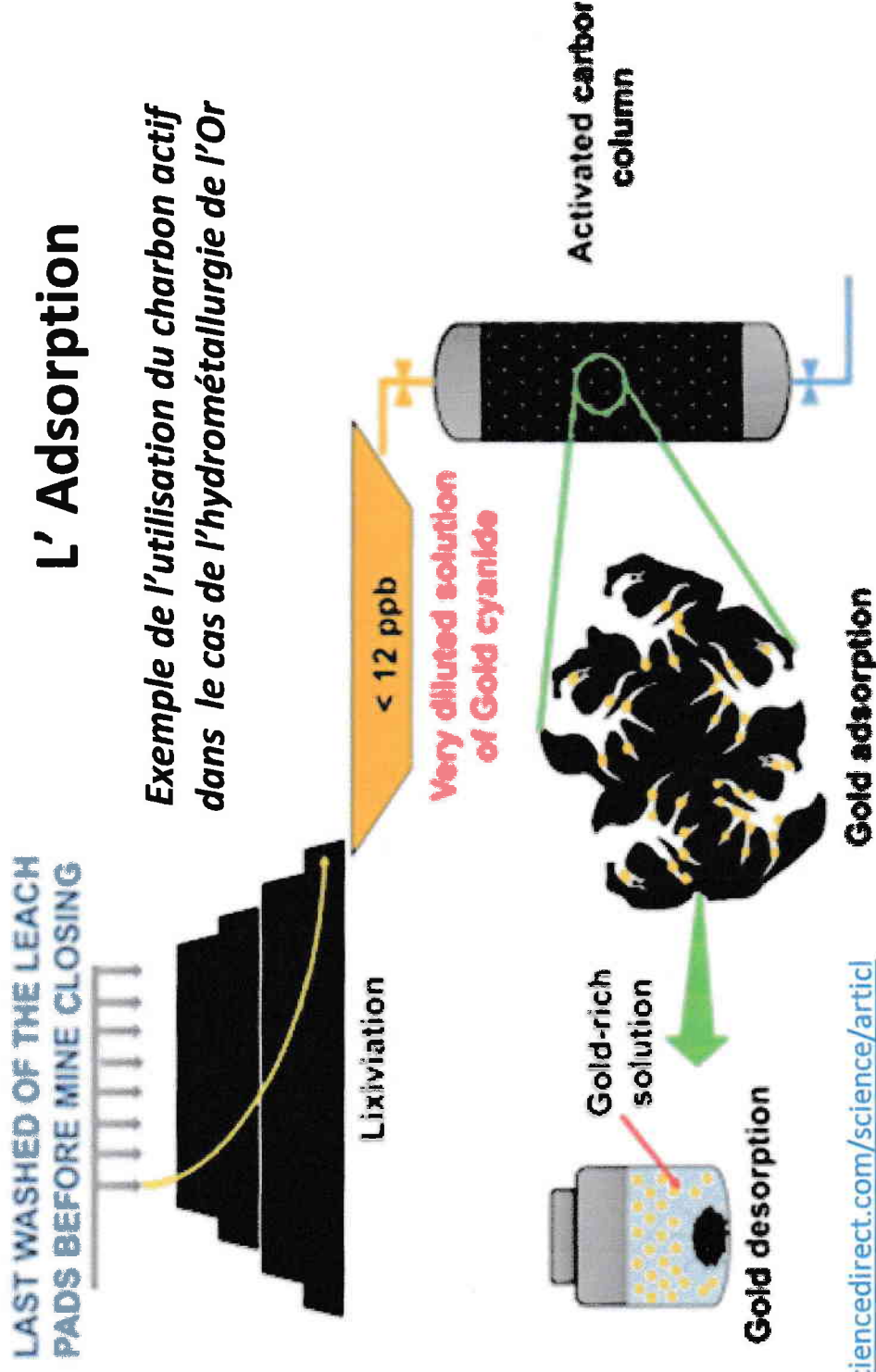
L'application aux minerais d'or met en jeu l'extraction du métal des solutions cyanurées par fixation du charbon actif.

Certaines fractions pauvres du gisement sont entassées et lixiviées au cyanure et l'or dissous est ensuite extrait par passage de la solution au travers d'un lit expansé de charbon.

L'extraction est suivie d'un traitement du charbon en vue d'en récupérer l'or (désorption et électrolyse).

Source:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732216341332#f0045>



# La Précipitation

Elle a pour objectif de créer au sein de la solution aqueuse, une espèce insoluble contenant soit le métal qu'on souhaite purifier, soit inversement les impuretés qui l'accompagnent.

***La précipitation peut être obtenue:***

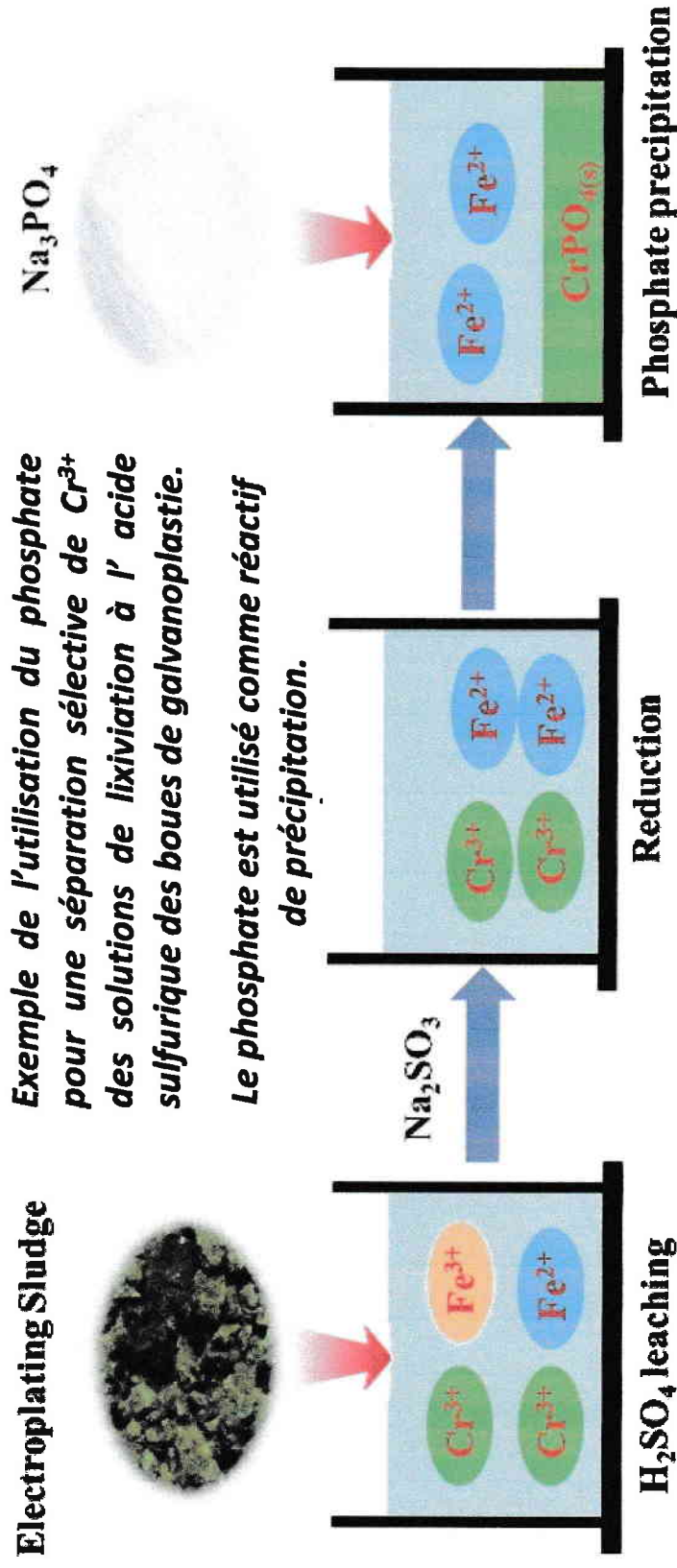
- En faisant évoluer le pH
- En faisant évoluer la température
- Par ajout de réactifs.

***Pour être efficace ce procédé doit assurer :***

- Une bonne sélectivité
- Une séparation aisée solide-liquide, liée aux caractéristique physique du précipité
- Une récupération quantitative du métal

Dans le cadre du traitement des minerais de bauxite contenant de l'alumine, la solution de lixiviation est diluée et refroidie à l'aide des eaux de lavage successives des résidus de lixiviation. Ensuite, l'ajout d'alumine hydratée qui provoque la précipitation de l'alumine trihydratée  $Al(OH)_3$ .

# La Précipitation



Source: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X18308363>



# Le Raffinage électrolytique

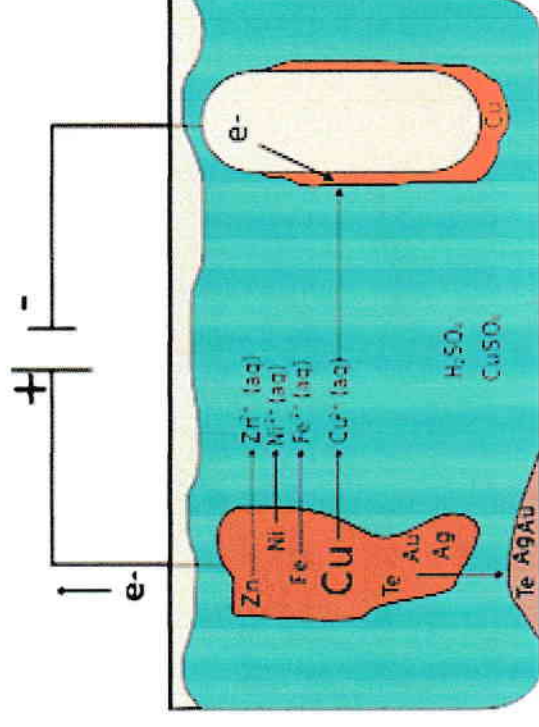
Deux opérations sont appliquées simultanément

- la dissolution du métal ou du composé métallique impur utilisé comme anode.
- le dépôt du métal à la cathode.

la voie électrolytique dans laquelle le métal à purifier sert d'anode ; il se dissout et se dépose à la cathode. Seuls le métal à raffiner et les métaux plus électropositifs sont oxydés et passent en solution. Ces derniers ne se déposent pas à la cathode et restent en solution. Les impuretés non dissoutes forment des boues dans le compartiment anodique.

## Exemple : Cas de raffinage électrolytique du Cuivre

Le cuivre à purifier constitue l'anode. L'anode est immergée dans une cuve contenant une solution de sulfate de cuivre. Le cuivre pur se dépose sur une cathode constituée par une plaque de cuivre pur.



Source:

<http://boowiki.info/art/electrometallurgie/affinage-electrolytique.html>

# L' Extraction par solvant

L'extraction à l'aide de solvants est une séparation liquide-liquide qui s'effectue en trois phases :

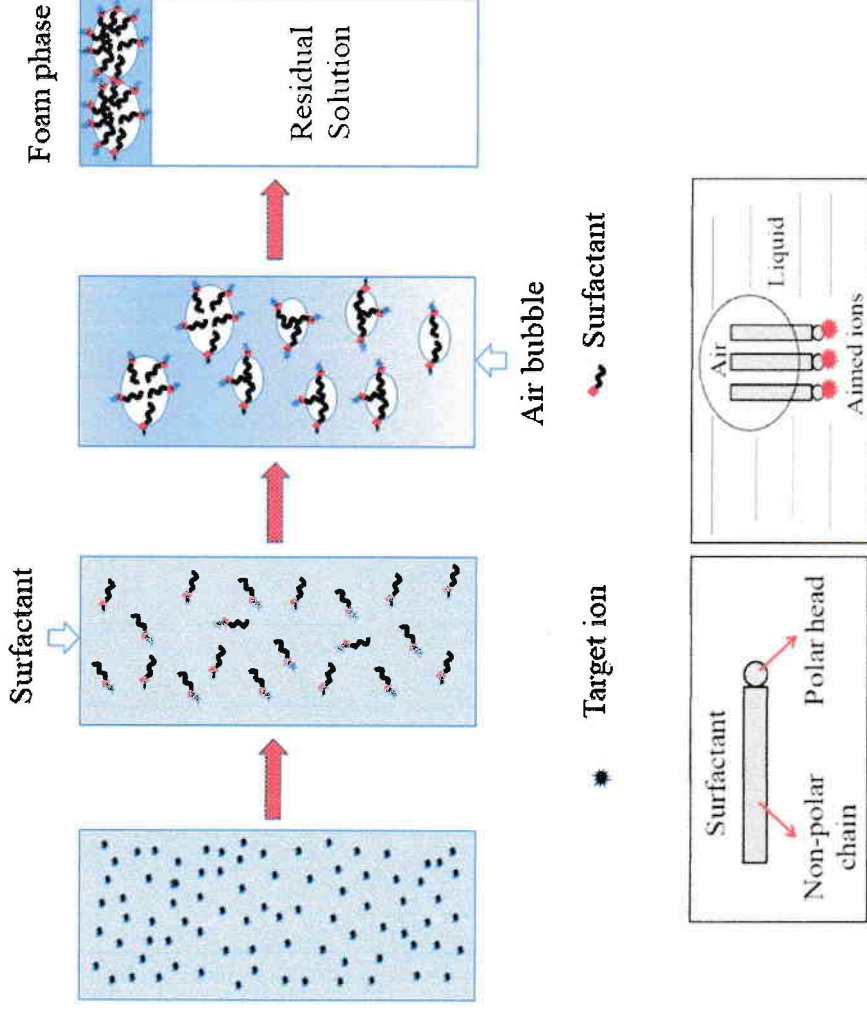
- ➡ une phase d'**extraction du soluté** de la solution : la solution de lixiviation est mise en contact avec une solution organique non miscible qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés.
- ➡ une phase de **lavage par reflux du solvant** pour laver le solvant de diverses impuretés ;
- ➡ une phase de **réextraction du soluté** à l'aide d'un réactif chimique (pour l'extraire par précipitation ou complexation) ou par évaporation (cristallisation). Le solvant épuisé en soluté est alors recyclé, après purification si nécessaire.

*L'extraction par solvant a connu une plus grande application suite au succès de son utilisation dans la métallurgie de l'uranium.*

# La Flottation ionique

Elle est fondée sur la récupération d'espèce chimique contenue dans une solution aqueuse grâce à un agent tensioactif « le collecteur » ; ce dernier donne avec l'espèce recherchée, un composé entraîné sous forme de mousse par un flux de bulles de gaz introduit dans la solution puis récupéré.

Les molécules de surfactants typiques sont constituées d'une extrémité ionique polaire (hydrophile) et d'une chaîne hydrocarbonée non polaire (hydrophobe)



Source : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ra/c9ra02905b#!divAbstract>

## L'Extraction par membranes liquides

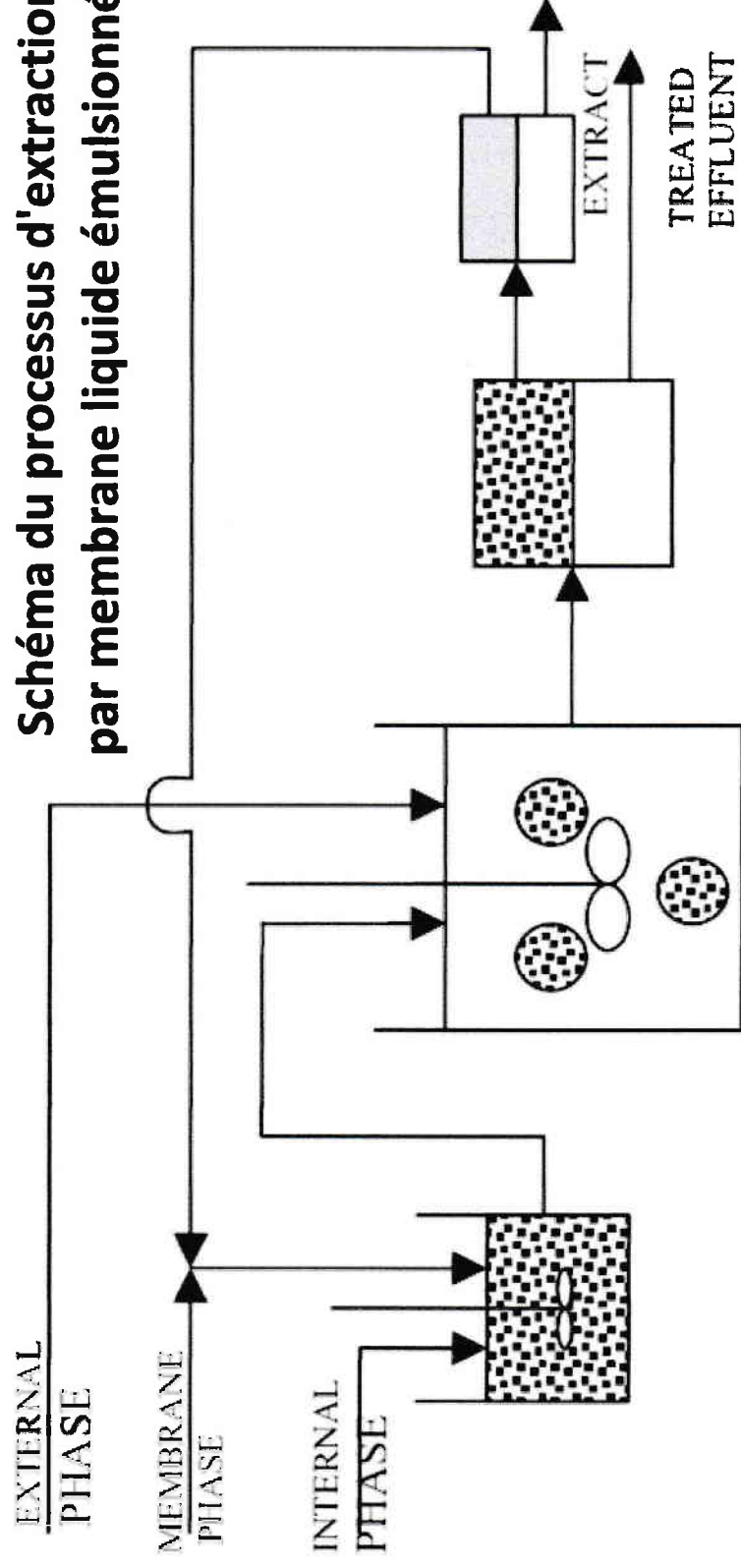
Elle repose sur l'utilisation d'un solvant: membrane liquide, interposée entre une solution aqueuse d'où l'on veut extraire un composé et une autre solution aqueuse dans laquelle on veut récupérer ce composé purifié. Elle combine donc deux opérations effectuées simultanément : l'extraction de la dés extraction (ou la réextraction).

➡ Membrane liquide supportée : Elle peut être fixée sur un solide poreux interposé entre les deux solutions aqueuses.

➡ Membrane liquide émulsionnée : la phase aqueuse de dés extraction est dispersée dans le solvant donnant une émulsion, elle-même dispersée dans la phase aqueuse à traiter. Le soluté est transféré de la phase à traiter vers la membrane, puis de cette membrane dans la phase aqueuse de dés extraction.

*Ce procédé peut être utilisé pour la récupération des métaux précieux des déchets industriels.*

## Schéma du processus d'extraction par membrane liquide émulsionnée



Source : [https://www.researchgate.net/figure/A-Schematic-Diagram-of-Emulsion-Liquid-Membrane-Extraction-Process\\_fig2\\_228473944](https://www.researchgate.net/figure/A-Schematic-Diagram-of-Emulsion-Liquid-Membrane-Extraction-Process_fig2_228473944)



## L' Echange ionique. Résine

Les ions d'une certaine espèce contenue dans la solution sont extraits par adsorption sur un matériau solide pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide.

➡ les types de résines sont nombreux et présentent une sélectivité importante.

Le choix du type de résine dépendra de la nature de l'espèce à extraire, de la nature de la solution et des impuretés présentes.

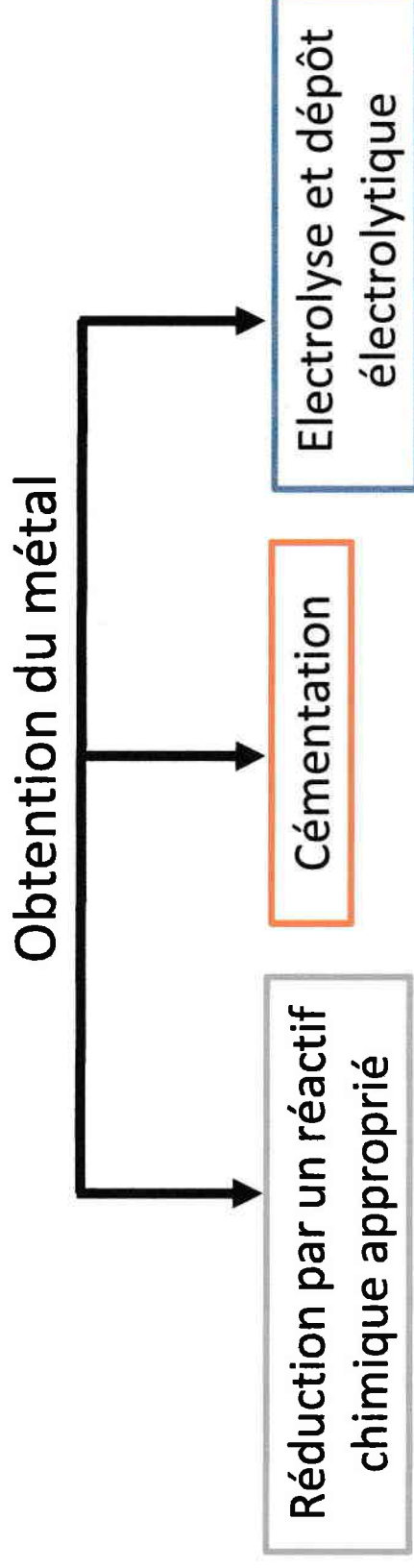
➡ Elles permettent de travailler avec des solutions très diluées et d'obtenir un concentré après élution.

*Elles sont utilisées dans l'hydrométallurgie de l'uranium pour l'obtention d'un concentré d'urate de magnésie, fixant sélectivement l'uranium sous forme d'un complexe d'uranysulfate.*



# ***Elaboration du métal***

L'élaboration du métal peut être envisagée par les méthodes suivantes:



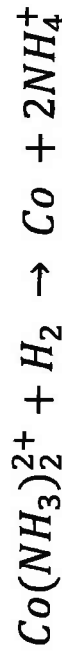
**Cette étape consiste à réduire les ions métalliques en solution jusqu'au métal.**

## Réduction par un réactif chimique approprié

Utilisation de l'hydrogène sous pression et à haute température.

La précipitation de la poudre de Cobalt par réduction d'hydrogène à haute pression est pratiquée à l'échelle industrielle dans des autoclaves horizontaux agités mécaniquement : procédé Sherritt – Gordon.

Le complexe aminé est réduit à l'état métallique poudreux par l'hydrogène à une température de 175 °C et sous une pression de 35 atm lors d'un processus discontinu, selon la réaction suivante:



Le produit est ensuite lavé et séché avant sa commercialisation tel quel ou sous forme de briquettes.

# Cémentation

La cémentation est une opération industrielle utilisée essentiellement pour éliminer les impuretés des solutions avant électrolyse ou électroraffinage ou pour récupérer des métaux.

La cémentation est définie comme étant une réaction électrochimique impliquant la précipitation d'un métal plus noble d'une solution (d'un de ses sels) par un métal moins électronégatif (moins noble).

De nombreux paramètres sont à prendre en compte pour les opérations de cémentation :

- ✂ L'agitation ;
- ✂ La température;
- ✂ La forme de l'agent cémentant (granulométrie, etc.);
- ✂ Le temps de séjour.

# Mécanismes de la réaction de cémentation

Soit la réaction d'oxydoréduction suivante:



D'après l'équation de Nernst, la différence  $\Delta E$  des potentiels électrochimiques des éléments A et B est :

$$\Delta E = E_A^0 - E_B^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A^{n+}}}{a_{B^{n+}}}$$

avec :  $E^0$  : potentiel standard d'électrode

$R$  : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

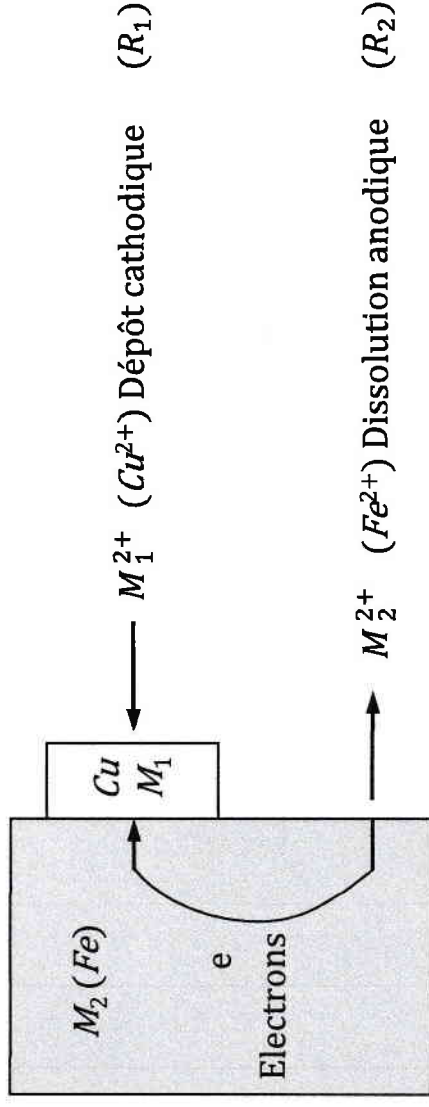
$F$  : constante de Faraday (96500 Coulombs)

Plus le potentiel d'un métal en solution est élevé, plus il est noble et plus sa réduction par un autre métal sera aisée

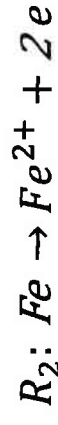


On récupère ainsi le cuivre des solutions diluées de sulfate de cuivre par le fer qui agit comme réducteur

### Cémentation du cuivre par le fer



$$E_{R1} = 0.34 + \frac{0.06}{2} \log[Cu^{2+}]$$



$$E_{R2} = -0.44 + \frac{0.06}{2} \log[Fe^{2+}]$$

La réaction de cémentation ne se produit dans le sens indiqué que si  $E_{R1} > E_{R2}$

Selon la réaction (1), une mole de fer réagit avec une mole de cuivre c'est-à-dire que 0.88 Kg de fer est nécessaire pour précipiter 1 kg de cuivre mais en pratique on dissout plus de fer à cause de l'oxydation due à la fois à l'acidité du milieu et la présence d'oxygène. Soit 1.4 à 2Kg Fe/Kg de Cu.



# Electrolyse

L'hydro-électrométallurgie met en œuvre des électrolyses de sels en milieu aqueux, en donnant le métal à l'état solide.

La préparation du métal repose sur la réaction :  $M^{z+} + ze \rightarrow M$

L'électroraffinage constitue une opération d'affinage d'un métal obtenu dans une première électrolyse.

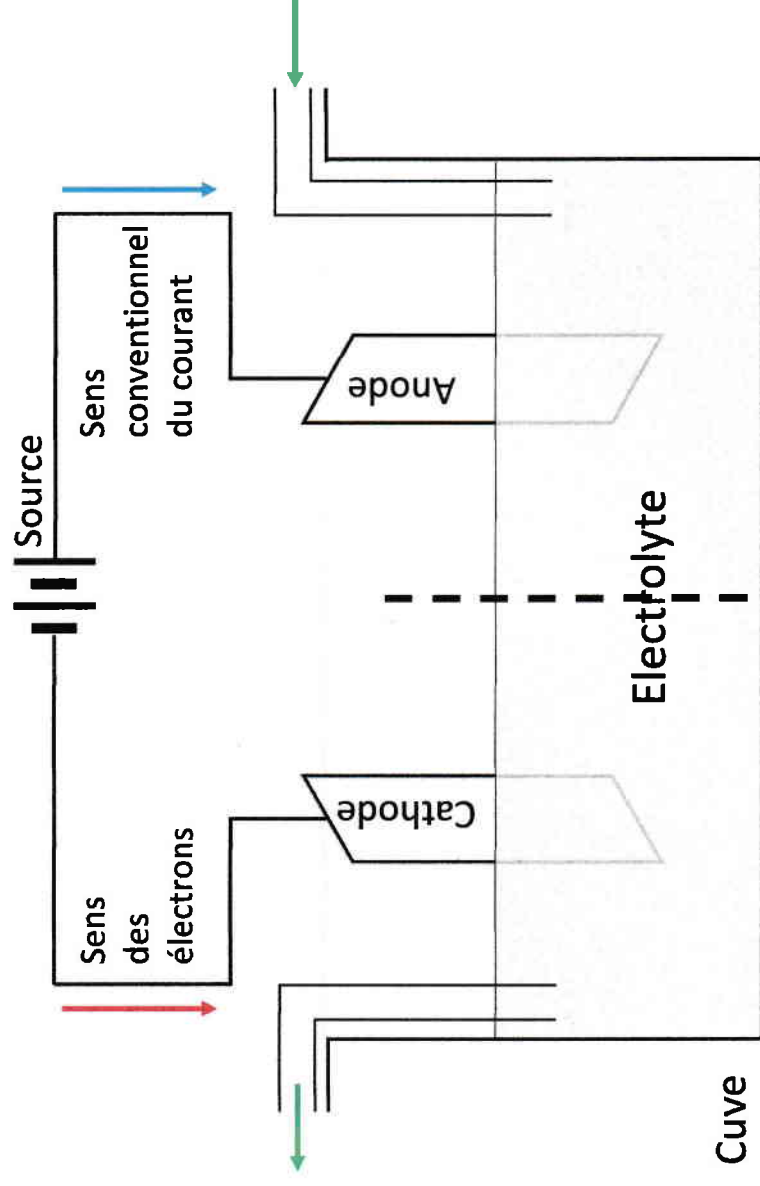
L'extraction des métaux par électrolyse de sels (chlorures ou sulfates) en solution aqueuse est limitée par la décharge des ions  $H^+$ .

Les métaux dont le potentiel d'électrode est plus négatif que la surtension d'hydrogène ne peuvent être obtenus que par électrolyse en sels fondus tels que l'aluminium le titane, magnésium, etc.

## Rappel : La cellule d'électrolyse

Elle est constituée d'un récipient (cuve) qui contient l'électrolyte et de deux électrodes, éventuellement d'un diaphragme pouvant séparer la cuve en deux zones et d'un générateur.

Sous tension appliquée, il se produit un courant d'ions dans l'électrolyte et un courant d'électrons dans le circuit extérieur ainsi que deux réactions électrochimiques principales.



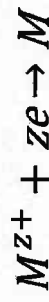
## Rappel : La cellule d'électrolyse

 Les électrons circulent dans le circuit extérieur de l'anode à la cathode

### A la cathode

(pôle négatif)

Une réduction donnant le métal recherché:



Par exemple :

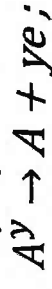


L'ion  $M^{z+}$  en solution est réduit par les électrons qui affluent à la cathode. Il y a alors formation d'un dépôt sur la cathode.

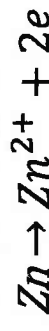
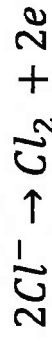
Sous l'effet du champ électrique régnant entre les 2 électrodes. Les ions migrent dans l'électrolyte, ce qui se traduit par le passage d'un courant électrique

### A l'anode

(pôle positif)  
Une réaction inverse d'oxydation, de nature variée suivant le système électrolytique considéré :



Par exemple :



Les cations suivent le sens conventionnel du courant et se dirigent vers la cathode

Les anions se déplacent en sens contraire vers l'anode

## Paramètres de l'électrolyse

L'électrolyse est un processus qui fait intervenir de nombreux paramètres qui régissent la formation du dépôt. Ce dernier est fonction de deux facteurs : la nucléation (formation des premiers cristaux) et la croissance des cristaux.

Toute modification d'un des paramètres suivants peut engendrer des modifications dans ces deux facteurs.

- ✂ La température
- ✂ La nature de la cathode et son état de surface
- ✂ La densité de courant
- ✂ La concentration en métal à déposer
- ✂ La présence d'impuretés

L'électrolyse est régie par **la loi de Faraday** selon laquelle les réactions d'oxydation et de réduction sont proportionnelles à la quantité d'électricité ayant traversé la cellule d'électrolyse . On peut calculer ainsi la masse de métal **m** déposé:

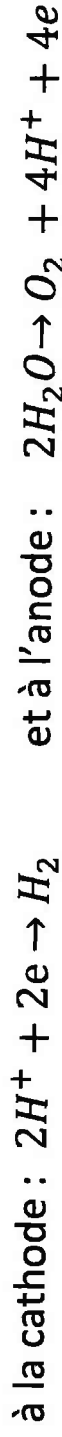
$$m = \frac{M}{96500 \text{ z}} \cdot I.t \text{ (g/s)}$$

*M*: masse molaire du métal, *z*: valence de l'ion métallique

*I*: intensité du courant électrique (A) et *t*: temps (s).

## Electrolyse en solution aqueuse

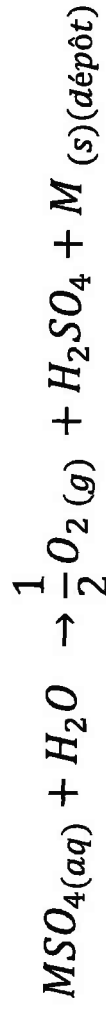
L'électrolyse d'un sel métallique en solution aqueuse pour obtenir le métal est un phénomène complexe car il peut se produire simultanément une électrolyse de l'eau avec dégagement d'hydrogène à la cathode et dégagement d'oxygène à l'anode suivant les deux réactions:



Les sels métalliques généralement utilisés sont des chlorures et des sulfates.

Les ions sulfate  $SO_4^{2-}$  ne participent pas à l'électrolyse, l'oxydation des ions à l'anode  $SO_4^{2-} \rightarrow S_2SO_8^{2-} + 2e$

ne se produit pas car le potentiel de Nernst de cette oxydation est supérieur à celui de l'oxygène. Il y a donc dégagement d'oxygène à l'anode qui conduit à la régénération de l'acide sulfurique qui était combiné au sel de métal déposé suivant la réaction ci-dessous:



En présence de chlorure, il y a en général un dégagement de chlore à l'anode

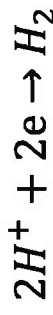
## Electrolyse en solution aqueuse

En industrie, les plus grandes productions de métal qui sont assurées par électrolyse en milieu aqueux sont celles du cuivre et du zinc.

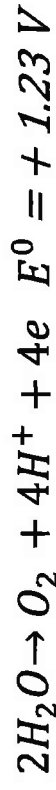
### *Exemple: cas de l'électrolyse du zinc*

Les anodes sont en plomb, les cathodes en aluminium. Les réactions élémentaires sont :

à la cathode :



et à l'anode :



L'électrolyse se déroule suivant la réaction:  $ZnSO_4 + H_2O \rightarrow Zn + H_2SO_4 + \frac{1}{2} O_2$

La température est maintenue entre 30 et 40 °C. La couche d'alumine qui se forme sur les cathodes évite une adhérence du zinc sur le support, ce qui permet de décoller facilement le dépôt de zinc qui titre en fin d'opération plus de 99 %.



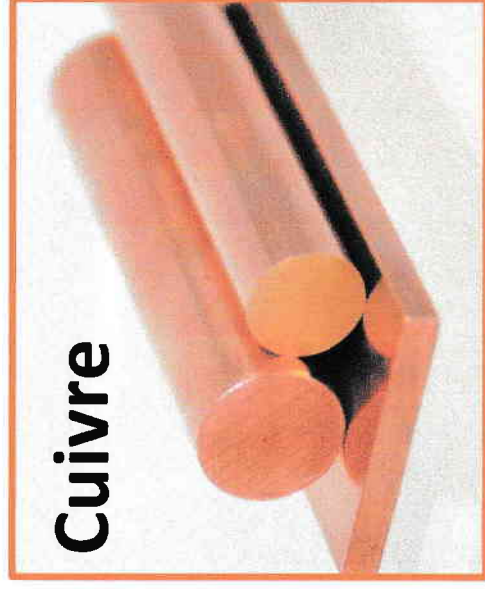
## *Raffinage du métal*

Une fois le métal extrait, un raffinage est généralement nécessaire afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés, pour obtenir des puretés pouvant aller jusqu'à 99,99 %.

Différentes techniques sont mises en œuvre :

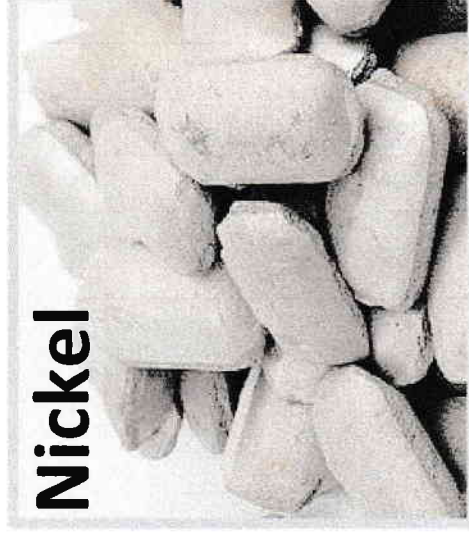
- La distillation qui sépare le métal des impuretés moins volatiles. Cette technique est employée pour le zinc ;
- La voie électrolytique dans laquelle le métal à purifier sert d'anode. Le cuivre est raffiné selon cette technique (exemple donné en *page 59*).

## *Exemples de traitements par hydrométallurgie*



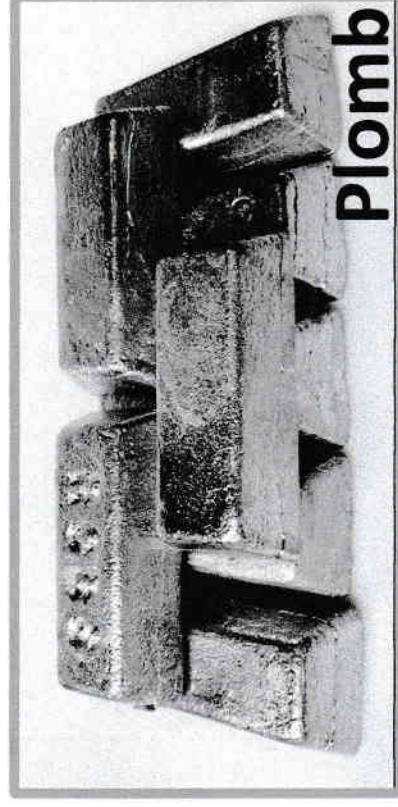
**Cuivre**

Par traitement  
de la pâte de plomb



**Nickel**

Par traitement  
des minerais oxydés



**Plomb**

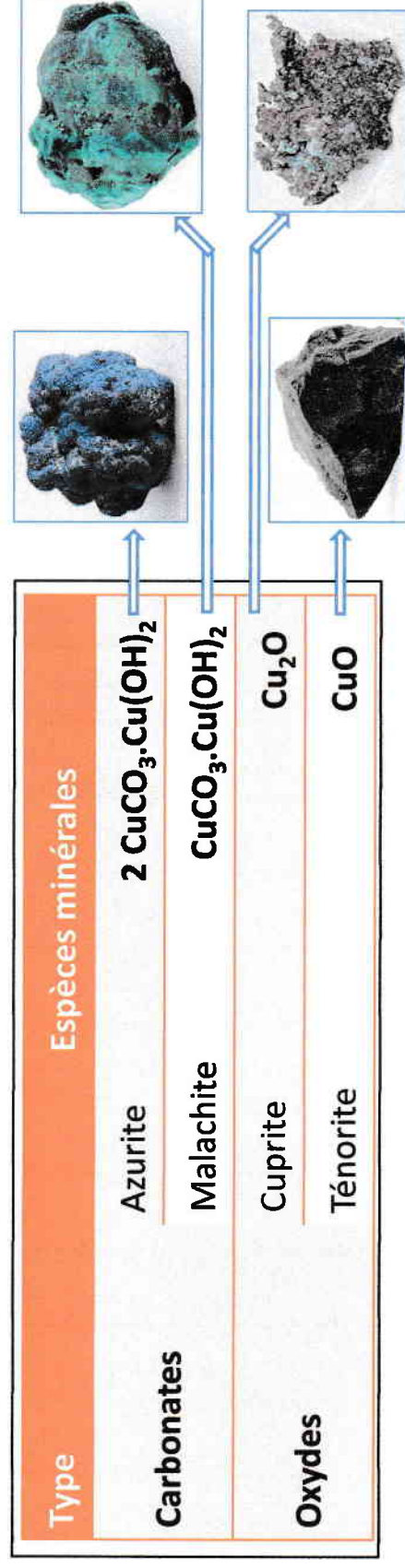
Par traitement  
des minerais sulfurés



## ***Le Cuivre\_ Traitement des minerais oxydés***

Les minerais de cuivre sont des minerais pauvres de deux types: sulfures et oxydes (de teneurs en cuivre variant de 0.7 à 2%, atteignant exceptionnellement 5 % de cuivre)

L'hydroméallurgie du cuivre est essentiellement destinée aux minerais oxydés (carbonates) facilement solubles et dont le traitement assure 20 % de la production.



La filière hydroméallurgique présente l'avantage de ne pas entraîner une pollution atmosphérique (aucune fumée nocive  $\text{SO}_2$  émise) sans toutefois éviter des effluents liquides et des boues.

# ***Le Cuivre\_Traitement des minerais oxydés***

La filière de traitement comporte trois opérations principales:

**Une lixiviation sulfurique ou ammoniacale suivant la nature de la gangue**

À l'acide sulfurique pour une gangue siliceuse ou acide  
À l'ammoniaque pour une gangue basique

**L'extraction par solvants**

La purification concerne le fer et les métaux susceptibles de consommer du courant ou ceux polluant le dépôt tel que le sélénium

**Précipitation du cuivre dans la solution par cémentation ou Electrolyse**

***Les principales techniques de lixiviation pratiquées pour la récupération du cuivre sont:***

La lixiviation en tas

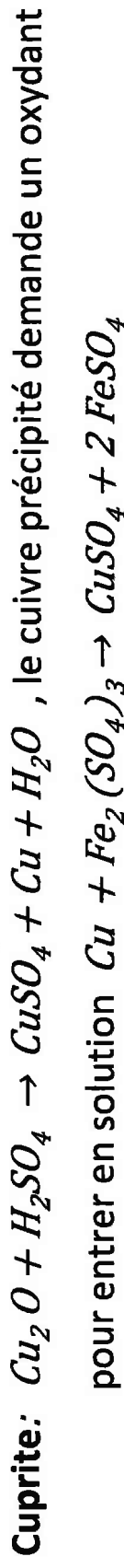
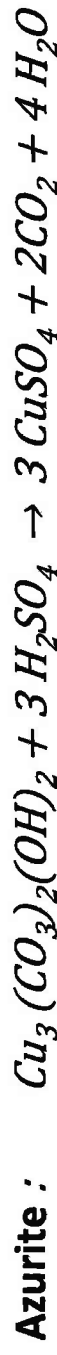
La lixiviation in-situ

La lixiviation en vat

La lixiviation par agitation

## ***Le Cuivre\_Traitement des minerais oxydés***

**lixiviation sulfurique (formation de  $\text{CuSO}_4$ )**



## ***Le Cuivre\_Traitement des mineraux oxydés***

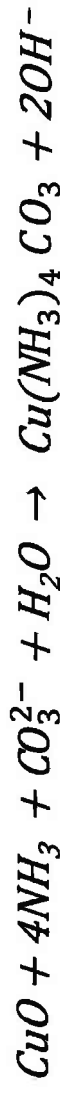
### **lixiviation ammoniacale**



L'ion cuivreux incolore s'oxyde à l'air en ion cuivrique bleu

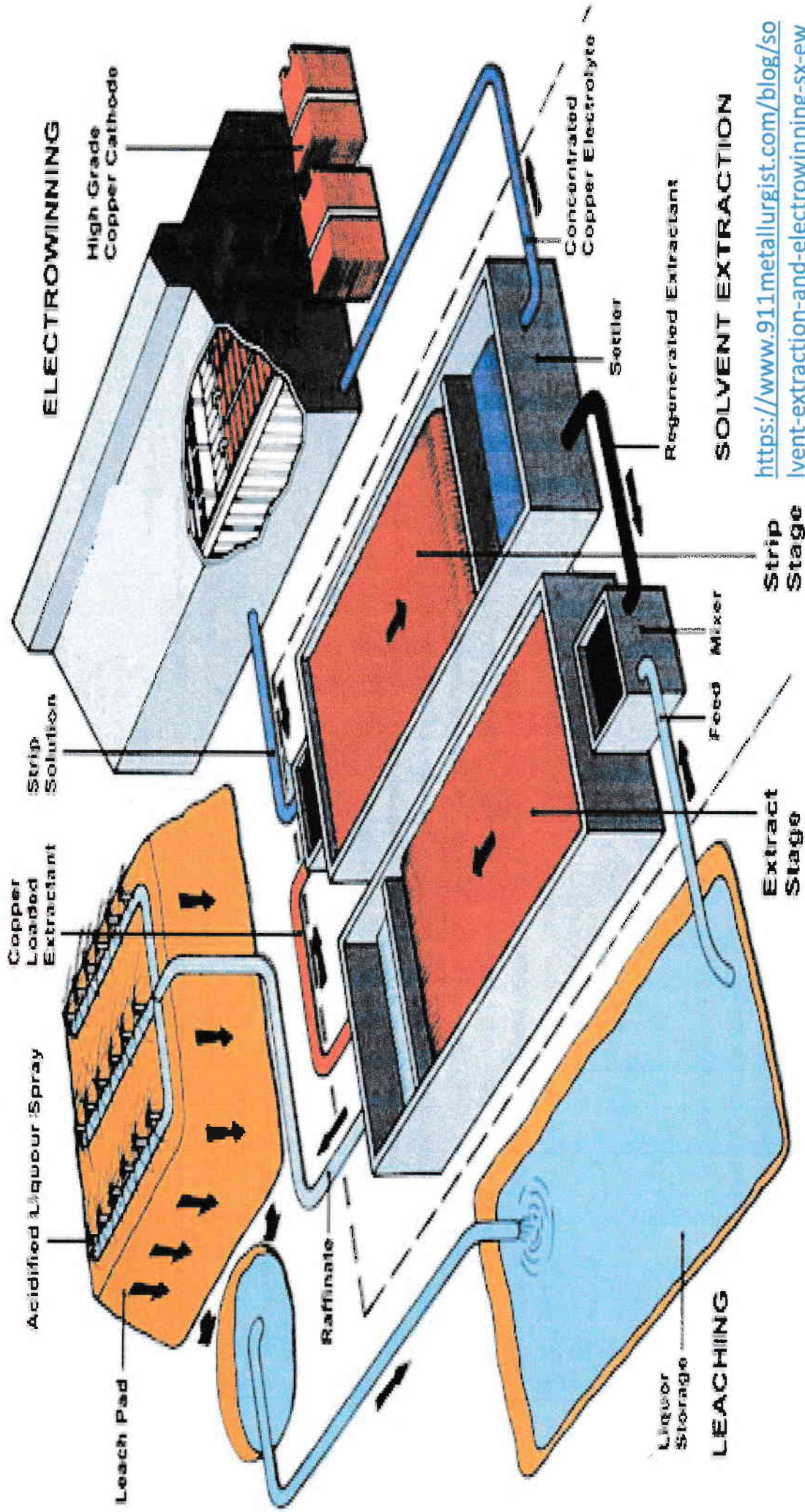


Cas de l'oxyde cuivrique : L'oxyde cuivrique n'est que peu soluble dans l'ammoniaque; la présence de carbonate d'ammonium est nécessaire:





## *Filière hydrométallurgique de traitement des minerais de cuivre*



<https://www.911metallurgist.com/blog/solvent-extraction-and-electrowinning-sx-ew>

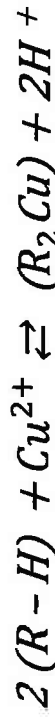
## *Le Cuivre\_Traitement des minerais oxydés*

### **Extraction par solvant**

Le procédé d'extraction liquide-liquide consiste en la mise en contact de deux phases non miscibles, une aqueuse et une organique entre lesquelles le métal passe d'une manière sélective selon les conditions opératoires utilisées. L'opération se fait en deux étapes qui sont l'extraction et réextraction (ou stripping).

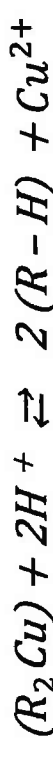
#### ***Etape 1: Extraction***

L' extractant organique utilisé pour le cuivre : mélange de 14 % LIX 64 N (5.8 diethyl 7 hydroxy 6 dodécanone) et 86 % de kérosène comme diluant



Le cuivre quitte la phase aqueuse issue de la lixiviation pour se retrouver dans la phase organique en produisant de l'acide.

#### ***Etape 2: Stripping***



Le cuivre quitte la phase organique lorsqu'elle se retrouve en milieu acide pour aller dans la phase aqueuse destinée à l'électrolyse en libérant la phase organique qui va servir à une nouvelle extraction.

## ***Le Cuivre\_ Traitement des minerais oxydés***

### **Electrolyse ou Electroextraction du cuivre**

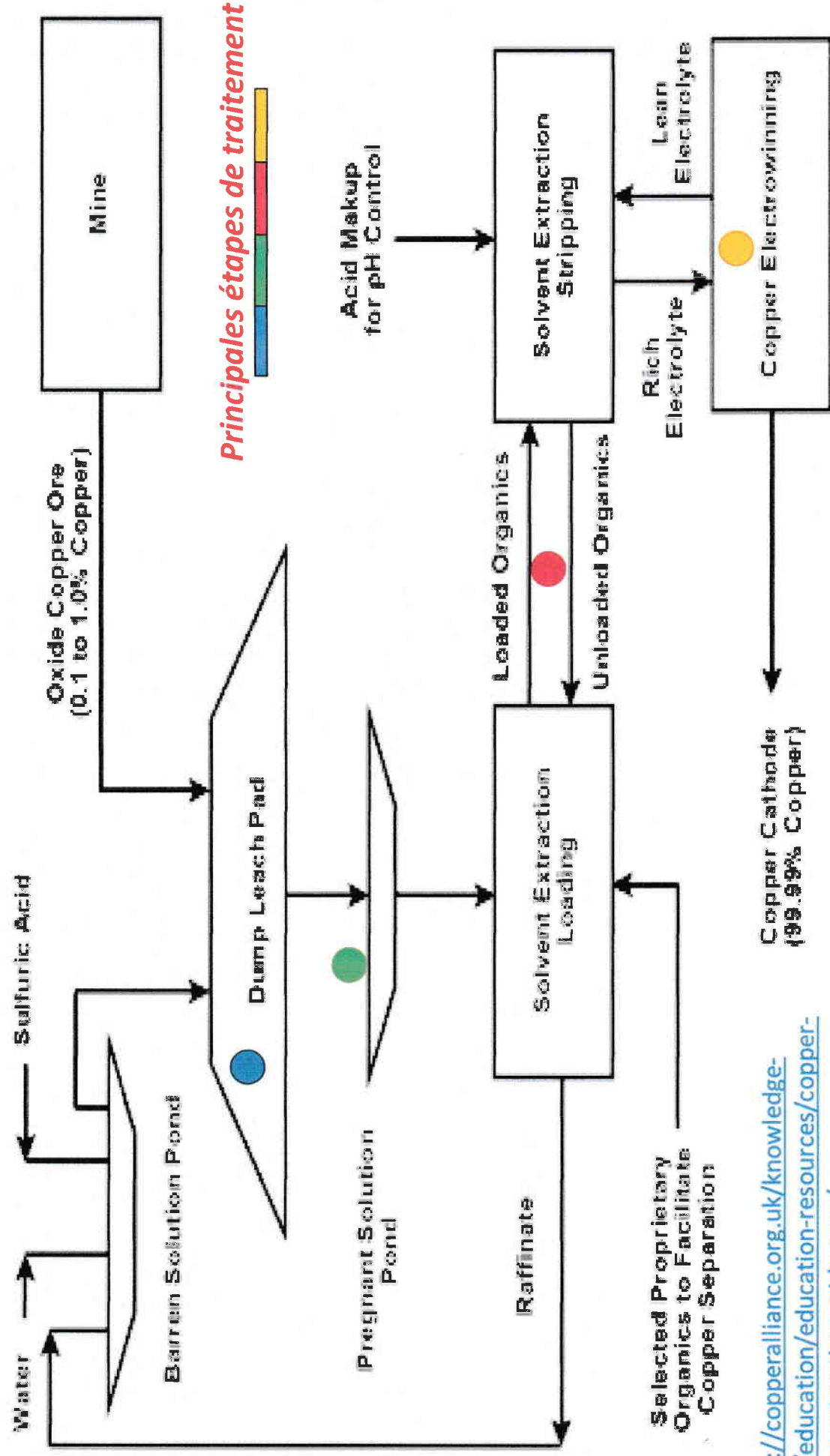
Le procédé industriel de production du cuivre par électrolyse part de solutions de sulfate de cuivre obtenues par lixiviation sulfurique des minerais oxydés, soumises ensuite à une opération d'extraction du cuivre par solvant et à une extraction inverse donnant une solution suffisamment concentrée « électrolyte riche ».

Une cuve rectangulaire (de 3 à 5 m de longueur) est constituée par une batterie d'anodes suspendues verticalement et une quantité égale de cathodes intercalées d'une superficie de 1 m<sup>2</sup>.

***La réaction globale d'électrolyse s'écrit :*** 
$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O \rightarrow Cu + \frac{1}{2} O_2 + SO_4^{2-} + 2H^+$$

*d'où le potentiel normal de la cellule :*  $E_0 = 1.23 - 0.34 = 0.89 \text{ V}$

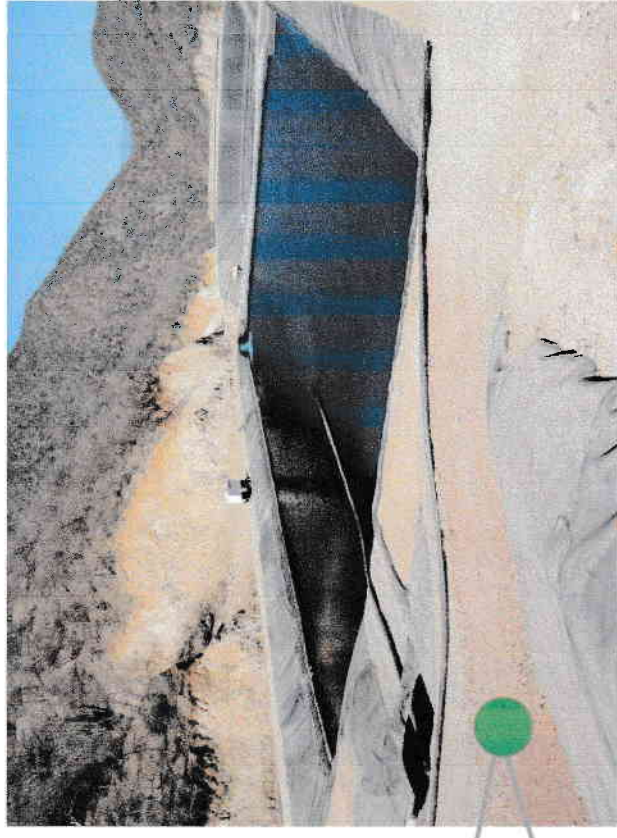




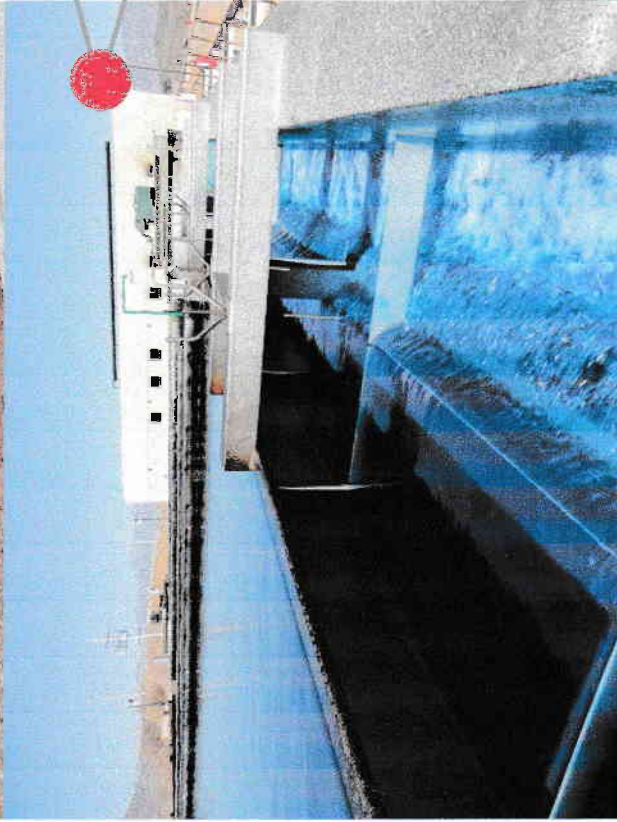
<https://copperalliance.org.uk/knowledge-base/education/education-resources/copper-mining-extraction-oxide-ores/>



Le minerai concassé est chargé sur une aire rendue étanche par un revêtement dans une mine à ciel ouvert.



La liqueur mère contient des ions Cu qui lui donnent la couleur bleue de  $\text{CuSO}_4$ . Le liquide est pompé vers l'usine de traitement.



Extraction au solvant : 1- un solvant organique puis 2- un acide fort. La solution bleue à haute teneur en cuivre = électrolyte riche.



Le cuivre est retiré des plaques de cathode lorsqu'il est suffisamment épais. Ce cuivre cathodique est pur à plus de 99.7%



## ***Le Nickel\_Traitement des minerais sulfurés***

Les minerais de nickel sont de deux types sulfures ou oxydes. Ils sont riches en fer, pauvre en nickel et ils contiennent du cuivre et du cobalt que l'on cherche à récupérer.

La séparation réalisée selon le procédé Sherritt – Gordon est basée sur la lixiviation ammoniacale en autoclave comprenant les étapes suivantes:

- ✂ Une lixiviation oxydante sous pression entre 80 et 90 °C
- ✂ Une étape de purification des solutions
- ✂ Un ajustement ammoniacal par distillation et acidification
- ✂ Un décuivrage par sulfure d'hydrogène laissant un concentré de nickel et de cobalt
- ✂ Une oxydation/hydrolyse à 250 °C
- ✂ Une réduction sous pression d'hydrogène du nickel à 200 °C
- ✂ Une extraction des métaux résiduels
- ✂ La récupération du sulfate d'ammonium

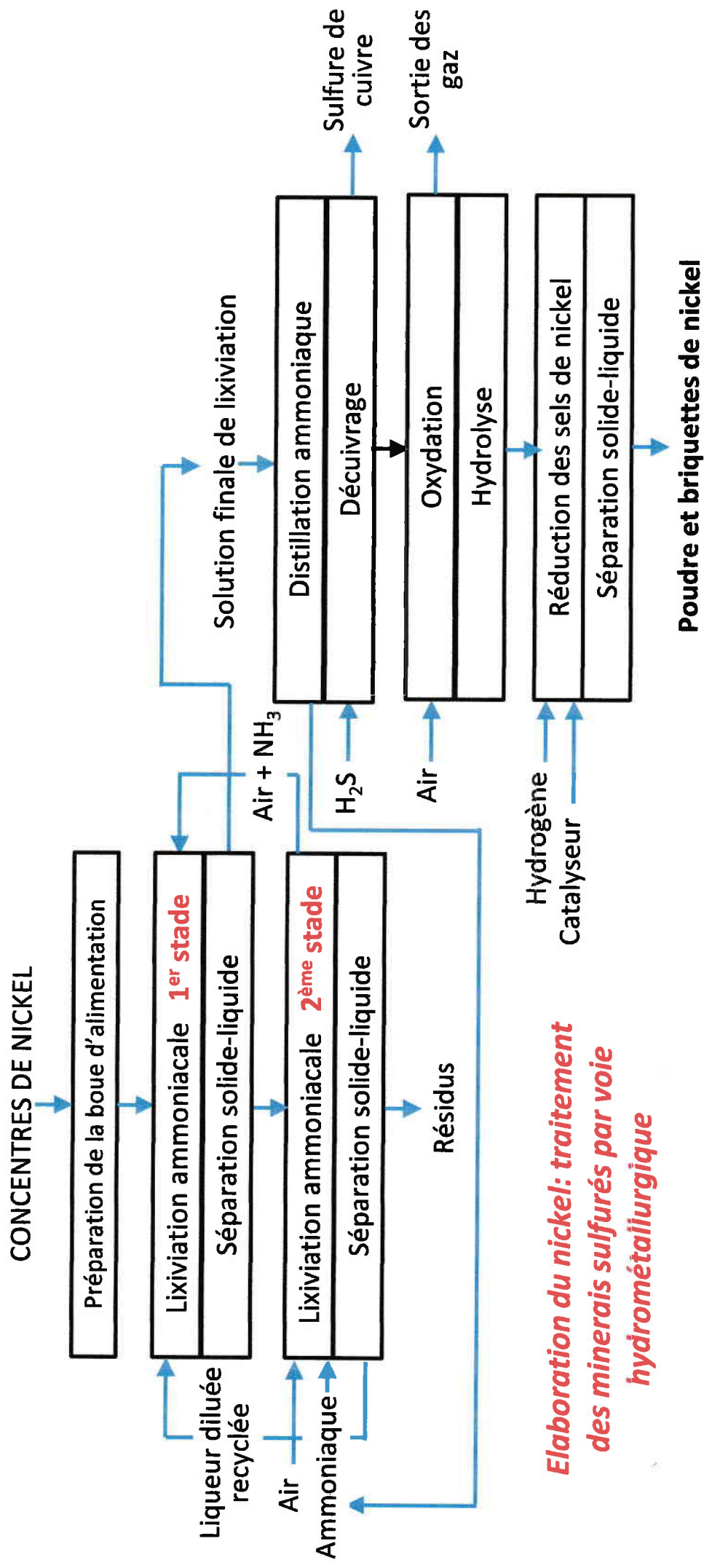


*Les sulfures de fer et de nickel constituent la plus importante proportion de minerais exploités pour le nickel. Le principal minéral est **La pentlandite**.*

$(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$  avec 34 %

Ni

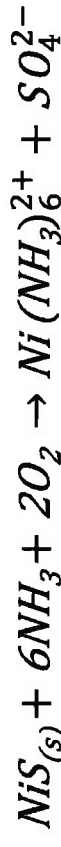




## ***Le Nickel\_Traitement des minerais sulfurés***

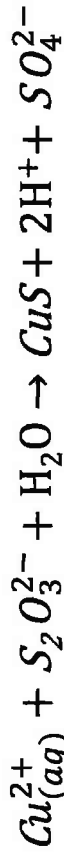
### **La lixiviation ammoniacale oxydante du concentré de nickel**

À environs 80 °C sous une pression de 7 - 10 atm, opération permettant de séparer les composés à base de fer. Transformation des sulfures de Ni, Co et Cu en amines solubles, et du sulfure de fer en oxyde de fer insoluble suivant les réactions:



### **La Séparation du cuivre**

Suite à l'élimination de l'ammoniac sous forme de vapeur, les ions thiosulfates se recombinaient avec le cuivre qui précipite. Il est ensuite séparé de la suspension par filtration.



## ***Le Nickel\_Traitement des mineraIs sulfurés***

### **L'élimination des composés résiduels du soufre**

Elle se fait par oxydation et hydrolyse dans un autoclave à 250 °C et 40 atm.



### **La précipitation du nickel**

Réduction des sels de nickel par l'hydrogène gazeux par une réaction de précipitation « hétérogène » :  
Croissance de particules de nickel sur des germes préalablement introduits.



***Cette opération est suivie de la séparation des particules de nickel par filtration***

## Le Plomb \_ Traitement de la pâte de plomb

Le recyclage des vieilles batteries au plomb-acide usagées est requis pour le développement durable de l'industrie du plomb. Les batteries au plomb-acide usagées comprennent entre 'autres de la pâte de plomb usée avec une composition complexe, comprenant principalement du  $PbSO_4$ , du  $PbO_2$ , du  $PbO$  et une faible quantité de plomb métallique.

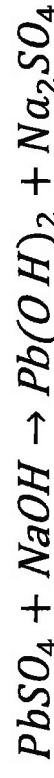
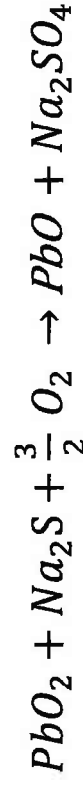


### Composition chimique de la pâte de plomb



| Pb (%) | Fe (%) | Sb (%) | Si (%) | Ca (%) |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 72.01  | 0.06   | 0.5    | 0.05   | 0.092  |
| As (%) | Cu (%) | S (%)  | Sn (%) | Na (%) |
| 0.01   | 0.05   | 6.9    | 0.014  | 0.023  |

Le dioxyde de plomb est insoluble dans la solution de soude  $NaOH$  et la présence de sulfate influence négativement la produit final,  $Pb^{4+}$  est réduit en première étape en  $Pb^{2+}$



## Le Plomb \_ Traitement de la pâte de plomb

Après traitement, la composition chimique de la pâte réduite et désulfurée est la suivante:

| Pb <sub>tot.</sub> (%) | Pb <sub>met.</sub> (%) | PbO (%) | PbO <sub>2</sub> (%) | PbSO <sub>4</sub> (%) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%) |
|------------------------|------------------------|---------|----------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| 80.64                  | 0.53                   | 77.81   | 4.26                 | 1.67                  | 0.53                              |

### Lixiviation de la pâte dans la solution de NaOH



La solution basique obtenue titre 50-55 g/l et une teneur en impuretés de 1 à 30 ppm. Les résidus contiennent 18 à 30 % de plomb et des matières plastiques recyclés au broyage des batteries.

### Composition chimique du lixiviat basique

| Pb (%) | Cu (%) | As (%) | Sb (%) | Sn (%) |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 53.2   | 0.001  | 0.0028 | 0.001  | 0.03   |



## Le Plomb \_ Traitement de la pâte de plomb

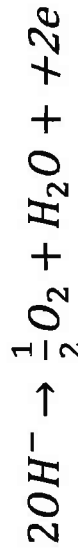
### Electrolyse d'extraction

Le plomb dissous subit une électrolyse d'extraction pour obtenir du plomb de pureté électrolytique tout en régénérant de la soude

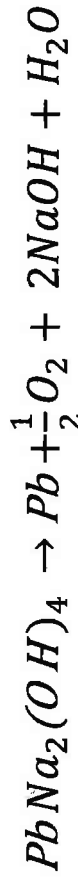
#### Réaction cathodique



#### Réaction anodique



#### Réaction globale



### Impuretés dans le Pb électrolytique

| Fe (%)  | Cu (%)  | As (%)  | Sb (%)  | Sn (%)  |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| < 0.001 | < 0.001 | < 0.005 | < 0.001 | < 0.001 |

Le plomb obtenu sous forme d'éponge est briqueté avant fusion pour

**Raffinage du Plomb**

