

#### **I-4. Élaboration du cuivre**

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

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

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

##### **I-4-1-Pyrométallurgie**

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

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

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



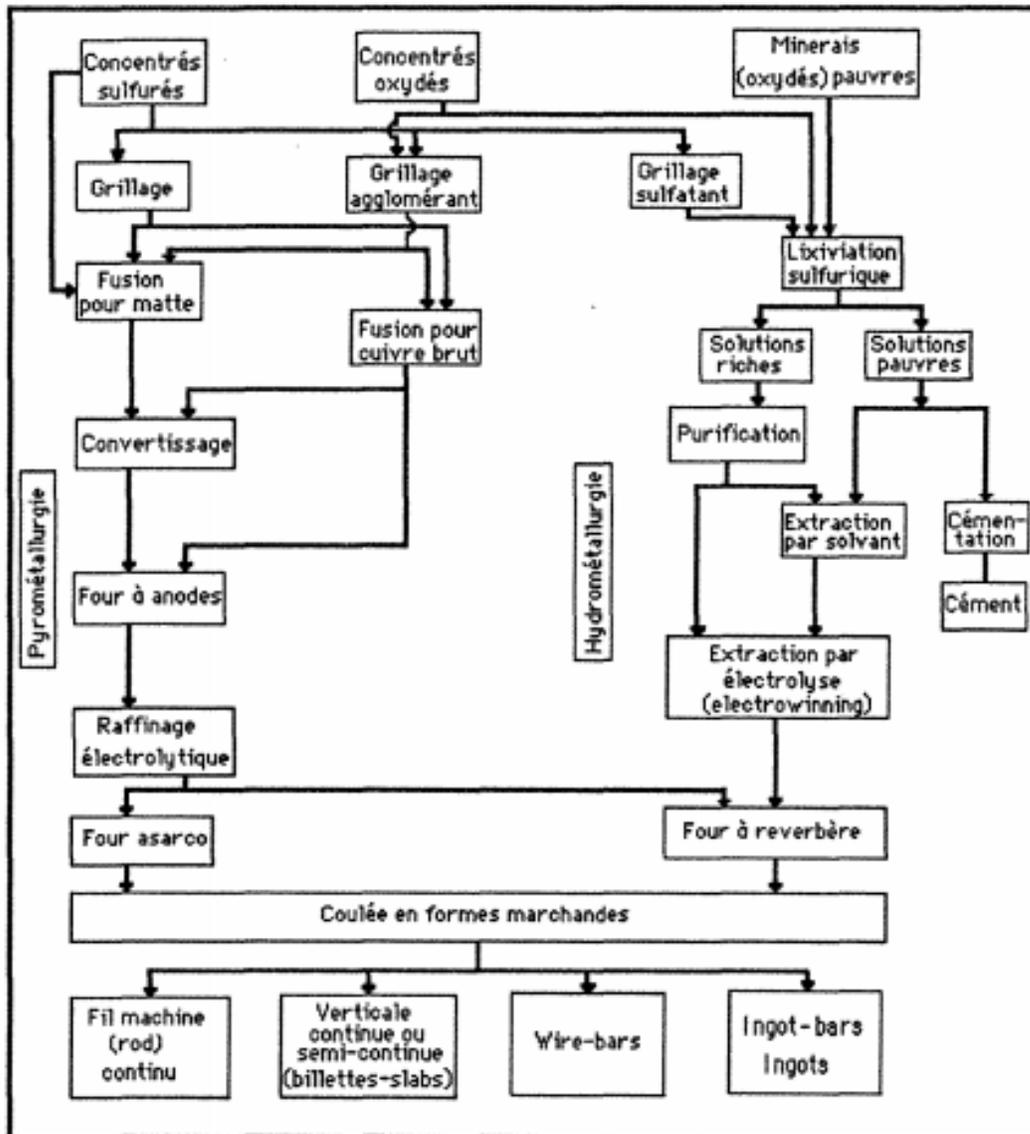


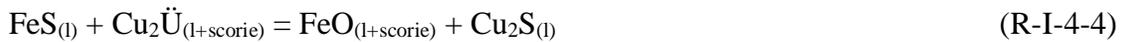
Figure I-4-1- Les grandes voies de la métallurgie du cuivre [11]

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

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

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

Le but de la fusion pour matte est d'accroître le degré de sulfuration de cuivre présent dans la charge qui passe après dans la matte et débarrassé le fer. Ceci est accéléré par la présence de pyrite dans la matte et qui tend à sulfurer le cuivre qui ne se trouve pas sous forme de sulfure, suivant la réaction R-I-4-4



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

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

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



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

### **I-4-1.4. La fusion éclair**

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

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

Généralement, le cuivre blister est fondu ensuite couler dans des moules pour constituer des anodes solubles, sous forme de plaques. Les cathodes employer pour le dépôt du cuivre,

nommées feuilles de départ, sont préparées dans un circuit annexe. Ce sont des feuilles de cuivre ou de titane.

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

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

##### **I-4-2-1-Procédé Lix-SX-EW**

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

Après avoir lixivié le minerai, la solution passe dans le circuit d'extraction par solvant qui dégage les impuretés et augmente la concentration du cuivre dans la solution. La solution obtenue par l'extraction par solvant passe dans les cellules d'électro-récupération où le cuivre est déposé sur les cathodes. Ce procédé est peu coûteux, surmonte les problèmes

environnementaux associés à la pyroméallurgie et permet de produire directement un métal pur à partir du minerai sans l'étape intermédiaire de production d'un concentré.

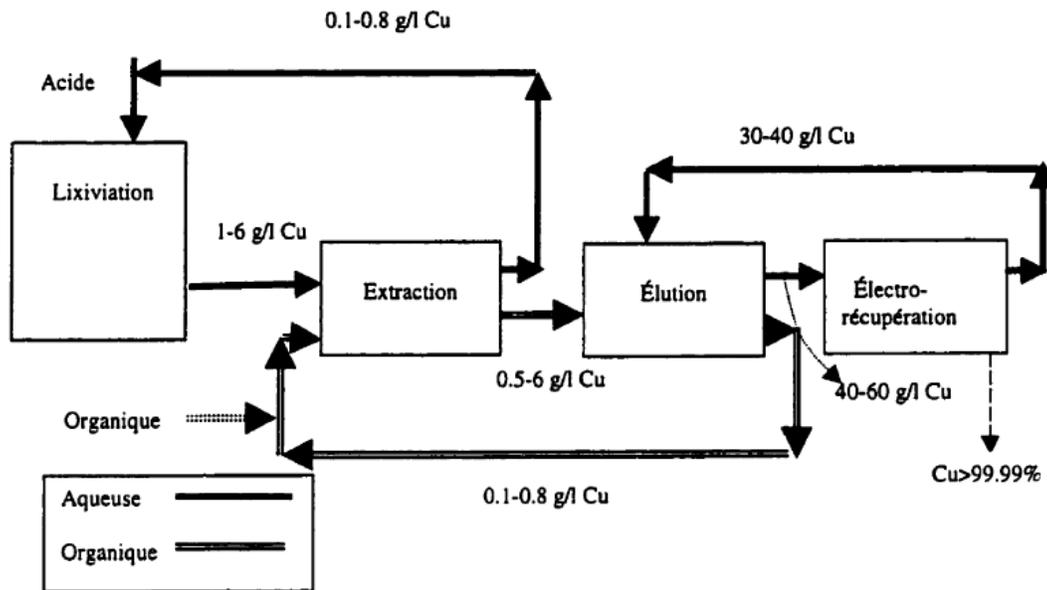


Figure I-4-2 Circuit intégré de LIX-SX-EX

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

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

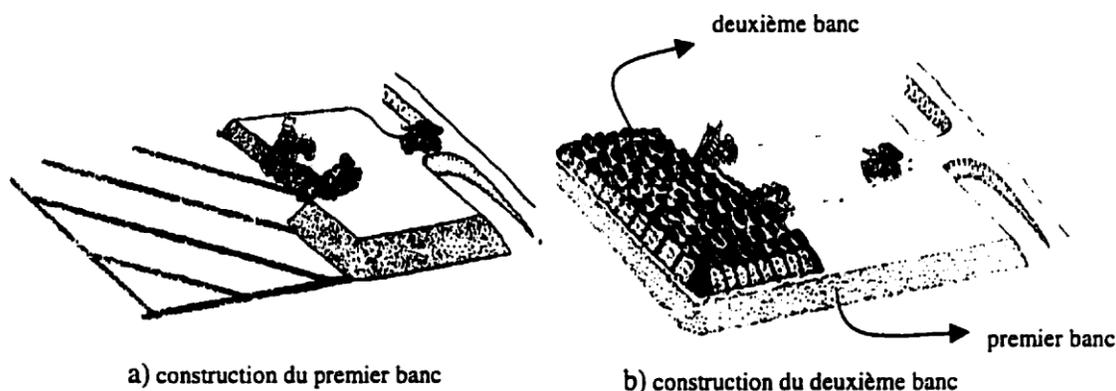


Figure I-4-3- Tas de lixiviation [12]

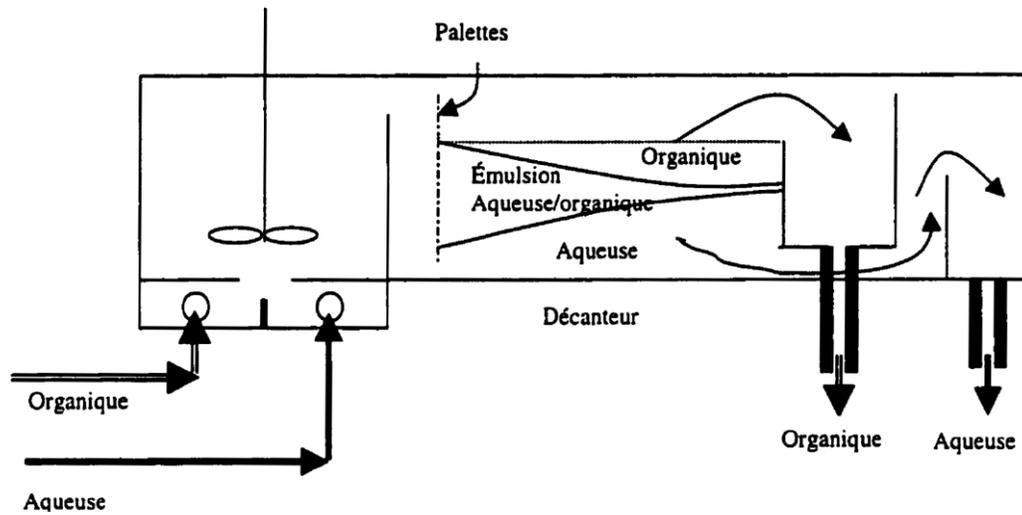
#### 4-5-3-Extraction par solvant

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

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



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



**Figure I-4-4- Mélangeur-décanteur**

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

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

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

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

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

Un circuit conventionnel d'extraction par solvant qui comporte deux étapes d'extraction et deux étapes d'élution (figure I-4-5), donne une bonne récupération à un tout d'opération

minimum. Cependant, lorsque la concentration de la solution de lixiviation est inférieure à 2 g/l de cuivre. Un circuit avec deux étapes d'extraction et une étape d'élution (figure I-4-5)

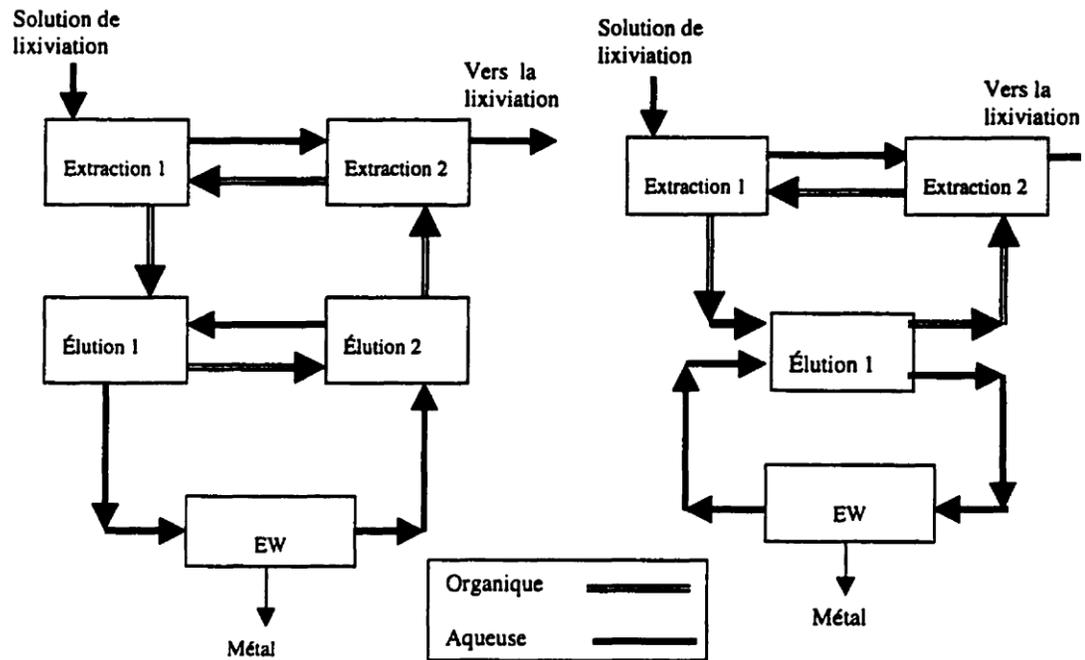


Figure I-4-5 Configuration des circuits d'excitation par solvant

#### I-4-5-4- L'électro-récupération

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



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



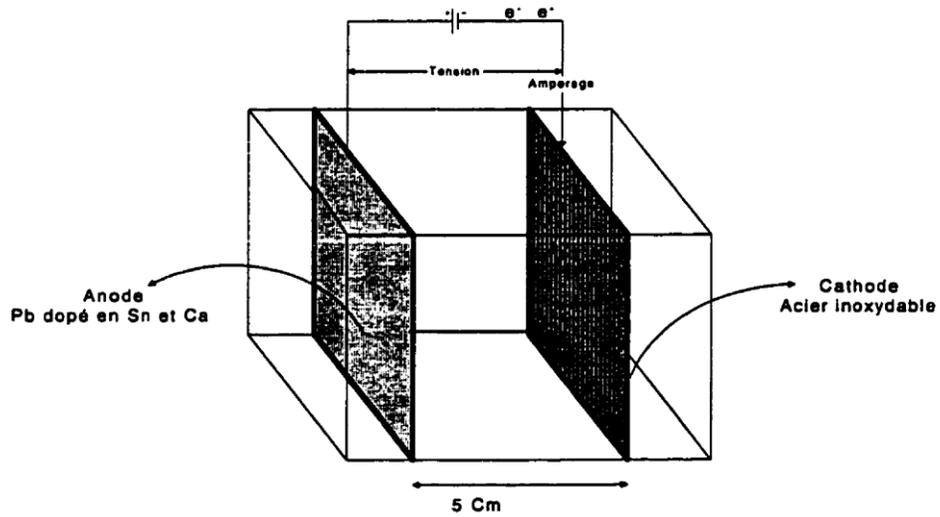
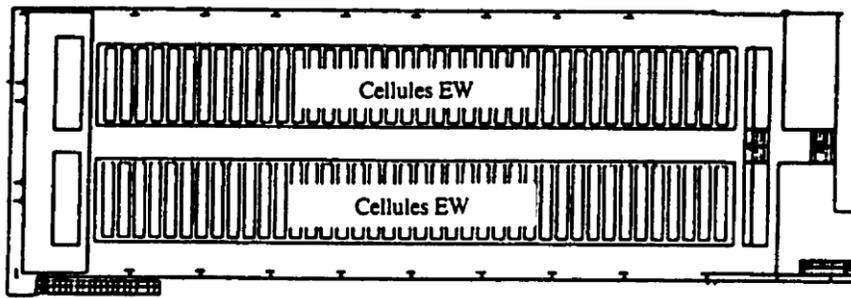


Figure I-4-6 : Cellule d'électro-récupération [13]