

Polycopié du cours "Métallurgie extractive"

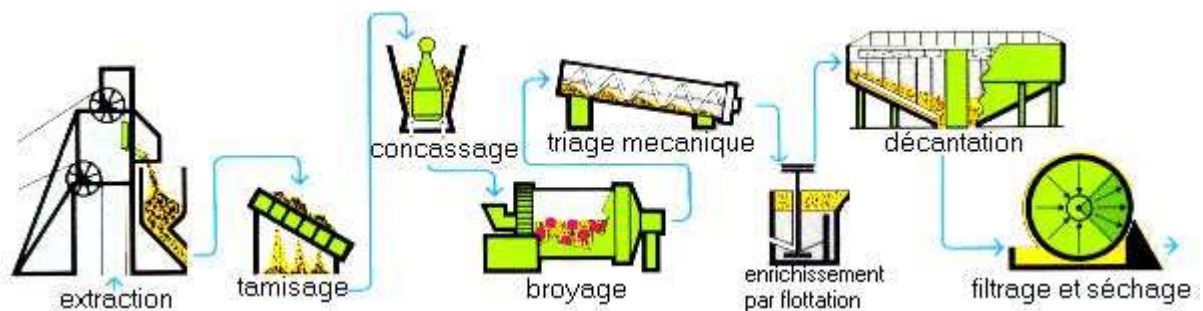
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira de Bejaia
Faculté de Technologie
Département des Mines et Géologie
Option : Valorisation des Ressources Minérales



Cours : Métallurgie extractive

Par Dr. Zahia SOUCI née CHAFI



Objectifs du cours :

La métallurgie extractive est une branche de la métallurgie qui considère le minerai comme matière première et le métal comme matière finale. C'est l'une des anciennes sciences puisqu'elle remonte au quatrième millénaire avant notre ère pour la métallurgie extractive du cuivre et au premier millénaire pour la métallurgie extractive du fer. Cette science s'est transformée en science nouvelle grâce aux progrès de la chimie et des outils industriels. Cette science comporte trois volets : extraction par voie chimique ou humide (Hydrométallurgie), extraction par voie thermique ou sèche (Pyrométallurgie) et l'affinage par procédés électriques (électrométallurgie).

Ce cours est destiné aux étudiants de la deuxième année Master Génie minier option: Valorisation des ressources minérales du département Mines et Géologie rattaché à la faculté de Technologie de l'université A. Mira de Béjaia.

Le présent manuscrit est composé de six chapitres:

Le premier chapitre est consacré aux rappels des opérations unitaires et les transformations chimiques mises en jeu lors de l'extraction. En premier lieu, des notions et des procédés des prétraitements appliqués au minerai en but de l'enrichir donc d'éliminer du minerai naturel la plus grande part possible de gangue qui y présente sont reportés. En deuxième lieu, un résumé des deux procédés d'extraction (pyrométallurgie et hydrométallurgie) déjà vu en L3 est exposé.

Dans le second chapitre, on y trouve une description complète des réactions mises en jeu lors de la pyrométallurgie. Des données thermodynamiques sur les réactions de formation des oxydes, sulfures, chlorures, réduction des oxydes, grillage des sulfures, et la chloruration des oxydes sont données en plus de la thermodynamique des solutions liquides métalliques.

Le chapitre III quant à lui est consacré à l'extraction par voie humide (hydrométallurgie). L'étudiant pourra découvrir à la fin de ce chapitre, en plus des notions de chimie générale, la cinétique de lixiviation en utilisant les diagrammes de Pourbaix.

La cinétique des: transformations de particules solides, opérations de précipitation, réactions d'oxydation directe ; cinétique des réactions métal-laitier est détaillée au cours du quatrième chapitre.

Le cinquième chapitre présente les bases fondamentales des procédés électrométallurgiques, l'électrolyse en solution aqueuse et l'électroraffinage.

Une application du cours est exposée dans le dernier chapitre où nous abordons les étapes de l'extraction par voie sèche du zinc et la fonte et une extraction par voie humide de l'or et du cuivre.

Sommaire

Chapitre I: Rappel des opérations unitaires et les transformations chimiques mises en jeu.

I.1. Opérations de séparation « solide/solide » et « solide/fluide »	02
I.1.1 Séparation physique.....	02
I.1.2 Le grillage.....	04
I.1.3 Le lavage.....	07
I.2. Les opérations unitaires chimiques et les réacteurs en pyrométallurgie.....	07
I.2.1 Définition.....	07
I.2.2 Opérations de séparation de phases en pyrométallurgie.....	07
a. La calcination.....	07
b. Le grillage.....	08
c. La fusion.....	09
d. L'électrométallurgie.....	10
e. Le convertissage.....	11
f. La distillation.....	11
g. La métallothermie	12
h. métallurgie en sels fondus.....	12
i. La métallurgie sous vide ou sous atmosphère contrôlée	12
I.3. Les opérations unitaires chimiques et les réacteurs en hydrométallurgie.	12
I.3.1 Définitions de l'hydrométallurgie.....	12
I.3.2 La lixiviation.....	13
a. Définition.....	13
b. Les agents de lixiviation.....	13
c. Techniques de lixiviation.....	17
I.4 Séparation solide/liquide après lixiviation.....	20
I.5 La purification.....	21
I.5.1 La cémentation	21
I.5.2. La cristallisation.....	22
I.5.3. La précipitation.....	23
I.5.4 L'adsorption.....	23
I.6 Elaboration du métal.....	24
I.6.1. Fixation sur résines échangeuses d'ions.....	24
I.6.2. Extraction par solvants.....	25
I.6.3 Électrodéposition.....	25
I.6.4. Raffinage du métal.....	26
QCM du cours	27
Travaux dirigés 1.....	28

Chapitre II: La pyrométallurgie

II.1 Transformation de particules solides	32
--	-----------

II.1.1 Données thermodynamiques sur les réactions de formation des oxydes, sulfures, et chlorures.....	32
II.1.2 Réduction des oxydes (Diagrammes d'Ellingham).....	34
a. Construction du diagramme.....	34
b. Tracé du diagramme.....	35
II.2 Transformation en phase liquide	39
II.2.1 Réactions de réduction d'oxyde à l'état liquide et d'affinage.....	39
II.2.2 Thermodynamique des solutions liquides métalliques.....	39
QCM du cours.....	42
Travaux dirigés 2.....	42

Chapitre III: Hydroméallurgie

III.1 Les réactions de l'hydroméallurgie (réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse)	47
III.1.1 Définition.....	47
III.1.2 Condition de l'échange électronique.....	47
III.1.3 Nombre d'oxydation.....	47
III.2 Formule de Nerst	47
III.3 Bases thermodynamiques (Diagramme de pourbaix)	50
QCM du cours.....	57
Travaux dirigés 3.....	58

Chapitre IV: Cinétique des transformations de particules solides

IV.1 Introduction	63
IV.2 Cinétique des transformations de particules solides et de précipitation	63
IV.2.1 Définitions.....	63
IV.2.2 Germination et croissance.....	64
a. Germination.....	64
b. Energie libre de formation d'un germe.....	65
c. Croissance.....	65
IV.3 Cinétique des réactions d'oxydation directe	65
IV.4 Cinétique des réactions métal-laitier	66
Travaux dirigés 4.....	68

Chapitre V: Électroméallurgie

V.1 Introduction	73
V.2 Bases fondamentales des procédés électroméallurgiques	73
V.3 Électrolyse en solution aqueuse	75
V.4 L'électro raffinage	76
QCM du cours	78
Travaux dirigés 5	79

Chapitre VI: Etude de cas

Élaboration des métaux ferreux et non ferreux

VI.1 pyrométallurgie du zinc.....	82
VI.2 Hydrométallurgie de l'or.....	86
VI.3. Pyrométallurgie du fer.....	92
VI.4 Hydrométallurgie du cuivre.....	95
Références	100
Annexe	

Chapitre I:

Rappel des opérations unitaires et les transformations chimiques mises en jeu.

Objectifs du cours:

- Rappeler les notions fondamentales des prétraitements effectués au minerai avant extraction
- Rappeler les notions et les techniques de l'extraction par voie sèche
- Rappeler les notions et les techniques de l'extraction par voie humide

Connaissances préalables recommandées: L'étudiant doit avoir des connaissances préalables sur les opérations de la minéralurgie, les notions de bases de l'extraction par voie humide et voie sèche.

I.1. Opérations de séparation « solide/solide » et « solide/fluide »

Ce genre d'opérations est effectué afin de conditionner le métal à extraire sous une forme plus facile à traiter d'un côté et d'un autre côté pour l'enrichir en éliminant une grande part possible de gangue qui y présente avant de récupérer la substance utile. Divers types de traitement peuvent être effectués :

I.1.1 Séparation physique

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

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

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

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

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

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

- **Méthode gravimétrique**

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

Le principe de cette méthode peut être décrit comme suit:

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

- **Méthode magnétique**

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

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

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

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

- **Méthode électrostatique**

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

- **La flottation**

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

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

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

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

I.1.2 Le grillage

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

Le grillage permet :

— de désulfurer presque totalement le minerai par la formation d'oxydes. Les minerais sulfurés tels que la blende (ZnS) et la galène (PbS) sont grillés pour former des oxydes et du dioxyde de soufre (SO_2) qui sera transformé en acide sulfurique employé, par la suite, comme agent de lixiviation ;



— de réduire certains oxydes (MnO_2 en MnO) ;

— de décomposer certains sels ($FeAsS$).



(a)

(b)

Figure I.1: (a) minerai cru (b) minerai grillé

On distingue plusieurs types de grillages:

-Grillage à mort:

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

- Désulfuration de la blende (ZnS) :

$2ZnS_{(s)} + 3 O_{2(g)} \rightarrow 2 ZnO_{(s)} + 2 SO_{2(g)}$ dès que $T > 900\text{ °C}$ et produisant 440 kJ/mol de ZnS

- Désulfuration de la chalcopryrite ($CuFeS_2$) :

$2 CuFeS_{2(s)} + 4 O_{2(g)} \rightarrow 2 FeO_{(s)} + Cu_2S_{(s)} + 3 SO_{2(g)}$ dès que $T > 700\text{ °C}$ et produisant 1 030 kJ/mol de $CuFeS_2$

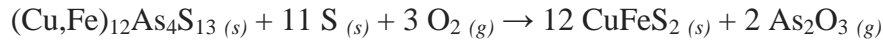
$Cu_2S_{(s)} + 2 O_{2(g)} \rightarrow 2 CuO_{(s)} + SO_{2(g)}$ dès que $T > 700\text{ °C}$ et produisant 329 kJ/mol de Cu_2S

-Grillage partiel:

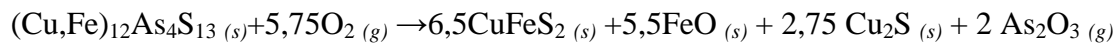
Typiquement, le grillage partiel correspond au retrait de la totalité d'un composant indésirable, comme l'arsenic ou l'antimoine, sans en retirer tout le soufre qui sera utile aux réactions suivantes.

- Le grillage de la tennantite se fait entre 500 °C et 550 °C, avec un air contenant entre 3 et 5 % d'oxygène. C'est une réaction exothermique qui permet le retrait de l'arsenic, évacué sous la forme d'anhydride arsénieux gazeux (As₂O₃). Il peut ainsi s'envisager de manière plus ou moins partielle :

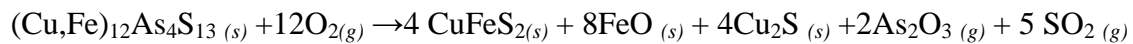
Si on ajoute du soufre (élément réducteur), seul l'arsenic est ôté (émission de As₂O₃) :



Sans ajout de soufre, le grillage de la chalcopryrite (CuFeS₂) est inévitable... mais partiel :



En poussant plus loin l'oxydation, on désulfure partiellement (émission de SO₂) :



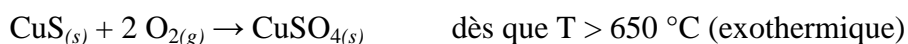
Il est possible d'aller plus loin en grillant toute la chalcopryrite pour faire de la chalcocite (Cu₂S), et continuer en grillant la chalcocite en oxyde de cuivre(II) (CuO).

Et en montant la température, l'oxyde de fer(II) (FeO) peut subir un grillage suroxydant jusqu'à devenir du tétr oxyde de trifer (Fe₂O₃), opération sans intérêt dans le cadre de l'extraction du cuivre.

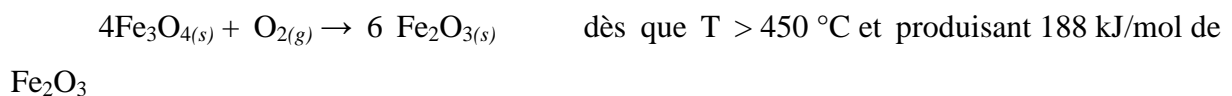
-Grillage suroxydant ou réducteur:

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

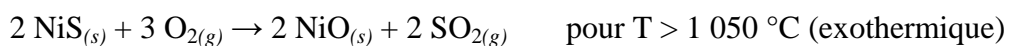
- Sulfatation du monosulfure de cuivre (ou de cobalt) :



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

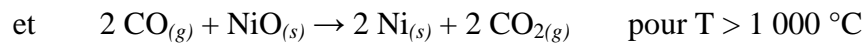
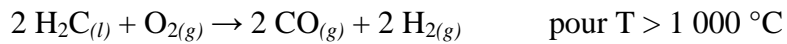


- Grillage d'une matte de nickel :



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

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



I.1.3 Lavage

Une opération de lavage à l'eau du solide à traiter qui permet de lessiver les sels solubles tels que (NaCl, KCl, CaCl₂, Na₂SO₄, K₂SO₄...).

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

I.2. Les opérations unitaires chimiques et les réacteurs en pyrométallurgie

I.2.1 Définition

La pyrométallurgie est un procédé métallurgique thermique utilisé pour séparer et récupérer des métaux.

C'est un traitement par voie thermique qui vise à extraire le métal contenu dans les minerais ou dans les concentrés issus des opérations minéralurgiques.

I.2.2 Opérations de séparation de phases en pyrométallurgie

En industrie, il existe plusieurs opérations de séparation par voie sèche aussi appelée l'extraction par voie thermique qui sont conçues à partir des données théoriques de la physique, de la chimie et du génie métallurgique. Le choix d'une opération plutôt qu'une autre repose sur plusieurs critères tels que: la nature du minerai, le coût des opérations et surtout la qualité du produit final. Il est à remarquer qu'il est rare que l'on obtienne par une seule opération la qualité requise ou le rendement optimal.

D'une façon générale, certaines opérations, comme le convertissage, la métallurgie sous vide, la distillation, sont à la fois des opérations d'extraction et de raffinage.

a. La calcination: C'est une opération thermique qui vise à décomposer le minerai et d'éliminer d'un produit volatil comme le CO₂ ou bien H₂O.

Ce traitement est utilisé dans le cas des carbonates qui ont des températures de décomposition peu élevées.

Exemple

Composé	CaCO ₃	MgCO ₃	MnCO ₃	FeCO ₃
Tde décomposition (°C)	850	417	377	400

Si on prend comme exemple, la fabrication de la chaux utilisent des fours de deux types, qui travaillent à plus de 900 °C selon le principe du contre-courant matière-gaz chauds :

- des **fours rotatifs** de 1 000 t/j de capacité maximale pour des fines granulométries; la consommation énergétique est de 1 200 à 1 300 th/tonne (1 th = 4,184.106 J); les pertes énergétiques sont importantes
- des **fours verticaux**, dont les plus récents ont une capacité de 600 t/j, traitent des granulométries de 15 à 150 mm, avec une consommation énergétique de l'ordre de 800 th/tonne.



Figure I.2: Four rotatif

b. Grillage: Ce traitement est dit complémentaire à la calcination puisqu'il vise à éliminer sous forme gazeuse des éléments du minerai, autres que CO₂ et H₂O, ou de transformer la matière afin d'appliquer, ensuite, des méthodes pyrométallurgiques ou hydrométallurgiques selon une gamme étendue de combinaisons. Pour cela, plusieurs types de fours sont utilisés comme le four type Dwight-Lloyd utilisé pour un grillage sulfatant (figure ci-dessous).

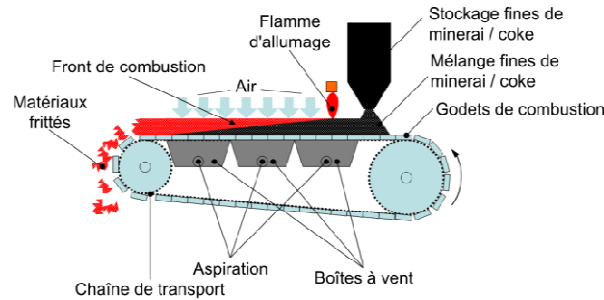


Figure I.3: Grillage sulfatant avec four type Dwight-Lloyd

c. Fusion:

(la matte). Lors Le terme fusion indique généralement des températures élevées. Ces températures élevées que requiert la pyroméallurgie par voie sèche s'obtiennent en brûlant des combustibles fossiles ou en utilisant la réaction exothermique du minerai lui-même, comme dans le cas du procédé dit de fusion éclair.

Appliquée généralement pour les minerais sulfurés afin d'obtenir un concentré de métal partiellement oxydé de la fusion, les matières sans valeur, du fer le plus souvent, forment une scorie avec le fondant et sont transformées en oxyde. Dans le convertisseur, la matte débarrassée du fer à l'état de scorie se transforme en métal pur. Cette méthode est utilisée pour la production du cuivre et du nickel. Le fer, le ferrochrome, le plomb, le magnésium et les composés ferreux sont obtenus par fusion réductrice du minerai en présence de charbon de bois et d'un fondant (calcine).

En fonderie, les fours de type cubilot sont largement employés pour la fusion et l'affinage du métal. Le cubilot est un haut four vertical, ouvert à la partie supérieure et doté en bas de portes mobiles, avec garnissage réfractaire intérieur; on le charge de coke, de ferrailles et de castine. Il comporte, à la base, des tuyères ou orifices d'amenée du vent nécessaires à la combustion du coke qui sert à chauffer, à fondre et à purifier le fer. Les charges sont introduites par le haut, par un orifice de chargement appelé gueulard, au moyen d'une grue ou d'un pont roulant; elles doivent être stockées à proximité, généralement sur des parcs ou dans des trémies situés dans la cour adjacente à la machine de chargement. Le bon ordre et la surveillance des tas de matières premières sont indispensables si l'on veut éviter les accidents provoqués par des chutes d'objets lourds. Pour réduire les ferrailles à la taille voulue pour le chargement du four et des trémies de stockage, on utilise

souvent une masse de démolition ou un gros électroaimant suspendus à une grue ou à un pont roulant. La cabine de la grue ou du pont roulant devrait être

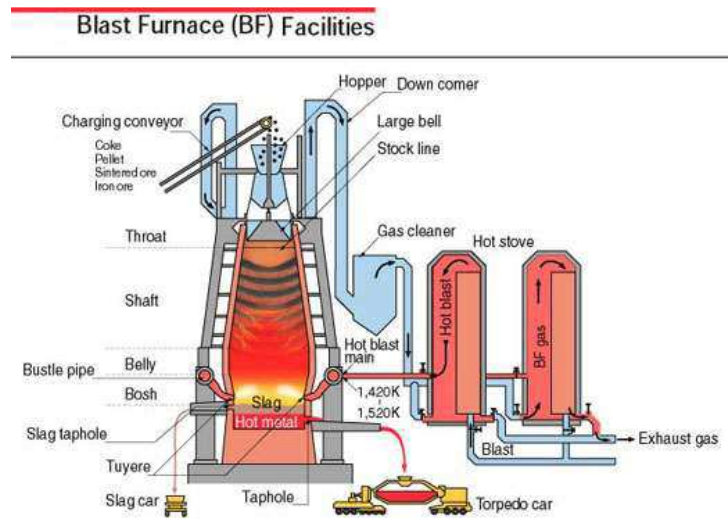


Figure I.4: Haut-fourneau type cubilot

d. Électrometallurgie: est la branche de la métallurgie qui consiste à employer l'apport d'énergie sous forme électrique comme élément essentiel de l'élaboration ou la transformation de minerais, métaux ou alliages. un procédé utilisant parfois un four tournant assurant un préchauffage-pré réduction, le four à arc électrique est bien approprié à des fusions s'opérant à des températures supérieures à 1 500 °C, qui ne peuvent être atteintes par la combustion de coke, de gaz naturel ou de fuel.

La plus grande partie de la chute de potentiel s'effectue dans l'arc et l'énergie électrique est transformée localement en énergie thermique. Lorsque les électrodes sont placées à la base du four, on opère de façon continue-discontinue.

Une des principales applications du four électrique est la fabrication des ferroalliages pour laquelle les températures de fusion sont très élevées.

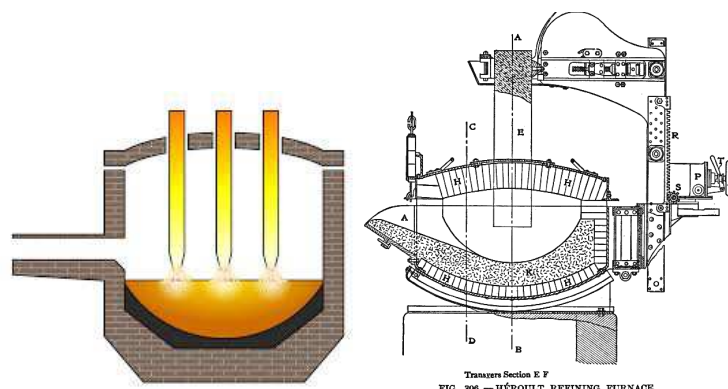


Figure I.5: Four à Arc

e. Convertissage: Opération métallurgique consistant en une oxydation dans un convertisseur par un courant d'air ou d'oxygène. Il est utilisé pour oxyder les impuretés contenues dans la fonte ou oxyder le soufre des mattes cuivreuses ou nickелеuses

On injecte de l'air ou de l'air enrichi en oxygène ou de l'oxygène dans un réacteur appelé convertisseur de forme cylindrique compacte, afin de minorer les pertes thermiques. Plusieurs types de convertisseurs existent selon le mode d'injection du fluide, dont certains convertisseurs, représentés ci-dessous, sont adaptés soit à la fabrication de l'acier soit à celle du cuivre ou du nickel. L'oxygène est surtout utilisé lorsque les réactions ne sont pas exothermiques (exemple de l'acier), dans la métallurgie de métaux non ferreux nécessitant des températures élevées (1 600 °C pour le nickel) ou pour certaines fabrications telles les mattes à forte teneur en cuivre.

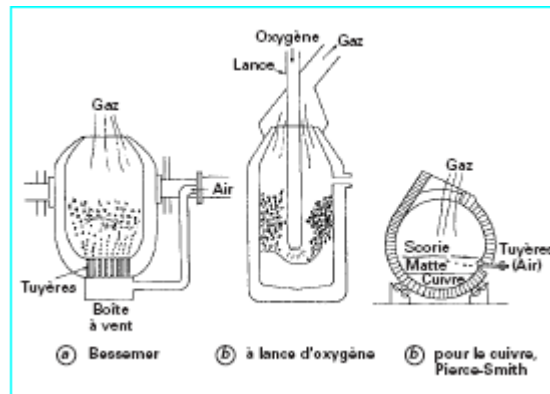


Figure I.6: Schéma de quelques convertisseurs utilisés en sidérurgie et pour le cuivre

f. Distillation: Certains métaux sont extractibles ou raffinables par distillation à pression atmosphérique. Ce sont les métaux à basse température d'ébullition :

Hg (357 °C), As (610 °C), Cs (690 °C), K (774 °C), Cd (765 °C), Na (892 °C), Zn (905 °C), Mg (1 107 °C).

Le sodium et le potassium étant extraits industriellement par électrolyse, seules les métallurgies de As, Cs, Hg, Cd, Zn et Mg font appel à un traitement consistant en la réduction de l'oxyde, la volatilisation du métal et sa condensation.

Pour le **mercure**, on n'ajoute pas d'agent réducteur. Dans le cas de minerai fin, on utilise un four vertical pourvu de chicanes inclinées sur lesquelles glisse le minerai ; dans le cas d'un minerai grossier, on utilise un four tournant. La vapeur est refroidie à 25-30 °C.

Pour le **zinc**, on utilise un réducteur de l'oxyde calciné (ZnO). La vapeur de Zn, est refroidie au-dessous de $400\text{ }^{\circ}C$, en présence de CO pour éviter la réoxydation du métal. La cornue verticale est alimentée par des briquettes.

Enfin, le zinc est séparé du cadmium par distillation fractionnée en colonne pourvue de plateaux perforés ; le **cadmium** vaporisé est extrait à la partie haute puis condensé.

Pour le **magnésium**, on opère en cornue fermée ; l'agent réducteur est le ferrosilicium.

La distillation des halogénures des métaux est possible, mais elle n'est pas pratiquée à l'échelle industrielle, par suite des problèmes de corrosion et de la présence d'oxyhalogénures pâteux, difficilement extractibles et manutentionnables.

g. Métallothermie

Méthode d'obtention de certains métaux par l'action réductrice de métaux (aluminium, magnésium, calcium) en poudre ou en granulés. Elle se fait par Ca, Mg et Na en opérant sur les halogénures, fabriqués soit par halogénération directe du métal, soit par carbohalogénération de l'oxyde. Il est à noter que le choix de l'halogène est important, car la métallothermie n'est attractive que si la chaleur dégagée est en mesure de fondre le sel produit, qu'on élimine sous forme liquide.

h. Métallurgie en sels fondus

Ce procédé est appliqué aux éléments dont les oxydes sont très stables et difficiles à réduire (Be, Nb, Ti, Zr, Hf, V), et au raffinage des métaux. Le procédé le plus utilisé dans l'industrie est l'électrolyse en sels fondus de l'aluminium. Ce dernier est produit en baissant la température de fusion de l'alumine à l'aide d'un mélange de cryolithe AlF_3NaF , de fluorure CaF_2 et d'alumine Al_2O_3 . Le métal est produit dans une température du bain de $970\text{ }^{\circ}C$.

i. Métallurgie sous vide ou sous atmosphère contrôlée

Le but de cette métallurgie est de produire un produit final le plus pur possible en manipulant sous vide est effectuée dans le but d'extraire des gaz dissous comme N_2 , H_2 , O_2). Plus spécialement la production de l'acier afin de produire un acier de haute qualité en éliminant des zones de faiblesse et des amorces de rupture.

I.3 Les opérations unitaires chimiques et les réacteurs en hydrométallurgie

I.3.1 Définitions de l'hydrométallurgie

- L'hydrométallurgie est une technique d'extraction des métaux qui comporte une étape où le métal est solubilisé pour permettre sa purification.

- C'est un procédé de traitement des métaux par voie liquide, d'où le nom d'hydrometallurgie. Elle consiste à mettre en solution les différents métaux contenus dans un minerai ou un concentré afin de les séparer pour les valoriser.

- Un procédé hydrométallurgique typique est composé des opérations suivantes :

- Lixiviation ou dissolution : mise en solution des différents métaux
- Purification : séparation des différents métaux entre eux
- Electrolyse : récupération du métal voulu sous forme métallique

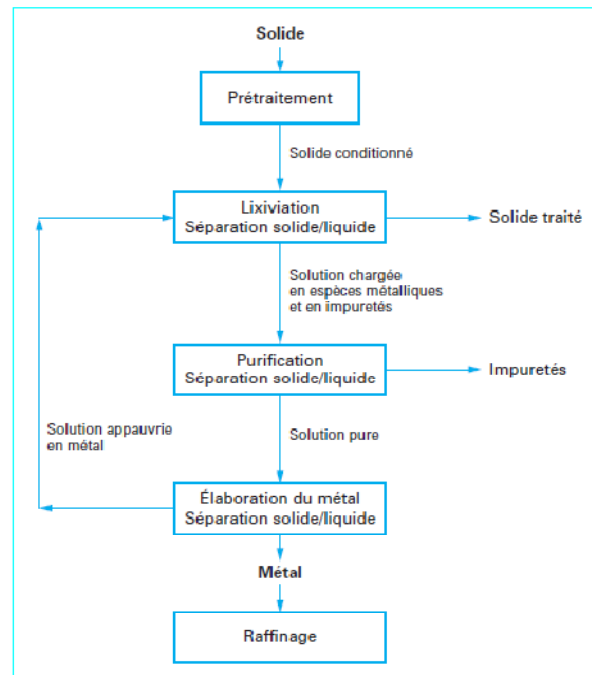


Figure I.7: Schéma de traitement par hydrométallurgie

I.3.2 La Lixiviation

a. Définition

- La lixiviation consiste à mettre en solution, sous forme ionique, le ou les métaux recherchés. Le but est de déterminer le type de lixiviat optimal en termes de consommation et de coût de réactif, de solubilisation minimale d'impuretés et d'entretien du matériel.

-La lixiviation (du latin *lixivium*: lessive) désigne dans le domaine de la chimie, de la pharmacie ou des sciences du sol, toutes les techniques d'extraction de produits solubles par un solvant, et notamment par l'eau circulant dans le sol ou dans un substrat contenant des produits toxiques (décharge industrielle ou de déchets ménagers notamment).

b. Agents de lixiviation

En fonction du métal à extraire et du solide à traiter (impuretés présentes), différentes solutions de lixiviation peuvent être employées ; les plus courantes sont :

- l'eau
- les acides
- la soude
- des complexes
- des solutions oxydantes
- des solutions bactériennes.

- **L'eau**

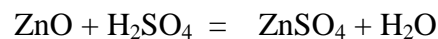
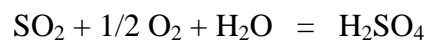
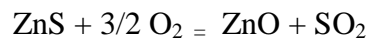
Elle est utilisée afin de solubiliser les sulfates (ZnSO_4) ou les chlorures formés après des opérations de grillage.

- **Les acides**

Acide sulfurique

L'acide sulfurique appelé aussi huile de vitriol est un composé chimique de formule H_2SO_4 est un acide minéral miscible à l'eau en toutes proportions. Du fait de son faible coût et de sa grande corrosivité, l'acide sulfurique est l'acide le plus couramment utilisé en tant qu'agent de lixiviation. Il limite ainsi les coûts de réactifs, d'investissement et d'entretien.

Il est couramment utilisé dans l'hydrométallurgie du zinc puisqu'il est obtenu par grillage de blende et est, dans ce cas, généré lors du grillage selon les réactions :



Il trouve aussi de nombreuses applications dans l'hydrométallurgie du cuivre (CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$), du nickel, du titane (ilménite FeTiO_3) et de l'uranium.

Il présente, par contre, l'inconvénient de réagir avec les carbonates, le fer et la chaux, d'où une surconsommation de réactifs. Il ne permet pas d'extraire le plomb, métal souvent présent dans les déchets. Ses applications dans le traitement des déchets métalliques sont donc limitées.

Acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique concentré ou dilué, noté $\text{HCl}_{\text{aqueux}}$, se présente essentiellement sous forme d'une solution aqueuse contenant les solutés ioniques suivants :

- ✓ les ions de type oxonium ou hydronium ; plus précisément des ions hydrate d'hydrogène notés H_3O^+ diversement solvatés, en moyenne par cinq molécules d'eau ;
- ✓ les ions chlorure Cl^- .

C'est un liquide très corrosif et de son coût, l'acide chlorhydrique est peu employé. Il trouve cependant des applications dans :

- le traitement des résidus de pyrite : extraction du cuivre, du nickel, du zinc et du plomb ;
- la lixiviation de minerais d'étain, de tungstène et de bismuth.

Dans certains cas, il est utilisé pour lixivier au préalable les impuretés présentes dans les minerais. Pour les minerais de tungstène (CaWO_4 ou $[\text{Fe},\text{Mn}]\text{WO}_4$), l'acide chlorhydrique dissout le calcium, le fer et le manganèse et produit de l'acide tungstique qui est traité, par la suite, par l'ammoniac.

Il présente le désavantage de lixivier la chaux souvent présente dans les déchets, ce qui provoque une surconsommation de réactifs et une production importante de sels

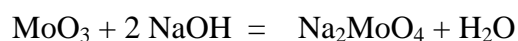
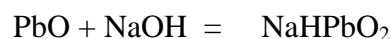
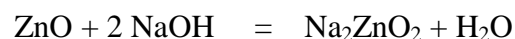
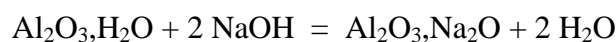
- **L'eau régale**

L'eau régale ou eau royale (*aqua regia* en latin) est un mélange d'acide chlorhydrique HCl et d'acide nitrique concentrés HNO_3 dans une proportion de 2 à 4 volumes d'acide chlorhydrique pour 1 d'acide nitrique. Elle est appelée ainsi parce qu'elle est capable de dissoudre certains métaux nobles tels le platine, l'or ou le tantale insolubles dans ces acides seuls ou dans tout autre acide simple concentré

- **La soude**

L'hydroxyde de sodium pur est appelé soude caustique, dans les conditions normales, c'est la forme solide cristalline. C'est un corps chimique minéral composé de formule chimique NaOH, qui est à température ambiante un solide ionique. Il est fusible vers $318\text{ }^\circ\text{C}$, il se présente généralement sous forme de pastilles, de paillettes ou de billes blanches ou d'aspect translucide, corrosives.

La soude permet de lixivier les métaux amphotères tels que l'aluminium, le zinc, le plomb, le thorium, les métaux de transition (molybdène, vanadium, tungstène, chrome) sous un état d'oxydation élevé.



Le degré de solubilité de ces métaux est fonction de la forme sous laquelle ils se trouvent.

L'emploi de la soude est cependant peu développé dans le traitement des minerais en raison des difficultés rencontrées lors de l'étape d'élaboration du métal.

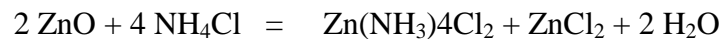
- **Les complexes**

De nombreux milieux composés de un ou de plusieurs complexants peuvent être employés ; ceux décrits ci-dessous en sont les principaux.

Milieu ammoniacal

Des métaux tels que le zinc, le cuivre, le nickel et le cobalt forment des ions complexes solubles en milieu ammoniacal.

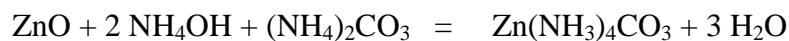
Ce milieu peut être composé d'un seul complexant. Le zinc donne, par exemple, des ions complexes solubles dans une solution de chlorure d'ammonium selon la réaction :



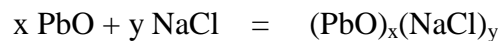
Ce peut aussi être un mélange de plusieurs complexants :

— soit pour extraire un métal spécifique ; c'est le cas de la lixiviation du zinc dans une solution d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium

selon la réaction :



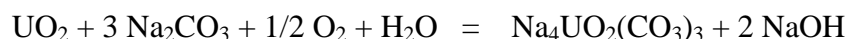
— soit pour extraire différents métaux. L'ajout de chlorure de sodium dans une solution de chlorure d'ammonium permet, par exemple, de solubiliser l'oxyde de plomb insoluble dans une solution de chlorure d'ammonium suivant la réaction.



Milieu carbonate

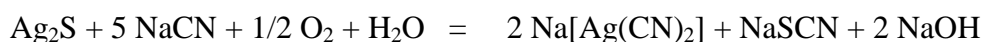
Cette lixiviation est employée pour le minerai d'uranium dans le cas où le traitement entraînerait des consommations excessives d'acide sulfurique.

L'uranium donne des complexes solubles selon la réaction :



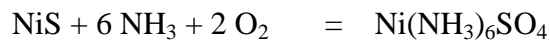
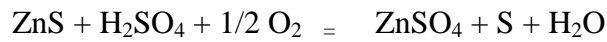
Milieu cyanure

Les solutions de cyanure de sodium sont principalement utilisées pour la lixiviation de l'**or**, après grillage, et de l'argent. L'emploi de solutions peu concentrées en cyanures permet une séparation sélective des métaux du fait de l'affinité marquée du cyanure pour l'or ou l'argent.

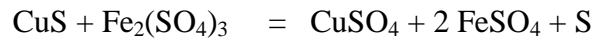
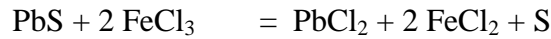


- **Solutions oxydantes**

D'une manière générale, l'**oxygène** est employé comme oxydant pour le traitement de minerais sulfurés. C'est le cas des minerais de sulfure de nickel ou de sulfure de zinc selon les réactions :



L'ion ferrique sous forme de chlorure ferrique ou de sulfate ferrique peut être employé pour la lixiviation de sulfure de plomb ou de sulfure de cuivre :



- **Solutions bactériennes**

L'emploi de bactéries est adapté aux minerais pauvres ou complexes. Des applications dans l'hydrométallurgie du cuivre, du nickel et de l'uranium ont été mises en œuvre. Les investissements sont peu coûteux, la consommation en réactif est faible. Par contre, les réactions sont lentes et doivent se dérouler dans le domaine d'existence des bactéries.

Quatre familles de bactéries sont principalement utilisées en hydrométallurgie pour l'oxydation de composés soufrés ou ferreux :

- Thiobacillus thiooxidans pour l'oxydation de composés soufrés
- Thiobacillus ferrooxidans pour l'oxydation du sulfate ferreux
- Ferrobacillus ferrooxidans pour l'oxydation du fer ferreux
- Ferrobacillus sulfoxidans pour l'oxydation du soufre et du fer ferreux.

C. Techniques de lixiviation

Selon la nature, le conditionnement et la teneur en éléments utiles du minerai ou du concentré à traiter, on distingue plusieurs techniques de lixiviation, basées essentiellement sur le mode de mise en solution du métal qui nécessite la réalisation du contact entre le composé contenant le métal et le solvant idéalement choisi ou encore les coûts d'investissement.

- Lixiviation in situ
- Lixiviation en tas
- Lixiviation en réacteur agité
- Lixiviation en autoclave

1. Lixiviation in situ

La lixiviation *in situ* (ou ISL pour *In Situ Leaching*), parfois dénommée récupération *in situ* (ou ISR pour *In situ Recovery*) ou bien lixiviation directe du minerai en place, elle fait partie de la lixiviation par percolation.

Cette technique est appliquée quand le minerai constitue un ensemble suffisamment et uniformément poreux pour pouvoir être traversé, d'une manière permanente, par la solution,

ou lorsque les teneurs en éléments valorisables sont tellement faibles qu'elles n'assurent pas la rentabilité des opérations de minage et de transport vers la surface.

Cette méthode d'exploitation consiste à traiter des dépôts minéralisés conservés dans leurs sites géologiques ayant ou non subi une fragmentation. Sa pratique requiert certaines conditions dont la plus importante est que le gisement soit limité par des couches imperméables empêchant la perte des solutions riches, mais qu'il soit perméable à la solution de lixiviation elle-même.

Généralement, on l'utilise pour extraire les sels solubles directement des gisements souterrains ; qui peut se faire par irrigation ou par injection de la solution selon que le gisement est exposé ou enterré.

Il existe deux méthodes de lixiviation in situ:

- ✓ La première est la lixiviation 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.

C'est un procédé visant à dissoudre des métaux tels que le cuivre ou l'uranium directement dans le gisement. A l'aide d'une série de puits injecteurs et producteurs, une circulation de solution lixivante est établie, permettant l'attaque du minerai. La solution est ensuite récupérée pour la phase de traitement.

2. Lixiviation en tas (Heap leaching)

Par cette lixiviation, on traite le minerai en le disposant sous forme de tas sur des surfaces de drainage imperméables, en pente. La solution de lixiviation est arrosée sur le dessus du tas et percole ensuite à travers ce dernier, tout en solubilisant le métal de valeur. Cette technique s'applique également aux minerais très pauvres jusqu'à 0,2 g/tonne).

La lixiviation en tas exige une bonne fragmentation naturelle ou artificielle du minerai jusqu'à une granulométrie variant entre $\frac{1}{4}$ " et $\frac{3}{4}$ " , dépendant du minerai lui-même, afin d'éviter la migration verticale provoquée souvent par la présence des particules ultrafines et de permettre un contact efficace entre les réactifs et les minéraux, et une bonne isolation naturelle ou artificielle vis-à-vis des réseaux hydrologiques souterrains pour éviter la pollution

Deux cas sont retenus pour ce type de lixiviation.

- ✓ Le dump leaching où les minerais sont placés en tas sur une surface naturellement imperméable. La solution lixivante est aspergée au-dessus du tas et on récupère la solution enrichie en bas
- ✓ Le heap leaching dont le principe est le même que pour le Dump leaching, sauf que dans ce cas, le tas de minerais est placé sur une surface rendue artificiellement imperméable.

La durée de la lixiviation est très longue (plusieurs mois) et variable selon la nature du minerai ; les rendements d'extraction varient entre 50 et 90 % . Après épuisement du minerai, ce dernier est abandonné en l'état.

Le minerai peut aussi être mis dans des alvéoles dont le fond joue le rôle de filtre. La solution de lixiviation est introduite au sommet, percole à travers le minerai et est clarifiée par le filtre. Elle peut ainsi être recyclée directement afin qu'elle s'enrichisse. La durée de lixiviation varie, dans ce cas, de quelques jours à deux semaines ; cette technique s'applique généralement à des minerais plus riches que ceux concernés par la technique précédente.

La mise en tas implique une réflexion sur de nombreux points : origine du minerai, topographie du site, caractéristiques géotechniques et hydrologiques, méthode de construction du tas pour éviter la formation de couches par compaction et la ségrégation des particules

Le succès d'une opération de lixiviation en tas va dépendre des

- Méthodes employées pour le prétraitement
- Les techniques de construction de l'aire de lixiviation et du tas
- Les techniques d'arrosage du tas (7-10 l/h/m²)

3. Lixiviation en réacteur agité

Cette lixiviation est destinée aux produits plus riches, suffisamment broyés et en quantité moindre comportant une grande proportion de particules fines qui rendraient la percolation difficile à réaliser. L'agitation permet principalement d'éviter la sédimentation des particules tout en favorisant également la cinétique de lixiviation et la dispersion des bulles de gaz, si des produits gazeux sont utilisés. Les produits à lixivier sont mis en pulpe avant d'être acheminés dans les réacteurs de lixiviation.

La lixiviation par agitation est pratiquée sur les minerais présentant certaines spécificités, entre autres ayant une moyenne à forte teneur, nécessitant un broyage poussé lorsque la libération du minéral s'effectue à des mailles assez fines pour permettre l'accès des réactifs à la surface du minérale ou dans le cas d'une faible cinétique de dissolution. Une forte agitation est alors nécessaire afin d'augmenter le transfert de matière.

L'agitation peut être réalisée de trois manières. La première est mécanique qui est effectuée par action d'un rotor mu par énergie électrique. Les réacteurs utilisés ont généralement une forme cylindrique verticale avec un fond plat, conique ou sphérique, soit encore pneumatiquement. La seconde est pneumatique qui peut être obtenue en injectant de l'air comprimé ou de la vapeur à haute pression (lorsqu'on veut également chauffer la pulpe) dans le réacteur. Cette méthode requiert moins d'investissement et peu d'entretien par rapport au précédent, parce qu'elle n'implique pas des parties mobiles.

La troisième est réalisée par combinaison de ces deux modes énumérés précédemment. Dans ce cas elle est dite mécano-pneumatique

4. Lixiviation en autoclave

Cette technique est aussi couramment employée ; elle permet de travailler à une température d'ébullition supérieure à celle obtenue à pression atmosphérique, ce qui a pour effet d'améliorer la cinétique, les phénomènes de transfert ainsi que la filtrabilité du résidu.

Les autoclaves doivent pouvoir résister aux conditions de température et de pression qui peuvent atteindre plus de 200 °C et plusieurs mégapascals. Leur conception en acier inoxydable, en titane ou en alliages spéciaux leur permet de résister à la corrosion.

- Exemple : la lixiviation en autoclave est employée pour le traitement de l'aluminium par la soude à 230 °C sous une pression de 3,3 MPa, du sulfure de nickel par l'ammoniac, du sulfure de zinc par l'acide sulfurique en présence d'oxygène.

I.4 Séparation solide/liquide après lixiviation

Avant de passer à la purification, une séparation complète du résidu inerte de la solution de lixiviation est nécessaire. Ceci pour minimiser la quantité d'impuretés d'une part et d'autre part éviter la perte du métal.

Trois techniques sont principalement mises en œuvre.

- La **décantation** est la technique la plus employée en raison de sa simplicité; elle permet un fonctionnement en continu des installations. Elle consiste en un déplacement dans un milieu fluide de particules solides sous l'action du champ de pesanteur. Elle nécessite des décanteurs de grand volume ainsi que l'ajout au préalable de flocculants ou de coagulants. Les particules sont extraites au fond des décanteurs sous forme de boues qui sont alors filtrées.

- La **filtration** est effectuée en continu sur des filtres à bande ou en discontinu sur des filtres-presses. Cette technique est la plus appropriée pour éliminer la plus grande partie de la solution de lixiviation présente dans les résidu
- La **centrifugation** consiste à appliquer aux particules en suspension un champ de forces centrifuges infiniment plus grand que le champ de la pesanteur. Du fait du coût d'entretien élevé et des contraintes exigées par l'appareillage, cette technique n'est utilisée que si la décantation ou la filtration sont impossibles. Le procédé est très sensible aux variations des conditions opératoires (température, type de particules...). Un ajout de flocculant avant centrifugation est généralement nécessaire.

I.5 La purification

A la fin de la lixiviation, la solution contient des impuretés qui peuvent perturber l'élaboration de métal désiré ou nuire à sa pureté. Pour cela il est nécessaire d'extraire ces éléments potentiellement gênants. Elle permet d'avoir un rendement d'extraction élevé, et elle consiste à transférer les impuretés de la solution aqueuse à une autre phase. Divers techniques peuvent être employées : cémentation, cristallisation, adsorption, précipitation,

I.5.1. La cémentation

La cémentation est une réaction d'oxydoréduction permettant d'extraire un métal à partir d'un sel, en le faisant réagir avec un autre métal.

Les métaux sont parfois présents à l'état naturel sous forme de sel. Une première étape, la lixiviation, consiste à récupérer ce ou ces sels en les dissolvant, en général dans de l'eau. On a donc un mélange de sels dans une solution aqueuse.

La cémentation consiste à réduire ces sels :

- soit pour récupérer le métal, c'est le cas par exemple de la récupération de cuivre présent sous forme de sulfate de cuivre
- soit pour éliminer les métaux indésirables de la solution ; c'est le cas de la purification dans l'obtention du zinc par hydrométallurgie.

Un métal déplace donc un autre métal moins électronégatif présent sous la forme d'un sel. Plus le potentiel d'un métal en solution est élevé, plus il est noble et plus sa réduction par un autre métal sera aisée

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

- agitation
- température
- forme d'agent cémentant : granulométrie, pureté, géométrie... ;

— temps de séjour.

La cémentation peut aussi être obtenue par l'ajout de réactifs chimiques.

I.5.2. La cristallisation

La cristallisation est un procédé efficace de séparation et de purification de composés minéraux ou organiques. Elle est considérée comme une opération unitaire du génie chimique consistant à isoler un produit sous forme de cristaux.

L'objectif de la cristallisation peut être :

- isoler un produit pour le récupérer sous forme solide ; c'est en quelque sorte l'inverse d'une distillation
- purifier un produit : lors de la cristallisation, les impuretés sont rejetées dans la phase liquide
- conférer au produit la bonne forme cristalline (morphologie, taille de particules, structure cristalline...) afin de l'étudier par différentes techniques comme la diffraction des rayons X ou pour lui assurer la stabilité et la biodisponibilité nécessaire dans le cas d'une substance pharmaceutique (voir polymorphisme et forme galénique) ;

Le phénomène de cristallisation en solution n'est pas instantané, il suit une cinétique complexe qui peut se représenter par les deux mécanismes suivants:

- **Nucléation** (ou germination): c'est la formation de tout petits cristaux (appelés germes), de quelques dizaines de microns, à partir d'une solution sursaturée. La nucléation se produit spontanément qu'à partir d'un certain taux de sursaturation, qui dépend du sel considéré mais aussi des conditions opératoires (pureté de la solution, contenant, agitation, etc...)
- **Grossissement**: la cristallisation se produit à la surface des germes, avec accroissement de leur taille. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que la solution rejoigne la courbe d'équilibre. La solution obtenue en fin de cristallisation est ainsi (théoriquement) à exactement à saturation (à la limite de solubilité du sel).
- La **qualité** finale des cristaux formés (taille et répartition) dépend des vitesses de germination et de grossissement.

Ensemencement: on appelle ensemencement l'introduction de germes dans une solution sursaturée. Cela permet de déclencher le phénomène de cristallisation (par grossissement des germes) sans attendre la nucléation spontanée, qui n'a lieu qu'à partir d'un certain taux de sursaturation. L'introduction de germes en taille et nombre déterminé permet également d'influencer la qualité des cristaux obtenus en fin de cristallisation (peu de cristaux en nombre et taille importante, ou au contraire beaucoup de cristaux de très petite taille).

D'une façon générale, la cristallisation est une méthode d'extraction basée sur la différence de solubilité des sels en fonction de la température. Par un refroidissement de la solution, la cristallisation de certains métaux sous forme de sels s'effectue.

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.

Elle nécessite donc une succession d'opérations qui rend son coût prohibitif et a été remplacée par l'extraction par solvant ou l'échange d'ions.

I.5.3. La précipitation

La précipitation peut être utilisée afin d'extraire une espèce chimique particulière d'un mélange, l'espèce précipitée étant en suite filtrée.

La séparation des impuretés par précipitation est couramment employée. D'une manière générale, cette opération est effectuée par l'ajout de réactifs qui entraînent la précipitation d'hydroxydes ou de sels insolubles.

En milieu sodique, l'ajout d'eau oxygénée permet de précipiter les traces de fer et de manganèse, l'ajout de chaux permet de précipiter les carbonates et les silicates.

I.5.4. L'adsorption

En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Dans le cas d'un atome adsorbé, on parle d'adatom.

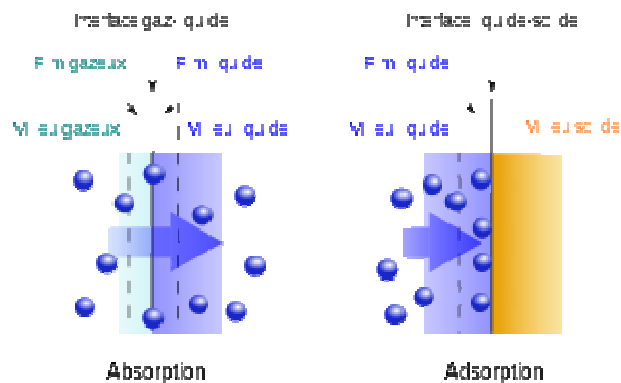


Figure I.7: Phénomène d'adsorption

La solution est mise en présence d'un composé en poudre à forte surface spécifique tel que du charbon actif. Le charbon actif qui a une forte micro porosité donc une très bonnes surfaces spécifiques: 500 à 1300 m²/g existe dans deux formes: en poudre (particules de 10 à 50µm) et en grains (de 0,5 à 3 mm).

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.

I.6 Elaboration du métal

C'est la dernière étape afin de récupérer le métal et elle consiste à transférer, de la solution aqueuse à une autre phase, le métal désiré. Différentes techniques sont employées :

- cémentation
- précipitation
- fixation sur des résines échangeuses d'ions
- extraction par solvants
- électrodéposition

Pour la cémentation, la précipitation c'est le même principe que la purification.

I.6.1. Fixation sur résines échangeuses d'ions

La fixation sur des résines échangeuses d'ions est basée sur le phénomène d'adsorption sur un matériau solide. Donc il est possible d'extraire des ions d'une certaine espèce contenue dans la solution de lixiviation. Les ions extraits par adsorption sont remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les résines échangeuses d'ions offrent de nombreux avantages :

— les types de résines (anioniques, cationiques...) 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.

- Le fonctionnement des résines échangeuses d'ions est un procédé discontinu composé de 4 étapes :

1. fixation de l'espèce désirée par percolation de la solution de lixiviation
2. lavage de la résine pour éliminer les traces de solution de lixiviation
3. élution par passage d'une solution permettant d'extraire l'espèce fixée
4. régénération et détassage de la résine par une solution régénérante injectée à contre-courant.

- Les résines sont mises en œuvre dans des colonnes pour permettre de saturer progressivement toute la hauteur du lit.
- L'emploi de plusieurs colonnes de résine autorise un fonctionnement en continu.

En général, en hydrométallurgie, les résines mises en œuvre sont fortement basiques sous forme de chlorure ($R^+ Cl^-$). Les métaux sont extraits sous forme de complexes anioniques.

I.6.2. Extraction par solvants

Au cours de l'extraction par solvants, une séparation liquide/liquide est effectuée 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. Le coefficient de distribution (égal au rapport des concentrations dans chacune des phases) caractérise l'affinité du solvant et du soluté.
- 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.

Comment choisir le solvant?

Les types de solvant sont nombreux, un certain nombre de critères sont à prendre en compte pour le choix du solvant le plus adapté :

- sa sélectivité
- sa capacité d'extraction, caractérisée par son coefficient de distribution ;
- ses caractéristiques physico-chimiques. Le solvant doit être non miscible dans la solution de lixiviation tout en permettant un mélange efficace. Les étapes de séparation des deux phases doivent être aisées
- sa stabilité chimique vis-à-vis des différentes solutions avec lesquelles il est mis en contact.

Le respect de ces critères nécessite généralement de réaliser des mélanges composés :

- d'un agent extractant
- d'un diluant modifiant les propriétés physiques du solvant
- d'un agent modifiant les propriétés interfaciales du solvant
- d'un catalyseur améliorant la cinétique de transfert de masse.

I.6.3 Électrodéposition

L'électrodéposition consiste à effectuer le dépôt d'un métal sur une électrode. Cette technique est particulièrement employée dans les industries du cuivre et du zinc. (le détail de la technique est expliqué en chapitre V).

Le métal est généralement déposé sous forme massive sur l'électrode. Périodiquement, cette dernière est retirée du bain d'électrolyse et « scrapée » à l'aide de couteaux. Les plaques de métal ainsi retirées sont ensuite fondues sous forme de lingots. Parfois, les électrodes sont composées du même métal que celui déposé, ce qui évite l'opération de « scrappage ». D'autres fois, le dépôt peut être sous forme de poudre comme cela est le cas pour le zinc en milieu basique. L'électrodéposition n'est généralement réalisée qu'après des opérations de purification de la solution afin de ne pas déposer plusieurs métaux à la fois.

I.6.4. 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 99,993 %, comme c'est le cas pour le zinc.

- 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 ; 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. Des purges de l'électrolyte sont nécessaires pour extraire les impuretés dissoutes. Le cuivre est raffiné selon cette technique.

QCM du cours:

1. Le cyanure est un lixiviant sélectif dans l'hydrométallurgie de l'or, donc:
 - ✓ A la fin de la lixiviation l'or est à l'état métallique
 - ✓ Il n'est pas nécessaire de faire une élaboration
 - ✓ Il n'est pas nécessaire de faire une purification
2. Le choix de la technique de l'extraction est basé sur:
 - ✓ Le cout de l'opération
 - ✓ La nature du minerai
 - ✓ Les deux paramètres précédents
3. Le charbon actif est utilisé pour:
 - ✓ récupérer le métal à l'état ionique
 - ✓ récupérer le métal pur à l'état final
 - ✓ transformer le métal ionique au métal pur
4. Le but de l'électrolyse est de transformer tous ce qui ionique en métallique
 - ✓ Vrai
 - ✓ Faux
5. Au cours du grillage de la blende:
 - ✓ il ya transformation des sulfures en oxydes
 - ✓ Formation de l'acide sulfurique
 - ✓ transformation des sulfures en oxydes et formation de l'acide sulfurique
6. Il est possible de faire une purification avec du charbon actif:
 - ✓ Vrai
 - ✓ Faux
7. Dans le cas d'un minerai pauvre, il faut faire:
 - ✓ Une lixiviation en tas
 - ✓ Une lixiviation bactérienne
 - ✓ Une lixiviation in-situe
 - ✓ Une lixiviation en autoclave
8. Pour lixivier les métaux nobles, il faut utiliser:
 - ✓ Les acides
 - ✓ L'eau bi-distillée
 - ✓ L'eau régale

Faculté de Technologie
Département des Mines et Géologie
TD1 : Métallurgie thermique

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

Rappel des données thermodynamiques

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

$$G = H - TS$$

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

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

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

La seconde loi s'exprime donc sous la forme: $dG = H - TdS \leq 0$

Quand le processus est réversible $dG = 0$

Quand le processus est irréversible $dG < 0$

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

$dG < 0$ Processus spontané

$dG = 0$ Processus réversible (quasi-équilibre)

$dG > 0$ Processus impossible (le processus inverse est spontané)

Enthalpie libre de formation:

Exemple 1 : Enthalpie libre de formation d'un composant. Déterminez l'énergie de Gibbs de formation de l'anhydrite ($CaSO_4$)

Solution1:

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

$$\Delta_f H^0(CaSO_4) = 143,411 \text{ kJ mol}^{-1}; S^0(CaSO_4) = 106,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S^0(Ca) = 41,42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; S^0_{(S)} = 31,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; S^0(O_2) = 205,138 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(CaSO_4) = 143,411 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S^0(CaSO_4) = ?$$

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

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

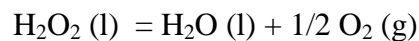
$$\Delta_f S^0 = 376,796 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^0 = 143,411 - (298)(376,796)$$

$$= 1321,77 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exemple2

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



En appliquant la définition de variable d'état

$$\Delta G^0 = \sum G (\text{produits}) - \sum G (\text{réactifs})$$

$$G^0 (\text{H}_2\text{O}_2) = -120.5 \text{ k J/mole}$$

$$G^0 (\text{H}_2\text{O}) = -237.4 \text{ k J/mole}$$

$$G^0 (\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta G^0 = (-237.4 + 0) - (-120.5)$$

$$= 116.9 \text{ k J/mole}$$

Exercice1

Calculer ΔG^0 aux conditions standards de la réaction à $T = 25^\circ\text{C}$ de transformation aragonite en calcite. Quelle est la forme cristalline la stable à ces conditions? $\Delta H^0 = 370 \text{ J/mole}$; $\Delta S^0 = 3,7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$



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



Exercice2

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

Composé	ΔH^0 à 298K	S_0 à 298K (kJ/k'mol)
---------	---------------------	-------------------------

	(kJ/mol)	
C(s)	/	0,06
O₂(g)	/	0,205
CO(g)	-110	0,200
CO₂(g)	-390	0,210

Chapitre II: La pyrométallurgie

Objectifs du cours

Le présent chapitre est consacré à la thermodynamique de l'extraction par voie sèche (pyrométallurgie) des métaux à partir d'un minerai. Vu que la plupart des métaux ne se rencontrent pratiquement pas dans la nature à l'état de corps simple mais sous formes combinées oxydées (oxydes, halogénures, carbonates, phosphates, sulfures, sulfates, nitrates...). Les réactions de formation et la réduction des oxydes sont expliquées en se basant sur les diagrammes d'Ellingham. L'étudiant doit savoir lire et tracer ses diagrammes d'un côté et il doit savoir aussi choisir la température de réduction et choisir le bon réducteur, ceci à partir des diagrammes d'Ellingham.

Ces connaissances seront élargies à la fin du chapitre par la résolution d'une série de travaux dirigés.

Connaissances préalables recommandées

L'étudiant doit avoir des connaissances sur la thermodynamique des réactions chimiques.

II.1 Transformation de particules solides

II.1.1 Données thermodynamiques sur les réactions de formation des oxydes, sulfures, et chlorures

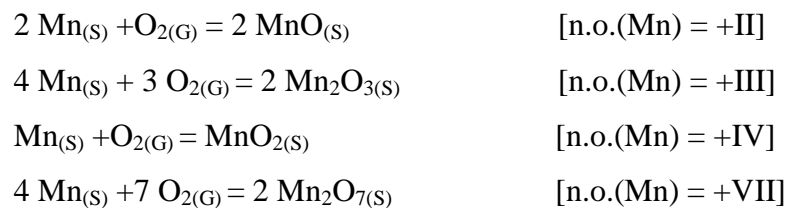
Les oxydes, de formule générale M_xO_y , résultent de la combinaison de l'oxygène avec un autre élément M . De très nombreux métaux et non-métaux brûlent dans le dioxygène dans des réactions de combustion.

Un élément présentant plusieurs états d'oxydation peut former différents oxydes de stoechiométries différentes. Certains oxydes présentent même simultanément un même élément à deux degrés d'oxydation.

Exemple: l'élément fer (Fe)

- FeO oxyde ferreux nombre d'oxydation **+II**
- Fe₂O₃ oxyde ferrique nombre d'oxydation **+III**
- Fe₃O₄ magnétite nombre d'oxydation **+II, +III**

Les réactions de combustion d'une espèce B dans le dioxygène gazeux sont des types suivants:



Les oxydes et les sulfures sont les constituants des principaux minerais métalliques. La réduction des oxydes constitue la transformation de base de la métallurgie extractive.

La transformation des sulfures en oxydes constitue une étape de l'élaboration des métaux correspondants.

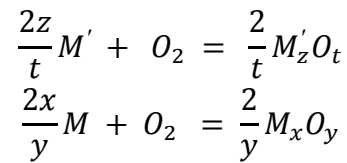
Les chlorures sont des composés intermédiaires permettent leur séparation par distillation dans l'élaboration de certains métaux.

La stabilité et la transportabilité de ces constituants dépendent de leur affinité standard de formation

Notion d'affinité

L'affinité chimique A de la réaction est identifiée à l'affinité chimique standard (A°) et ne dépend donc plus que de la température du système. Le signe de l'affinité, ou le sens de l'évolution du système, ne dépend donc que de la température. L'équation de réaction (E) est

une combinaison linéaire des équations de formation des oxydes que nous écrivons sous la forme :



L'affinité est donc par la relation:

$$A_{(E)}^0(T) = \frac{2y}{a} (\Delta G_{(FM)}^0 - \Delta G_{FM'}^0)$$

Il suffit donc de connaître les expressions des enthalpies libres standard des équations précédentes de formation des oxydes pour déterminer le signe de l'affinité chimique et le sens d'évolution du système. Pour cela, nous pouvons représenter dans un plan ($\Delta G(T), T$) les courbes correspondantes et, graphiquement, obtenir le résultat. Une telle représentation a été proposée par ELLINGHAM vers 1950 et porte son nom.

En pratique, il est possible aussi de travailler sur les chlorures et les sulfures au lieu des oxydes. Les raisonnements effectués sont exactement de la même nature.

Exemple: On donne pour l'oxyde MgO:

$$\Delta H^\circ (\text{MgO}_{(S)}) = -601,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; S^\circ(\text{Mg}_{(S)}) = 32,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$S^\circ(\text{O}_{2(G)}) = 205,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$S^\circ(\text{MgO}_{(S)}) = 26,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Température de fusion de Mg: $T_F = 649^\circ\text{C}$; Enthalpie de fusion $L_F = 9,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Donner l'expression de ΔG de l'oxyde à partir du métal en fonction de T à

- $T < T_F$
- $T = T_F$
- $T > T_F$

Remarques

- ✓ petit **k** exprime kilo par contre un grand **K** exprime Kelvin
- ✓ J pour joule
- ✓ mol pour une mole
- ✓ L_F chaleur latente

Solution

- ✓ pour $T < T_{FMg}$, le bilan est $2 \text{ Mg}_{(S)} + \text{O}_{2(G)} = 2 \text{ MgO}_{(S)}$ (1)

A partir de l'équation (1) on remarque que le Mg est dans un état solide puisque $T < T_{FMg}$

Et pour l'oxyde MgO il est toujours dans un état solide puisqu'on travaille dans une température inférieure à la température de fusion de l'oxyde.

Pour calculer ΔG de cette équation, il faut calculer d'abord ΔH_1 et ΔS_1

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= 2. \Delta H^\circ (\text{MgO}_{(s)}) - \Delta H^\circ (\text{O}_2) - 2 \Delta H^\circ (\text{Mg}_s) \\ &= 2. (-601,7) - 0 - 0 \quad (\Delta H^\circ (\text{O}_2) = 0, \Delta H^\circ (\text{Mg}_s) = 0 \text{ puisque c'est des corps purs}) \\ &= -1203,4 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

De la même façon on va calculer ΔS_1 de l'équation)

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= 2. \Delta S^\circ (\text{MgO}_{(s)}) - \Delta S^\circ (\text{O}_2) - 2 \Delta S^\circ (\text{Mg}_s) \\ &= 2. (26,9) - 205,0 - 2. (32,7) \\ &= -216,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

L'unité c'est joule par Kelvin par mole

$$= -0,2166 \text{ kJ. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_1 (T) = \Delta H_1 - T \Delta S_1$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_1(T) &= 2(-601,7) - T(2.26,9 - 2.32,7 - 205)10^{-3} \\ &= -1203,4 + 0,2166 T \text{ en kJ.mol}^{-1}.\end{aligned}$$

$$\checkmark \text{ pour } T = T_F \text{ Mg(s)} = \text{Mg (L)} \quad (2)$$

Les approximations en chimie nous donne l'expression de $\Delta H_2 = L_F = 9,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\text{et } \Delta S_2 = L_F / T_{\text{fusion (Kelvin)}}$$

$$= 9,2 / (649+273) = 0,00998 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

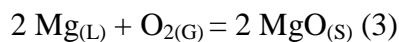
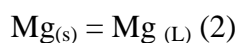
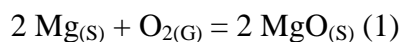
$$\Delta G_2 (T) = \Delta H_2 - T \Delta S_2 = 9,2 - 0,00998 T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

$$\checkmark \text{ pour } T > T_{F\text{Mg}}, \text{ le bilan est } 2 \text{ Mg}_{(L)} + \text{O}_{2(G)} = 2 \text{ MgO}_{(S)} \quad (3);$$

Vous remarquez ici que le Mg est dans un état liquide Mg(L),

La question qui se pose est ce qu'on a des informations sur Mg liquide, la réponse est non

Pour résoudre ce problème, nous allons appliquer les mathématiques



on constate que (3) = (1) - 2.(2).

$$\text{Or } \Delta H^\circ_3 = \Delta H^\circ_1 - 2. \Delta H^\circ_2 \text{ et } \Delta S^\circ_3 = \Delta S^\circ_1 - 2. \Delta S^\circ_2$$

On obtient

$$\checkmark \Delta G^\circ_3(T) = -1203,4 + 0,2166 T - 2.9,2 + T 2.9,98.10^{-3} = -1222 + 0,236 T$$

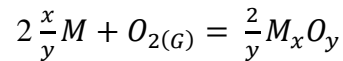
II.1.2 Réduction des oxydes (Diagrammes d'Ellingham)

a. Construction du diagramme

réaction de formation

La comparaison directe, d'un système à l'autre, des conditions de formation des divers oxydes à partir des corps simples correspondants, nécessite de fixer un paramètre comme référence.

Définition: Par convention, l'équation-bilan de la réaction d'obtention d'un oxyde M_xO_y à partir d'un corps M s'écrit en faisant intervenir **une mole** de dioxygène



Cette convention oblige souvent à faire apparaître des coefficients stœchiométriques non entiers dans les bilans. La phase des espèces autres que O_2 dépend de la température.

b. Tracé du diagramme

Dans un diagramme d'Ellingham, on trace l'enthalpie libre standard des bilans définis ci-dessus dans **l'approximation d'Ellingham** c'est-à-dire que l'on considère que ΔH° et ΔS° ne dépendent pas de T (en dehors des température de changements de phases).

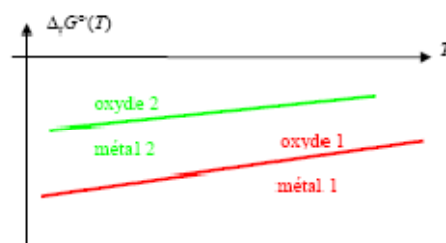
Dans cette approximation, on peut donc écrire:

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T) - T \Delta S^0(T)$$

Sur tout intervalle de température où aucun changement de phase ne se produit, $\Delta G^0(T)$ est un **segment de droite** dont la pente est l'opposé de l'entropie standard de la réaction étudiée.

Remarque: Si le métal et son oxyde sont solides (ou liquide), leur entropie molaire standard est négligeable et l'on a donc

Définition: On appelle diagramme d'Ellingham l'ensemble des courbes $\Delta G^0(T)$ tracées dans l'approximation d'Ellingham pour différentes réactions d'obtention d'oxydes avec la même quantité de O_2 .



L'ensemble des points "au dessus" de la courbe d'Ellingham représentent des états où coexistent l'oxyde et O_2 . On parle de domaine de stabilité de l'oxyde.

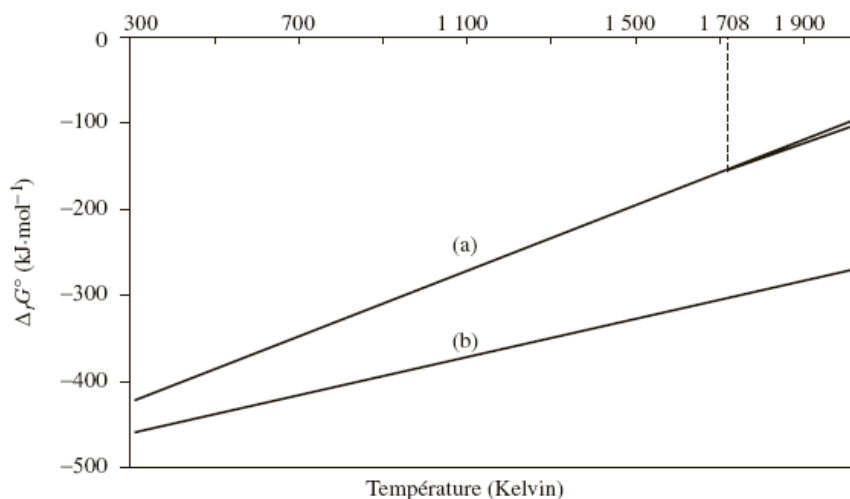
De la même façon les points en dessous de la courbe représentent des états où coexistent le métal M et O_2 . C'est le domaine de stabilité du métal

Conclusion: Un oxyde est réduit par tout métal dont la droite d'Ellingham se situe au-dessous de la sienne.

Exercice: Réduction de l'oxyde de nickel par le dihydrogène (d'après concours commun Polytechnique 2005)

On considère l'équilibre : $\text{NiO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} = \text{Ni}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

La figure ci-dessous représente le diagramme d'Ellingham, entre 300 K et 2 000 K, associé aux couples NiO/Ni et H₂O/H₂ (les réactions correspondantes sont ramenées à une mole de dioxygène). On supposera par la suite que l'on travaille dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.



Composé	T de fusion (°C)	$\Delta_{\text{fusion}}H^0$ (kJ/mole)	T d'ébullition (°C)
Ni	1435	17.5	2913
NiO	1990	-	4000

$\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ désigne l'enthalpie standard de changement d'état.

Composé	Etat	ΔH^0 (kJ/mole)	S° (J/K.mole)
Ni	solide	0	29.9
NiO	solide	-239,7	38
NiCO ₃	solide	-680,0	118
CO ₂	gaz	-393,5	213
O ₂	gaz	0	205.2

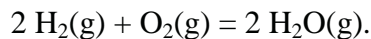
$\Delta_f H^\circ$ désigne l'enthalpie standard de formation à 298 K..

S° désigne l'entropie molaire standard à 298 K..

a. Rappeler la définition de la réaction de formation d'un corps pur composé, à une température T.

b. Écrire cette réaction dans le cas de NiO(s) (on écrira la réaction pour une mole de dioxygène à 300 K).

La figure représente le diagramme d'Ellingham, entre 300 K et 2 000 K, associé au couple NiO/Ni. On y a ajouté le diagramme correspondant à la réaction:



L'équation de la droite correspondante est : $\Delta G^\circ = -492 + 0,111 T$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

c. Attribuer à chaque couple la courbe correspondante.

d. À quel phénomène physique correspond le faible changement de pente observé à 1 708 K? Justifier qualitativement le signe de la très légère variation de pente.

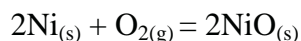
e. À l'aide des données thermodynamiques rassemblées dans le tableau en annexe, retrouver les équations des segments de droite correspondant au couple NiO/Ni entre 300 K et 2 000 K.

f. Discuter qualitativement, à l'aide du diagramme d'Ellingham, de la possibilité de la réduction de NiO (s) par le dihydrogène gazeux.

Réponse

a. Par convention, la réaction de formation d'un corps pur composé est étudiée à partir des corps purs simples pris dans leur état standard.

b. Cette convention appliquée à la formation de l'oxyde de nickel solide à partir d'une mole de dioxygène nous donne :



c. À l'aide de l'équation fournie dans l'énoncé, nous attribuons facilement les deux droites aux couples correspondants :

Droite (a) au couple NiO/Ni ; Droite (b) au couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

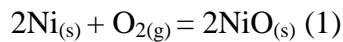
d. Le changement de pente provient d'un changement d'état ; Sa faible variation indique que le changement d'état concerne le passage de l'état solide à l'état liquide, puisque le composé reste en phase condensée. Il s'agit en effet de la fusion du nickel dont la température de changement d'état est donnée à 1 435 °C, soit 1 708 K.

Cette augmentation de pente s'explique par l'augmentation du désordre due au passage de solide à liquide du nickel. Il s'en suit que la réaction de formation de l'oxyde de nickel à partir de nickel liquide (au lieu du solide) engendre une diminution plus importante du désordre. La variation de l'entropie de la réaction est donc plus importante et sa valeur absolue augmente (tout en restant négative).

La pente de la droite d'Ellingham étant égale à $-\Delta S^\circ$, sa valeur absolue augmente, et la pente augmente donc.

e. Pour résoudre cette question, nous devons envisager d'étudier deux domaines de température en fonction de l'état solide ou liquide du nickel :

• Si $T < T_{\text{fus}}$, le nickel est à l'état solide. La réaction étudiée est donc :



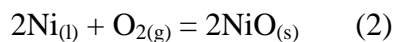
$$\Delta G^0_1 = 2\Delta_f H^0_{\text{NiO}} - T(2S^0_{\text{NiO}} - 2S^0_{\text{Ni}} - S^0_{\text{O}_2}) = 2 \times -239,7 - T(2 \times 38 \cdot 10^{-3} - 2 \times 29,9 \cdot 10^{-3} - 205,2 \cdot 10^{-3}) = -479,4 + 0,187T$$

Nous pouvons calculer la valeur de l'enthalpie libre correspondant au changement de pente dû au changement d'état du nickel à la température de 1708 K;

Nous obtenons alors :

$$\Delta G^0 = -479,4 + 0,187 \times 1708 = -160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

• Si $T > T_{\text{fus}}$, le nickel est à l'état liquide. La réaction étudiée est donc :



Nous pouvons considérer que cette réaction (2) est la somme de la réaction (1) étudiée plus haut et de la réaction (3) inverse de la réaction de fusion du nickel :



Nous en déduisons que (2) = (1) - (3).

Ce qui nous amène donc à la relation suivante : $\Delta G^0_2 = \Delta G^0_1 - \Delta G^0_3$

$$\text{avec } \Delta G^0_3 = \Delta H^0_3 - T\Delta S^0_3$$

Il nous faut donc déterminer l'expression de ΔG^0_3 . Or nous savons que la variation de l'enthalpie libre lors du changement d'état est nulle, c'est-à-dire lorsque la température T vaut T_{fus} . La relation précédente devient donc :

$$\Delta G^0_3 = 0 = \Delta H^0_3 - T_{\text{fus}} \Delta S^0_3 \text{ donc } \Delta S^0_3 = \frac{\Delta H^0_3}{T_{\text{fus}}} = \frac{17,5 \cdot 1031708}{1708} = 10,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ce qui nous donne l'expression de ΔG^0_3 :

$$\begin{aligned} \Delta G^0_3 &= \Delta H^0_3 - T\Delta S^0_3 \\ &= 17,5 - 0,0102T \end{aligned}$$

D'après l'expression initiale $\Delta G^0_2 = \Delta G^0_1 - \Delta G^0_3$, nous pouvons maintenant donner l'expression finale de ΔG^0_2 :

$$\begin{aligned} \Delta G^0_2 &= \Delta G^0_1 - \Delta G^0_3 \\ &= (-479,4 + 0,187T) - (17,5 - 0,0102T) \\ &= -496,9 + 0,1972T \end{aligned}$$

f. Nous voyons que dans le domaine de température (300 K, 2 000 K), la droite du couple $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ est toujours en dessous de la droite du couple NiO/Ni . Ce qui signifie que l'oxyde de nickel est toujours réductible par le dihydrogène.

II.2 Transformation en phase liquide

II.2.1 Réactions de réduction d'oxyde à l'état liquide et d'affinage

La réduction des oxydes dans un haut fourneau se fait par le carbone à l'état liquide comme le cas de l'oxyde de manganèse MnO , SiO_2 .

Les réactions d'affinage se produisent au cours de l'élaboration de la fonte dans le creuset du haut fourneau, dans la désulfuration de la fonte, dans l'opération de conversion de la fonte en acier dans les opérations de d'affinage secondaire de l'acier et pour les opérations de fusion-extraction et de conversion des mattes ferro-nickel et de ferro-cuivre. dans ces opérations d'affinage, le laitier dont le constituant principal est un oxyde, chaux ou silice ajouté à la charge liquide, joue un rôle primordial: celui d'extraire ou d'absorber les constituants oxydés de la phase métallique ou de la matte et donc d'assurer soit une séparation des constituants d'un mélange, soit élimination des impuretés.

II.2.2 Thermodynamique des solutions liquides métalliques

Pour mieux comprendre la thermodynamique, nous allons voir la réduction de la silice solide sous forme d'un exercice.

Exercice

Le silicium peut être obtenu par réduction de la silice solide, SiO_2 . Cette réduction est étudiée à l'aide des diagrammes d'Ellingham. Les droites d'Ellingham ont été tracées (Figure) pour le carbone et ses oxydes (droites 1, 2 et 3).

- a. Attribuer chacune des droites à un couple.
- b. En déduire les domaines d'existence ou de prédominance des différentes espèces des différents couples.
- c. Donner les équations des droites (ou segments) d'Ellingham pour le silicium dans le domaine de température [0-2 000 K]. Ces segments sont représentés sur la figure (segments de droite 4).
- d. Pour quelle température et avec quel réducteur peut-on obtenir du silicium ?
Sous quelle forme physique ce dernier est-il récupéré ?

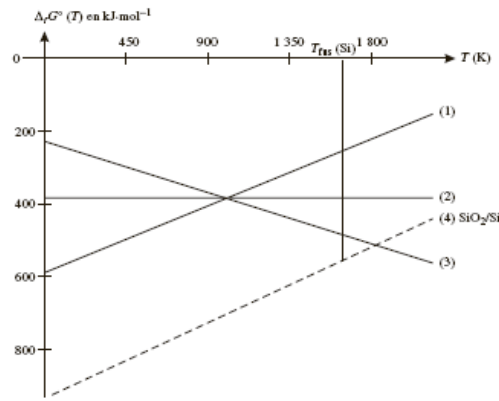


Figure 4.4 Droites d'Ellingham pour les couples du carbone et du silicium.

- Changement d'état : fusion du silicium :

$$T_{\text{fusion}} = 1\,683\text{ K} ; \quad \Delta_{\text{fusion}}H^\circ = 46\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- Données thermodynamiques :

Composé	Enthalpie standard de formation à 298 K, $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	Entropie standard absolue à 298 K, S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
Si (s)		19
SiO ₂ (s)	-910	40
C (s)		6
O ₂ (g)		205
CO (g)	-110	200
CO ₂ (g)	-390	210

- Changement d'état: fusion du silicium: $T_{\text{fusion}} = 1683\text{ K}$, $\Delta_{\text{fusion}} H^\circ = 46\text{ kJ/mole}$
- Données thermodynamiques:

Composé	ΔH° (kJ/mole) à 298K	S° (J/K.mole)
Si (s)	/	19
SiO ₂ (s)	-910	40
C (s)	/	6
O ₂ (g)	/	205
CO(g)	-110	200
CO ₂ (g)	-390	210

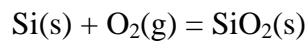
Solution

a. Dans l'approximation d'Ellingham, on considère que la variation d'enthalpie standard ΔH° et la variation d'entropie standard ΔS° sont indépendantes de la température T .

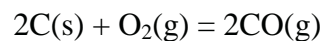
b. Nous savons que tout oxyde peut être réduit par un composé dont la droite d'Ellingham se situe en dessous de la sienne, ce qui est le cas du carbone pour l'oxyde de silicium.

c. Cette réduction de l'oxyde de silicium par le carbone est réalisable jusqu'à une température de 1 750 K. En effet, au-delà, les droites s'inversent et la réaction n'est plus possible.

d. Dans la plupart des droites d'Ellingham, les droites ont des pentes positives, c'est à-dire des variations d'entropie standard négatives (la pente vaut $-\Delta S^\circ$). Ceci est dû à la diminution du désordre dans la plupart des réactions (diminution du nombre de moles de gaz). Dans le cas du silicium, nous observons bien cette diminution du nombre de mole de gaz de 1 à 0 :



Par contre, dans le cas du carbone se transformant en monoxyde de carbone, le désordre augmente car le nombre de mole de gaz augmente. Nous passons de 1 à 2 moles de gaz :



La variation d'entropie standard est donc, dans ce cas, positive. La pente de la droite d'Ellingham est donc bien négative.

e. Le changement de pente traduit un changement d'état. En effet, à 1 683 K (1 410 °C), le silicium passe de l'état solide à l'état liquide. Comme nous restons en phase condensée, la variation de pente n'est presque pas visible sur le diagramme.

Cependant, la variation d'entropie standard va légèrement augmenter (on ne passe plus d'un solide à un autre solide, mais d'un liquide à un solide) et donc la pente de la droite d'Ellingham va elle aussi légèrement augmenter.

f. La réaction mise en jeu est : $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{C(s)} = \text{Si(s)} + 2\text{CO(g)}$.

Si nous nous plaçons à la température de fusion T_A , nous savons que la variation ΔG_2° est nulle. Nous avons donc la relation $\Delta G_2^\circ = 0 = \Delta H_2^\circ - T_A \cdot \Delta S_2^\circ$.

g. Le réacteur étant à une température de l'ordre de 1 700 °C, le silicium est récupéré à l'état liquide.

QCM du cours

1. Par convention il faut travailler dans l'approximation d'Ellingham avec:
 - ✓ Une mole d'hydrogène
 - ✓ Une mole d'eau
 - ✓ une mole d'azote
2. L'intersection des droites d'Ellingham avec l'axe y représente:
 - ✓ $\Delta G (T=0)$
 - ✓ ΔS
 - ✓ ΔH
3. La pente des droites d'Ellingham est :
 - ✓ La valeur de ΔS
 - ✓ La valeur de ΔH
 - ✓ La valeur de $-\Delta S$
 - ✓ La valeur de $-\Delta H$

Faculté de Technologie**Département des Mines et Géologie****TD2 : La pyrométallurgie****Exercice 1**

Comme la plupart des métaux, le fer se trouve à l'état naturel sous forme d'oxyde, principalement dans un minerai contenant l'oxyde de fer (III) : Fe_2O_3 .

Cependant, tous les métaux ne sont pas sous forme d'oxyde à l'état naturel.

a. Citer un métal qui peut se trouver pur à l'état natif.

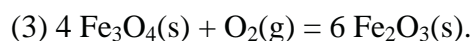
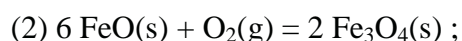
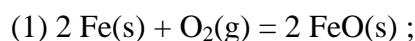
Outre son état métallique $\text{Fe}_{(s)}$, le fer peut se présenter sous la forme des trois oxydes suivants

– FeO : wüstite

– Fe_3O_4 : magnétite

– Fe_2O_3 : hématite

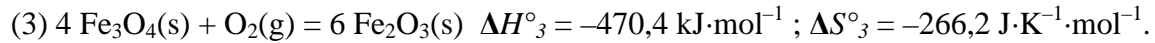
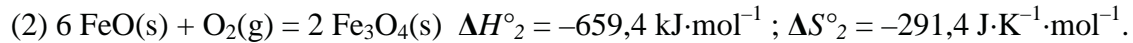
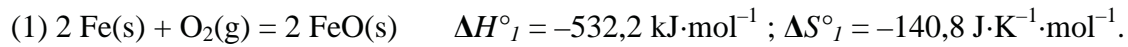
On peut alors envisager les trois équilibres suivants :



b. Donner les expressions des enthalpies libres standard $\Delta G^{\circ}_1(T)$, $\Delta G^{\circ}_2(T)$ et $\Delta G^{\circ}_3(T)$ dans l'approximation d'Ellingham et les représenter sur un même diagramme

c. Les droites représentatives des couples FeO/Fe, Fe₃O₄/FeO se coupent en un même point. Déterminer l'abscisse de ce point (que l'on notera T_c).

Données thermodynamiques à 298 K :



Solution

a. Les métaux très peu oxydables, appelés parfois métaux nobles, existent purs naturellement, tels l'argent ou l'or.

b. La détermination du nombre d'oxydation du fer dans chacun des trois oxydes est simple sachant que celui de l'oxygène est de -II.

• FeO : +II ;

• Fe₂O₃ : +III ;

• Fe₃O₄ : il faut considérer que l'ensemble des trois entités fer à un nombre d'oxydation total de +VIII. Nous pouvons donc penser que deux entités fer sont au nombre +III, et une au nombre +II.

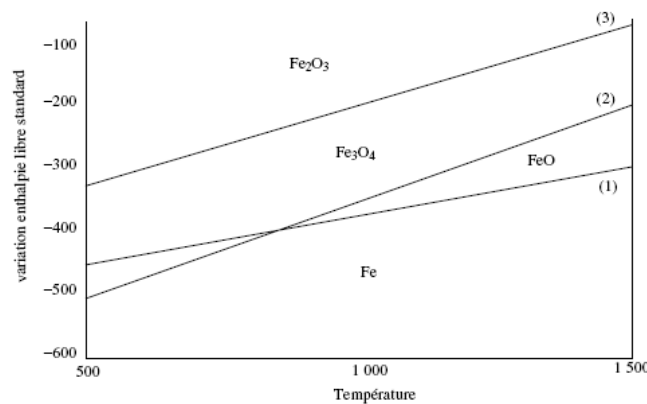
c. Calculons les variations d'enthalpie libre standard des trois équilibres considérés :

• $\Delta G_1 = -532,2 + 140,8 \cdot 10^{-3} T$

• $\Delta G_2 = -659,4 + 291,4 \cdot 10^{-3} T$

• $\Delta G_3 = -470,4 + 266,2 \cdot 10^{-3} T$

Nous pouvons maintenant placer les trois droites dont nous venons de donner les équations dans un graphique. Il suffit pour cela de déterminer les deux points de chaque droite en remplaçant la température *T* par 500 K et par 1 500 K.



d. Nous observons qu'en deçà d'une température T_e , le domaine de FeO oxyde de l'équilibre (1) est disjoint du domaine de FeO réducteur de l'équilibre (2), ce qui indique que ce composé est thermodynamiquement instable. FeO va donc se dismuter.

e. L'oxyde de fer II FeO va donc se dismuter et former Fe et Fe_3O_4 d'après l'équation bilan suivante : $4 FeO = Fe + Fe_3O_4$

Il nous faut donc envisager un nouvel équilibre (4) qui montre une oxydation « directe » du fer Fe en Fe_3O_4 sous l'effet d'une mole de dioxygène O_2

f. Nous avons déjà représenté sur le diagramme de la question précédente les domaines de stabilité des différentes espèces du fer.

g. Nous savons qu'en cette température T_e , les trois variations d'enthalpie libre standard des équilibres (1), (2) et (4) sont identiques. Il nous suffit cependant d'une seule égalité pour trouver cette température T_e . Nous pouvons donc, par exemple,

Exercice 2: Thermodynamique de l'oxydation du carbone (d'après Centrale 2002)

Détermination de $\Delta_r G^\circ$.

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

a. Justifier la présence de valeurs nulles dans le tableau de données ci-dessous.

b. Déterminer l'expression en fonction de T du $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1) de sublimation du graphite (écrite pour une mole de carbone).

c. Déterminer l'expression en fonction de T du $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (2) d'oxydation du graphite (écrite pour une mole de carbone) en monoxyde de carbone.

d. Déterminer l'expression en fonction de T du $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (3) d'oxydation du graphite (écrite pour une mole de carbone) en dioxyde de carbone.

Détermination des constantes d'équilibre.

e. Donner les valeurs numériques des constantes K^0_1 , K^0_2 et K^0_3 des équilibres (1) à (3) à $T = 1\ 200\ K$.

f. La littérature donne $K^0_1 = 10^{-23}$, $K^0_2 = 10^{9,5}$, $K^0_3 = 10^{17,2}$ à $1\ 200\ K$. Comparer ces valeurs à celles trouvées à la question précédente et conclure.

Données :

Composé	ΔH° (kJ/mole) à 298K	S° (J/K.mole)
C (s)	/	5.7
CO(g)	-110	200
CO ₂ (g)	-390	210
O ₂ (g)	/	205
C(g)	716,7	158,1

Chapitre III: Hydrométallurgie

Objectifs du cours: Au cours de ce chapitre, nous allons voir les réactions de l'hydrométallurgie ou bien la réduction par voie humide. Ces réactions se basent sur des lois de la thermodynamique. L'étude thermodynamique de la lixiviation (ou cinétique de lixiviation) permet de déterminer les conditions de la spontanéité des processus et prédire dans quelles conditions les équilibres sont stables ou instables.

L'étude se fait par le diagramme de Pourbaix qui grâce à lui, il est possible d'indiquer la stabilité ou l'instabilité des minéraux en contact avec les solutions aqueuses de composition donnée. Pour faciliter l'étude, un rappel sur les notions de la thermodynamique est présenté.

Connaissances préalables recommandées

Les étudiants doivent avoir des connaissances sur les réactions d'oxido-réduction

III.1 Les réactions de l'hydrométallurgie (réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse)

III.1.1 Définition. Une réaction d'oxydo-réduction (ou redox) est une réaction qui implique un transfert d'électrons d'un réactif à un autre.

- **Oxydation:** Réaction au cours de laquelle une espèce perd un ou plusieurs électrons
- **Réduction:** réaction au cours de laquelle une espèce gagne un ou plusieurs électrons
 - **Oxydant:** espèce capable de gagner des électrons
 - **Réducteur:** espèce capable de perdre des électrons

→A retenir

On appelle oxydant/oxydé un élément de forte électronégativité

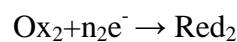
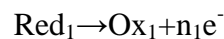
On appelle réducteur/réduit un élément de faible électronégativité

L'oxydant est un accepteur d'électrons

Le réducteur est un donneur d'électrons

III.1.2 Condition de l'échange électronique

Dans une réaction d'oxydo-réduction, les électrons sont des intermédiaires réactionnels très réactifs



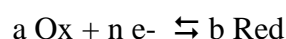
III.1.3 Nombre d'oxydation

C'est une mesure de l'électronégativité d'un élément notée en chiffre romain Nombre d'oxydation=0 pour un élément appartenant à un corps pur simple (Ex: H₂, O₂, Ag, S)

III.2 Formule de Nerst

A un couple Ox/Red est associé un potentiel standard E_o (fixe) qui définit le pouvoir réducteur et oxydant. Mais on constate que la valeur réelle du potentiel E qui détermine la réaction d'oxydoréduction dépend de la concentration des ions en présence, de la pression des gaz présents et éventuellement du pH (c'est à dire de la concentration [H⁺]_{aq})

supposant l'équation suivante:



Il est possible d'associer au couple ox/red un potentiel d'oxydoreduction E donné par la formule de Nerst

$$E = E^o + \frac{R T}{n F} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

E = potentiel d'oxydoréduction en volts,

E₀ = potentiel d'électrode normal en volts

T = Température exprimée en Kelvin

n: nombre d'électrons échangés

R = Constante des gaz parfaits : R = 8,31 unités SI

F = 1 Faraday = 96 500 C

Si on se trouve dans les conditions dites standard : T = 298 K (25°C)

Et en utilisant les logarithmes décimaux (log) à la place des logarithmes népériens (ln), On peut écrire que : $2,3 R T F = 0,059 = 0,06$:

Ce qui donne alors pour la formule de NERNST :

$$E = E_0 + \frac{0,06}{n} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

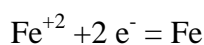
Remarques :

Si les espèces intervenant dans la demi-équation rédox sont :

- en solution : les concentrations sont exprimées en mol.L⁻¹
- des gaz : ils interviennent par leur pression exprimée en atm ou bar : 1 bar = 10⁵ Pa
- des solides : ils n'interviennent pas dans la formule de Nernst.
- de l'eau H₂O : H₂O n'intervient pas dans la formule de Nernst

Exemple1

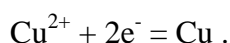
Pour le couple Fe⁺²/Fe (E₀ = - 0,44 V)



E = -0,44 + 0,06/2 log [Fe⁺²] Fe est un solide: on ne l'écrit pas

E = -0,44 + 0,03 log [Fe⁺²]

Exemple2 : Calcul du potentiel de la demi pile constituée d'une plaque de cuivre solide, plongée dans une solution de sulfate de cuivre de concentration 0,2 mol.L⁻¹
Le couple redox correspondant est : Cu²⁺ / Cu, et donne la demi-équation :



Les tables nous informent que : E⁰(Cu²⁺/Cu) = +0,34 Volt.

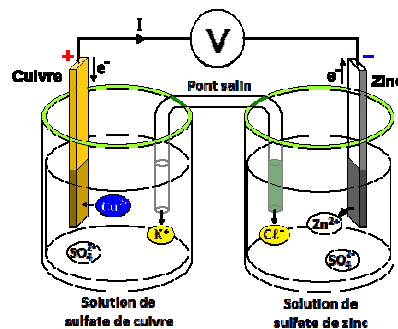
Le cuivre est solide, donc on prendra [Cu] = 1.

De plus nous avons aussi $[Cu^{2+}] = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Par conséquent : $E = 0,34 + 0,06/2 \times \log 0,2/1 = 0,32\text{V}$

Exercice3:

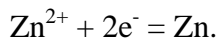
1. Calculer le potentiel de la demi pile constituée d'une plaque de zinc solide, plongée dans une solution de sulfate de zinc de concentration 0,5 mol/L
2. On relie la demi pile contenant la plaque de zinc, à la demi pile précédente contenant la plaque de cuivre. La liaison s'effectuant avec un pont salin. Quelle sera alors la tension à vide de cette pile?



Réponse

1. Tension de la demi pile

Le couple oxydo-réducteur est : Zn^{2+} / Zn , et donne la demi équation :



Les tables nous informent que : $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ Volt}$.

Le zinc est solide, donc on prendra $[Zn] = 1$.

De plus nous avons aussi $[Zn^{2+}] = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Par conséquent : $E = -0,76 + 0,06/2 \cdot \log 0,5/1 = -0,77 \text{ V}$

2. Tension de la pile complète

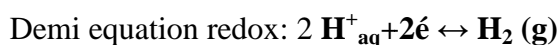
La demi pile au cuivre a une tension de 0,32 V. Elle sera la borne positive de la pile.

La tension de la pile complète est la différence de tension entre les deux demi piles, soit :

$$0,32 - (-0,76) = 1,08 \text{ Volt}$$

Exercice4: diagramme de Pourbaix de l'eau

1- Couple $H^+_{aq}/H_2(g)$



A 25 °C, la relation de Nerst avec sur la frontière $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$

$$E_{1f} = E_1^0(H^+/H_2) + 0,06/2 \log [H^+]^2 = -0,06 \text{ pH}$$

$E_{1f} = -0,06 \text{ pH}$

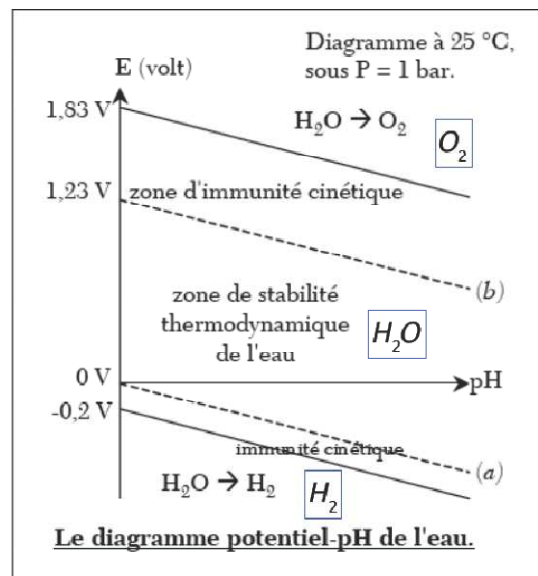
2- Couple $O_{2\text{gaz}}/H_2O \text{ (g)}$

Demi equation rédox: $O_2 + 4e^- + 4H^+ \leftrightarrow 2H_2O$

La relation de Nerst avec sur la frontière $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$

$$E = E_0(O_2/H_2O) + 0.06/4 \log [H^+]^4$$

$$E = 1.23 - 0.06 \text{ pH}$$



On distingue trois zones:

1. Zone de prédominance de l'eau, d'une largeur de 1,23 V quelque soit le pH, domaine compris entre les droites **a** et **b** c'est **la zone de stabilité thermodynamique de l'eau**.
2. Au dessus zone de prédominance de O_2
3. Au dessous zone de prédominance de H_2

III.3 Bases thermodynamiques (Diagramme de pourbaix)

Un diagramme de pourbaix est un diagramme potentiel-pH d'un élément chimique quelconque qui se trouve sous différentes formes (exemple : l'élément fer existe sous forme métallique Fe(s), sous forme d'ion ferreux Fe^{2+} , sous forme d'ion ferrique Fe^{3+} , sous forme d'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ et sous forme d'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$).

Le diagramme est constitué de segments de droite correspondant aux graphes $E=f(\text{pH})$ des divers couples Ox/Red formés par les différentes espèces et éventuellement des segments $\text{pH}=\text{cst}$ séparant deux espèces formant un couple acide base ou limitant le domaine d'existence d'un précipité solide.

L'objectif est de définir les domaines de prédominance ou d'existence de ces différentes espèces en se basant sur la formule de Nernst, mais on doit fixer des conventions puisque E dépend aussi des activités de l'oxydant et du réducteur.

✓ **Conventions de tracé des frontières E(pH)**

- On choisit de tracer les courbes E(pH) pour une concentration atomique totale arbitrairement fixée de l'élément étudié, dite concentration de tracé (notée c) avec de plus les conventions suivantes :

-Si l'oxydant et le réducteur sont tous deux présents en solution aqueuse, on trace E(pH) en admettant l'égalité des concentrations atomiques dans les deux espèces.

Exemples :

couple MnO_4/Mn^{2+} : sur la frontière $[MnO_4]=[Mn^{2+}]=C/2$

couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$: sur la frontière $[Cr_2O_7^{2-}]=[Cr^{3+}]/2$ or $2[Cr_2O_7^{2-}]+ [Cr^{3+}]=C$,

donc $[Cr_2O_7^{2-}]= C/4$ et $[Cr^{3+}]= C/2$

-Si l'une des deux espèces Ox et Réd est présente sous forme solide ou vapeur, ou dans une phase liquide non aqueuse, son activité est prise égale à 1, tandis que la forme en solution représente tout l'élément étudié à la concentration de tracé c.

-si aucune des deux espèces n'est en solution, on considère leur activité égale à 1.

✓ **Domaines de prédominance des formes oxydée et réduite**

Pour un couple Ox/Réd donné, la droite frontière tracée avec les conventions précédentes a pour équation :

à 25 °C

$$E_{front} = E^0 + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta}\right) - 0,06 \frac{m}{n} pH$$

Soit un état représenté par le point (E,pH) dans le plan du diagramme. Considérons les deux cas suivants :

- $E > E_{front}$ (point représentatif du système au-dessus de la frontière tracée) on a alors :

$$\frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta} > \left(\frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta}\right)_{conv}$$

La conclusion dépend des coefficients α , β et de la nature des espèces Ox et Réd (soluble, solide, gaz...). Dans le cas usuel où les coefficients α , β sont égaux à 1 et où ox et réd sont tous deux solubles, on a alors, puisque le terme de droite de l'inégalité ci-dessus vaut un, $[ox] > [réd]$: l'oxydant est présent de façon majoritaire, c'est le domaine de prédominance de l'oxydant.

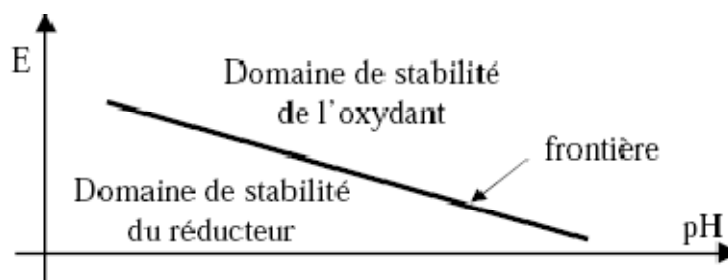
- $E < E_{\text{front}}$ (point représentatif du système au-dessous de la frontière tracée) on a alors :

$$\frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta} < \left(\frac{a_{\text{ox}}^\alpha}{a_{\text{red}}^\beta} \right)_{\text{conv}}$$

Dans le cas usuel où les coefficients α et β sont égaux à 1 et où Ox et Réd sont tous deux solubles, on a alors $[\text{Ox}] < [\text{Réd}]$: le réducteur est présent de façon majoritaire, c'est le domaine de prédominance du réducteur.

On retiendra dans les cas courants :

L'oxydant prédomine au dessus de la frontière E(pH) (côté des potentiels élevés), le réducteur prédomine au dessous.

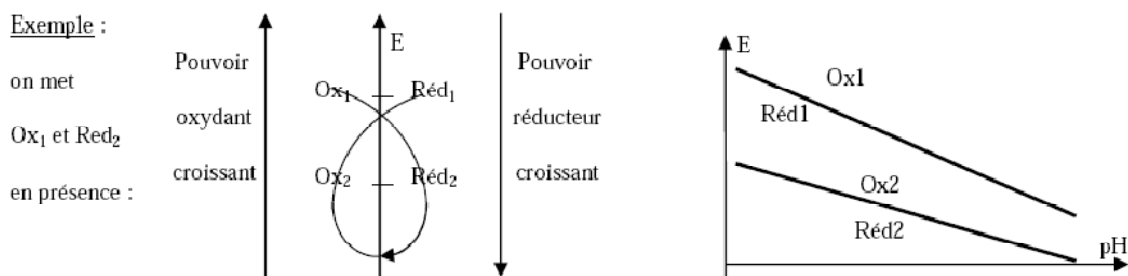


- ✓ **Utilisation des diagrammes E(pH) : prévision de la stabilité d'une espèce et des réactions d'oxydo réduction**

Quand un système chimique est à l'équilibre, tous les couples présents ont le même potentiel E. Conséquence : deux espèces appartenant à des couples différents ne peuvent coexister (à l'équilibre) que si leurs potentiels redox peuvent avoir la même valeur, c'est-à-dire que si leurs domaines de prédominance ou d'existence ont une partie commune.

A un pH donné, deux espèces peuvent coexister de façon stable si et seulement si, à ce pH, leurs domaines de prédominance ou d'existence ont une partie commune.

Si ce n'est pas le cas, il y a réaction d'oxydo réduction entre les deux espèces selon la règle du gamma.



Le caractère total ou équilibré de la réaction dépend de l'écart des potentiels et de la nature physique des espèces mises en jeu. On considère souvent que la réaction est totale dès que

l'écart dépasse 0,3V, mais ce critère ne s'applique pas toujours: il est conseillé de calculer la constante de l'équilibre correspondant avant de conclure.

Les diagrammes potentiel-pH permettent essentiellement de prévoir la stabilité d'une espèce en solution aqueuse donc en présence d'eau. Nous allons donc commencer par tracer le diagramme E(pH) de l'eau.

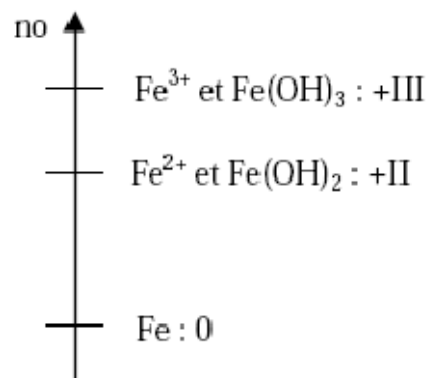
✓ **Diagramme E(pH) du fer**

On s'intéressera aux espèces $Fe_{(cr)}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_3(s)$ et $Fe(OH)_2(s)$.

Données

- ❖ couple Fe^{3+}/Fe^{2+} (1) : $E_1^{\circ}=0,77V$
- ❖ couple $Fe^{2+}/Fe_{(cr)}$ (2) : $E_2^{\circ}=-0,44V$
- ❖ pK de l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3(s)$: $pK_{s1}=38,0$.
- ❖ pK de l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2(s)$: $pK_{s2}=15,0$.
- ❖ Concentration de tracé : $C=0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Classification des espèces par n.o. du fer croissant



2. Domaines d'existence des hydroxydes : frontières pH=cst

pour n.o =III

Fe(III) est sous forme Fe^{3+} ou $Fe(OH)_3$ selon le pH. En milieu acide, il est exclusivement sous forme Fe^{3+} . Quand le pH augmente, apparaît le premier grain d'hydroxyde ferrique. Cherchons le pH limite d'apparition de ce précipité noté pH_1

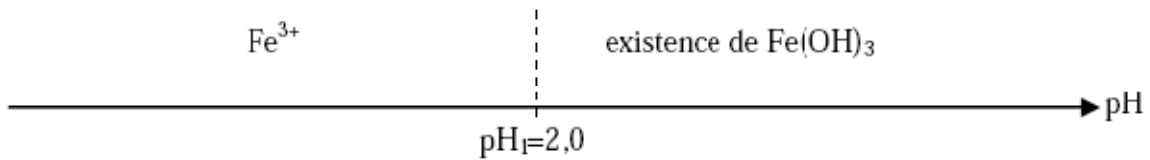
à la limite, tout l'élément fer est encore sous forme Fe^{3+} :

$$K_{s1} = [Fe^{3+}] [OH^-]^3 = [Fe^{3+}] \cdot K_e^3 / [H_3O^+]^3$$

$$K_{s1} = -\log [Fe^{3+}] + 3 pK_e - 3pH$$

A la limite d'apparition du précipité on a $[Fe^{3+}] = C$ et $pH = pH_1$

$$pH_1 = pK_e - 1/3 (\log C + p K_{s1}) = 2$$



pour n.o = II

Fe(II) est sous forme Fe^{2+} ou $Fe(OH)_2$ selon le pH. En milieu acide, il est exclusivement sous forme Fe^{2+} . Quand le pH augmente, apparaît le premier grain d'hydroxyde ferreux. Cherchons le pH limite d'apparition de ce précipité (notons le pH_2)

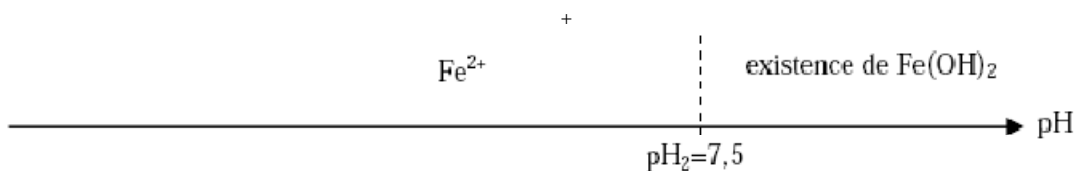
à la limite, tout l'élément fer est encore sous forme Fe^{2+} :

$$K_{s2} = [Fe^{2+}] [OH^-]^2 = [Fe^{2+}] \cdot K_e^2 / [H_3O^+]^2$$

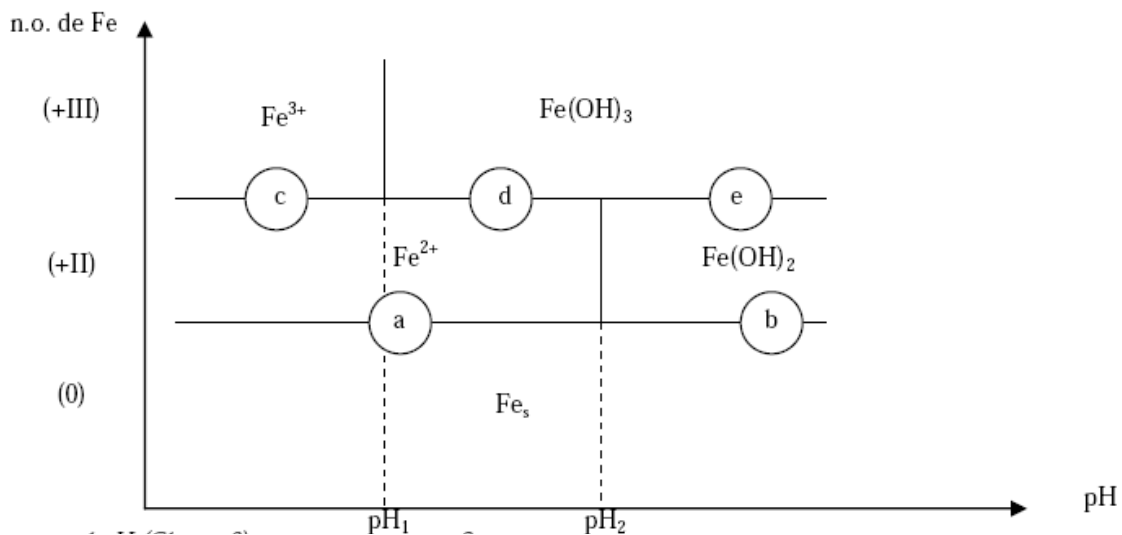
$$K_{s2} = -\log [Fe^{2+}] + 2 pK_e - 2pH$$

A la limite d'apparition du précipité on a $[Fe^{2+}] = C$ et $pH = pH_2$

$$pH_2 = pK_e - 1/2 (\log C + p K_{s2}) = 7,5$$



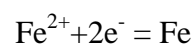
3. Récapitulation des frontières à étudier



4. Equation des frontières manquantes E(pH)

❖ couples Fe(+II)/Fe(0)

a) $pH < pH_2$: couple Fe^{2+}/Fe



$$E = E_2^0 + 0,06/2 \log C/1 = -0,50V$$

il s'agit d'un segment de droite parallèle à l'axe des pH

E= -0,5 V frontière (a)



La formule de Nernst s'écrit, les activités des solides étant égales à un :

$$E = E_3^0 - 0,06pH$$

On détermine le potentiel standard manquant en exprimant la continuité de E(pH) en $pH = pH_2$

$$E_3^0 - 0,06pH_2 = -0,50 \quad E_3^0 = -0,05V$$

E= -0,05 -0,06pH frontière (b)

❖ **couples Fe(+III)/Fe(+II)**



La demi-équation électronique et la formule de Nernst s'écrivent, les deux concentrations étant égales sur la frontière :

E=E₁⁰=0,77V frontière (c)

il s'agit d'un segment de droite parallèle à l'axe des pH



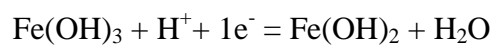
$$E = E_4^0 - 0,06 \cdot 3/1 \cdot pH + 0,06 \log 1/C$$

$$= E_4^0 - 0,18 pH + 0,12$$

On détermine le potentiel standard manquant en exprimant la continuité de E(pH) en $pH = pH_1$

$$E_4^0 - 0,18pH_1 + 0,12 = 0,77 \quad E_4^0 = 1,01V$$

E=1,13 - 0,18pH frontière (d)



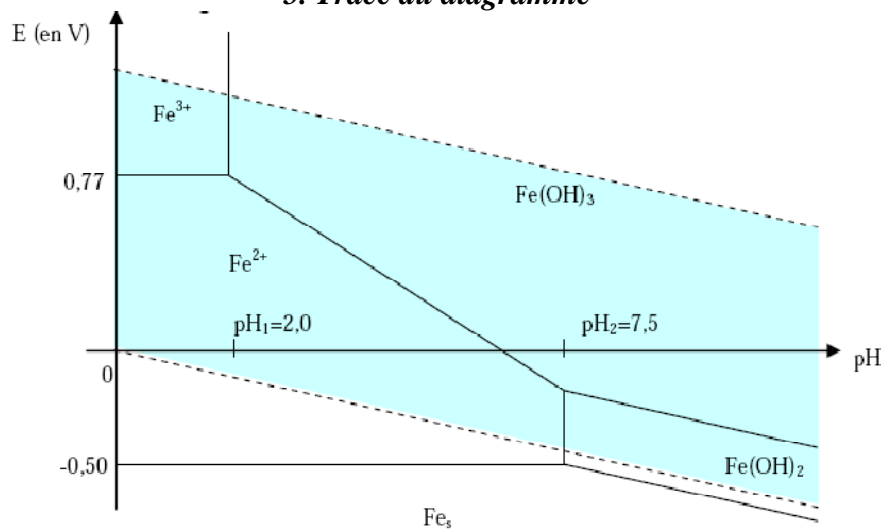
$$E = E_5^0 - 0,06pH$$

On détermine le potentiel standard manquant en exprimant la continuité de E(pH) en $pH = pH_2$

$$E_5^0 - 0,06pH_2 = 1,13 - 0,18pH_2 \quad E_5^0 = 0,23V$$

E=0,23-0,06pH frontière (e)

5. Tracé du diagramme



6. Utilisation

En superposant les diagrammes potentiel-pH du fer et de l'eau on constate :

a) le fer ne peut exister de manière stable au contact d'une solution aqueuse

En effet, pour tout pH, le domaine d'existence du fer métal et le domaine de stabilité de l'eau sont disjoints.

Les solutions aqueuses oxydent donc le fer à l'état de fer(II) avec dégagement de H_2 .

❖ solutions acides à anion non oxydant (acide chlorhydrique, sulfurique dilué et froid, acétique) : On a la réaction : $\text{Fe} + 2\text{H}_3\text{O}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Si l'acide est en excès, la réaction est totale; le métal disparaît et l'on obtient une solution d'ions fer(II)

❖ solutions non acides. L'eau oxyde le fer métal, mais l'écart entre les courbes étant plus faible, la réaction n'est pas quantitative; elle fournit principalement l'hydroxyde ferreux :

$$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2 + \text{H}_2$$

b) Les solutions aqueuses de fer(II) ou (III) sont stables

En effet pour tout pH, la frontière séparant les domaines de prédominance ou d'existence du fer II ou III est à l'intérieur du domaine de stabilité de l'eau (reste vrai pour toute concentration) : les ions ferreux et ferriques et leurs hydroxydes ne peuvent ni réduire ni oxyder l'eau.

c) les solutions aqueuses de fer II sont oxydées en fer III par O_2 de l'air

En effet, pour tout pH, pour $\text{PO}_2 = P^\circ/5$ (et pour d'autres pressions car le potentiel du couple en dépend peu), les domaines de prédominance ou d'existence du fer II et de O_2 sont disjoints :

le fer II ne peut pas exister de façon stable au contact de l'atmosphère, il est oxydé par le dioxygène de l'air.

En milieu acide, on a la réaction : $O_2 + 4H_3O^{++} + 4Fe^{2+} = 6H_2O + 4Fe^{3+}$

En milieu non acide $O_2 + 2H_2O + 4Fe(OH)_2 = 4Fe(OH)_3$

QCM du cours:

1. On classe les éléments chimiques dans un diagramme de pourbaix en fonction de :
 - ✓ du nombre d'oxydation de chaque élément
 - ✓ du potentiel d'ionisation de chaque élément
 - ✓ la masse de chaque élément
2. Un diagramme de pourbaix est nécessaire pour expliquer la cinétique de la lixiviation
 - ✓ vrai
 - ✓ faux
3. La lecture du diagramme de Pourbaix se fait par rapport:
 - ✓ à un potentiel fixe
 - ✓ à un élément donné
 - ✓ à un pH fixe
4. Le tracé du diagramme de Pourbaix se base sur:
 - ✓ Les équations de Nerst
 - ✓ Les équations de lixiviation
 - ✓ Les équations d'oxydo-réduction
5. Le diagramme de Pourbaix montre le comportement des métaux et leurs ions en contact avec l'eau
 - ✓ vrai
 - ✓ faux
6. Un métal noble est caractérisé par un pouvoir oxydant élevé:
 - ✓ vrai
 - ✓ faux

Faculté de Technologie
Département des Mines et Géologie
TD3 : L'hydrométallurgie

Exercice 1 : Répondre par vrai ou faux.

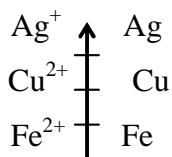
- a. Une réduction est un gain d'électrons
- b. Une espèce chimique capable de céder des électrons est un réducteur.
- c. Les ions cuivre (II) (Cu^{2+}) et le métal fer (Fe) constitue un couple oxydant/réducteur.

Solution

- a. vrai
- b. vrai
- c. vrai

Exercice 2 : Classification électrochimique

Pouvoiroxydant
croissant

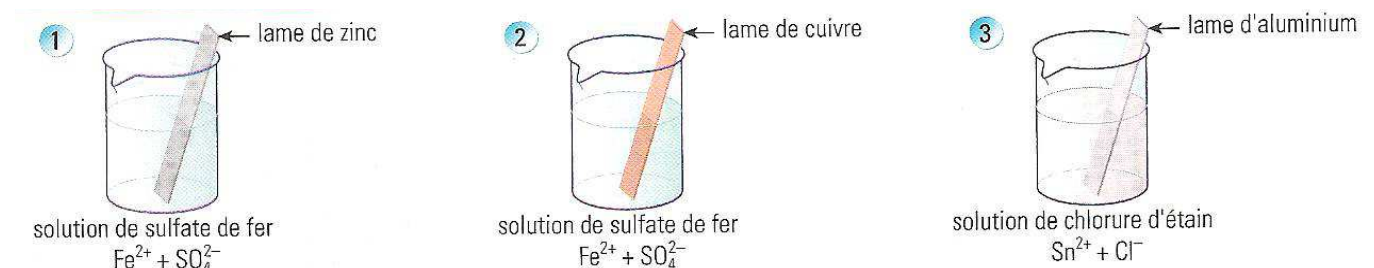


- a. Quels sont les couples redox présents dans l'extrait de la classification électrochimique ci-contre ?
- b. Parmi ces couples, quel est l'oxydant le plus fort ? le réducteur le plus fort ?
- c. A l'aide de quel(s) réducteur(s) peut-on réduire l'ion Cu^{2+} ? l'ion Ag^+ ?

Solution

- a. Cu/Ag^+ , Fe/Cu^{2+} et Fe/Ag^+
- b. L'oxydant le plus fort est l'argent
 Le réducteur le plus fort est le fer
- c. pour réduire l'ion Cu^{2+} il faut le fer comme réducteur
 et pour l'ion Ag^+ soit le cuivre ou bien le fer

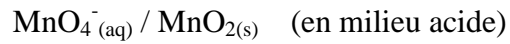
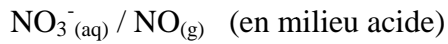
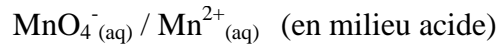
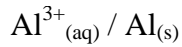
Exercice 3 : On réalise les expériences suivantes :



- a. Quels sont les couples oxydants/réducteurs intervenant dans les trois expériences ?

- b. En utilisant la classification électrochimique des métaux, indiquer s'il y a ou non un dépôt métallique sur la lame de métal ?

Exercice 4 : Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples suivants:



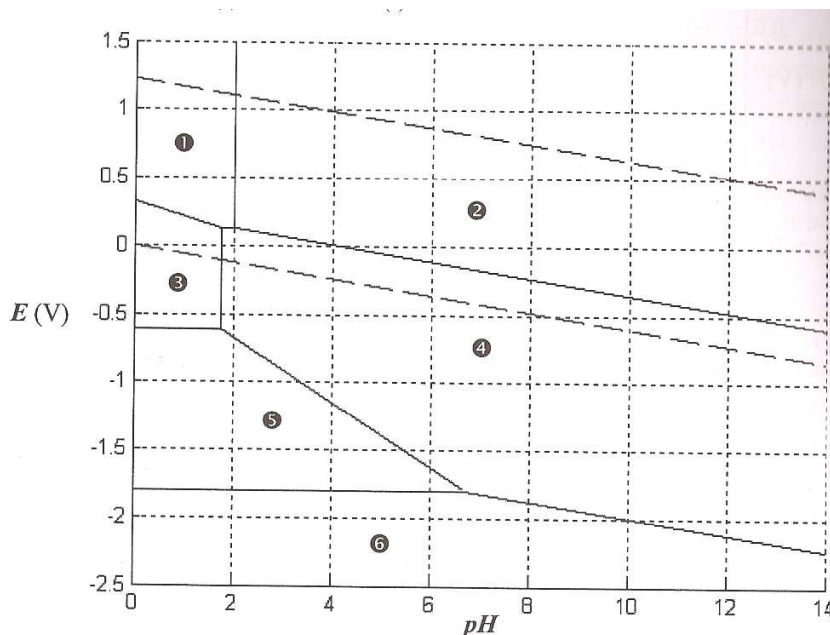
Exercice 5

- On propose d'étudier le diagramme de Pourbaix de l'uranium, pour cela on donne en fin de l'énoncé le diagramme E-pH de l'uranium à 298 K, pour une concentration de 1 mol.L⁻¹ et qui tient compte des espèces U_(s), U⁺³_(aq), U⁺⁴_(aq), UO⁺²_{2(aq)}, U(OH)_{4(s)}, et UO₂(OH)_{2(s)}.

1. Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité en déterminant le degré d'oxydation de l'uranium.
2. A quoi correspondent les droites en pointillés ? (justifier votre réponse).
3. Déterminer le potentiel standard du couple U⁺³_(aq)/ U_(s) à partir du diagramme.
4. Déterminer la pente de la frontière 4/6.
5. L'uranium est-il stable en solution aqueuse?

Données: On considère que la pression partielle des espèces gazeuses est égale à 1 bar et E₀(O₂/H₂O)=1,23V et E₀(H⁺/H₂)=0V

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,6 \text{ V}$$



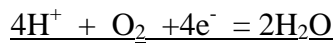
Solution

Nombre d'oxydation (0.5Pt)	pH (0.5Pt)	Position dans le diagramme (0.5Pt)
+VI	$UO^{+2}_{2(aq)} / UO_2(OH)_{2(s)}$	1 / 2
+IV	$U^{+4}_{(aq)} / U(OH)_{4(s)}$	3 / 4
+III	$U^{+3}_{(aq)}$	5
0	$U_{(s)}$	6

2. Ils correspondent au diagramme E-pH de l'eau

Justification

Etude du couple O_2/H_2O

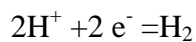


$$E = E^0 \left(\frac{O_2}{H_2O} \right) + \frac{0.06}{4} \log([H^+]^4) P_{O_2} \quad \text{ou } P_{O_2}=1 \text{ bar et } E_0(O_2/H_2O)=1.23 \text{ V et } pH = -\log [H^+]$$

$$E = E_0(O_2/H_2O) + 0,06 \log [H^+]$$

E=1,23-0,06 pH La frontière est donc de pente -0,06 et d'ordonnée 1,23 V

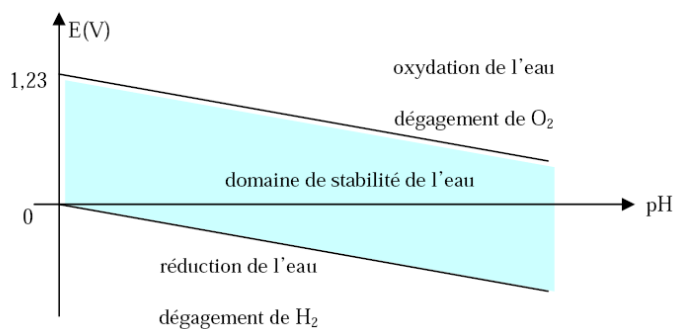
Etude du couple H_2O / H_2



$$E = E^0 \left(\frac{H_2O}{H_2} \right) + \frac{0.06}{2} \log([H^+]^2) P_{H_2}$$

$$E_0(H_2O / H_2) = 0 \text{ V}$$

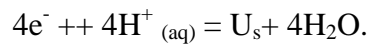
E=-0,06 pH



3. On peut lire directement le potentiel standard du couple $U^{+3}_{(aq)} / U_{(s)}$ à partir du diagramme.

-1.8 V

4. On applique la loi de Nerst au couple $U(OH)_{4s} / U_s$



$$E_{fr} 4/6 = E^0 U(OH)_{4s} / U_s + RT/F / 4 \log [H^+]^4 / (C^0)^4 \\ = E^0 U(OH)_{4s} / U_s - 0.06pH$$

donc la pente est -0.06 V

5. L'uranium est stable en solution aqueuse: A $pH < 1.8$, Il est oxydé en U^{+4} et à $pH > 1.8$ il est oxydé en $U(OH)_4$

Chapitre IV: Cinétique des transformations de particules solides

Objectifs du cours:

Ce chapitre présente une introduction à la cinétique des transformations de particules solides

Connaissances préalables recommandées:

La thermodynamique.

IV.1 Introduction

Certaines transformations de phase revêtent une grande importance dans le traitement des matériaux. Elles sont généralement associées à une modification de la microstructure. A l'échelle micro structurale, une transformation de phase s'accompagne d'abord d'une germination, c'est-à-dire de la formation dans la nouvelle phase, de particules très petites (souvent sous-microscopiques) appelées germes qui sont susceptibles de croître. La transformation de phases passe ensuite par une croissance de la taille des germes, lors de laquelle une partie de la phase initiale disparaît. La transformation s'achève lorsque la croissance de ces nouvelles particules de phase peut se poursuivre jusqu'à ce que soit atteinte la fraction d'équilibre. Bien entendu, le fait que la vitesse de transformation soit fonction du temps (ce phénomène est souvent appelé cinétique d'une transformation) est un facteur important qui doit être pris en compte lors du traitement thermique des matériaux.

IV.2 Cinétique des transformations de particules solides et de précipitation

IV.2.1 Définitions

un métal: En chimie, les métaux sont des matériaux dont les atomes sont unis par des liaisons métalliques. Il s'agit de corps simples ou d'alliages le plus souvent durs, opaques, brillants, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

Un alliage: Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs métaux par fusion.

une précipitation: En chimie et en métallurgie, un précipité est une phase dispersée hétérogène dans une phase majoritaire. La formation d'un précipité est la précipitation.

Transformations de phases: Les transformations de phases sont des réactions qui s'accompagnent de modification dans la nature et du nombre de phases en présence dans la microstructure de l'alliage. Ces microstructures peuvent être plus ou moins bien contrôlées et ainsi, les propriétés extrinsèques des matériaux peuvent être ajustées aux besoins industriels.

En terme de thermodynamique (second principe) pour qu'une transformation de phase puisse avoir lieu, une force motrice lui est nécessaire : celle-ci se traduit par l'abaissement de l'enthalpie libre du système lors du passage d'un état à un autre, réarrangement des atomes le Les propriétés d'un matériau métallique, que ce soit un métal pur ou un alliage, dépendent dans une large mesure des transformations de tout ordre constituant. Un état stable d'un système étant celui pour lequel l'enthalpie libre est minimale.

La précipitation d'une solution solide sursaturée est une transformation caractérisée par une germination et une croissance d'une ou plusieurs phases. Elle consiste en général en une décomposition de la solution solide sursaturée (la matrice mère) en une nouvelle phase (le précipité) et en une nouvelle solution solide (en fait la solution initiale appauvrie en atomes de soluté: la matrice appauvrie).

Il existe deux types de précipitation:

- (a) précipitation continue (non observable par microscopie optique à ce stade), les précipités plus localisés sur les plans de glissement et dans les joints de grains.
- (b) La précipitation discontinue présente une réaction à l'état solide dans laquelle une solution solide sursaturée α_0 est remplacée par une structure cellulaire biphasée $\alpha + \beta$ derrière la région de migration de front de réaction.

Dans les réactions discontinues, trois types peuvent être existes:

Type 1 : $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$

Ce type de réactions peut être décrit essentiellement comme une précipitation au joint de grains avec une migration concurrente du joint comme dans le système Mg-Al. Elle représente la réaction discontinue s'il n'y a pas de changement dans la structure cristallographique de α ; cette réaction différencie la réaction de précipitation discontinue de la réaction eutectoïde.

Type 2 : $\alpha' + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$

tel que γ est un précipité cohérent de la matrice qui se transforme en une lamelle plus grossière, comme dans le système Ni-Au.

Type 3 : $\alpha' + \gamma \rightarrow \alpha + \delta$

tel que γ est une phase cohérente et métastable qui se transforme en une phase δ thermodynamiquement plus stable

IV.2.2 Germination et croissance

a. Germination :

Lors du développement d'une nouvelle phase au sein d'une solution mère, on remarque d'abord la création des petits grains appelés des germes. La germination semble se faire au hasard et être due aux fluctuations naturelles de concentration de la phase mère. La germination s'opère de préférence sur l'hétérogénéité de la phase mère qui abaisse l'enthalpie libre de formation du germe en réduisant soit l'énergie superficielle, soit l'énergie de déformation, soit les deux.

b. Energie libre de formation d'un germe

On considère une phase β sous la forme d'une sphère de rayon r , dans une matrice infinie d'une autre phase α . On note γ l'énergie, supposée isotrope, de l'interface α/β . L'excès d'enthalpie libre lié à cette interface est donné par la relation de Gibbs-Thomson

$$\Delta G = \frac{2V_m\gamma}{r}$$

où V_m est le volume molaire de la phase β

L'enthalpie libre de formation d'un germe de rayon r est la somme du terme de volume (proportionnel à ΔG_v relié au diagramme d'équilibre, éventuellement diminué d'un terme d'interaction élastique ΔG_s lié au changement de forme imposé par la transformation de phase) et du terme de surface lié à l'énergie d'interface γ . On aboutit à la formule suivante :

$$\Delta G = \gamma \cdot 4\pi r^2 - (\Delta G_v - \Delta G_s) \frac{4}{3} \pi r^3$$

Le germe est stable lorsque $\frac{\partial G}{\partial r} = 0$, ce qui donne un rayon critique $r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_v - \Delta G_s}$

et une enthalpie libre critique $\Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v - \Delta G_s)^2}$

c. Croissance

Lorsque le germe a dépassé sa taille critique, il devient stable et continue à grossir. On parle alors de croissance. Celle-ci est liée à deux phénomènes : la diffusion des espèces chimiques vers (ou à partir de) la seconde phase et la traversée de l'interface par les atomes. La cinétique globale de la croissance est gouvernée par le plus lent de ces deux phénomènes.

IV.3 Cinétique des réactions d'oxydation directe

On prend comme exemple l'oxydation des ions iodures par les ions ferriques.

Les couples mis en jeu sont I_2 / I^- et Fe^{3+} / Fe^{2+} (toutes espèces dissoutes dans l'eau).

L'équation bilan de l'oxydation des ions iodure par les ions fer(III), en affectant les espèces du fer du coefficient stoechiométrique 1.

$I^- = \frac{1}{2}I_2 + e^-$: oxydation ; $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$: réduction

$Fe^{3+} + I^- = \frac{1}{2}I_2 + Fe^{2+}$.

Si la concentration d'ions iodure passe de c_0 à $c_0 - x$ entre 0 et t , on définit par rapport à x la vitesse volumique v de la réaction de la manière suivante :

$$v = -d[I^-]/dt = dx/dt.$$

On suppose une cinétique avec ordre, de constante de vitesse k ; on note a l'ordre partiel par rapport aux ions fer(III) et b l'ordre partiel par rapport aux ions iodure.

Comment s'écrit la vitesse v ? Quelle est alors l'unité usuelle de k (au besoin en fonction de a et b) ?

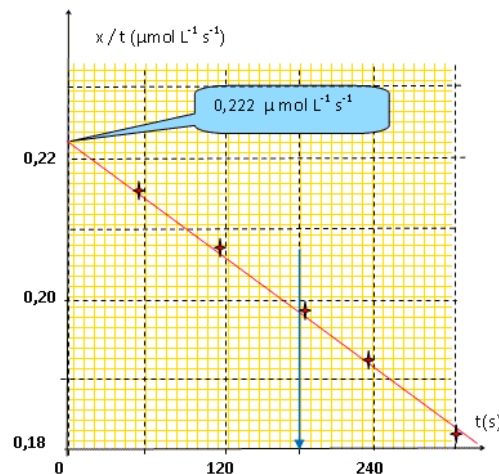
$v = k[\text{Fe}^{3+}]^a[\text{I}^-]^b$ avec v en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ et les concentrations en mol L^{-1} .

$[k] = \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1} \text{mol}^{-(a+b)} \text{L}^{a+b} = \text{mol}^{-(a+b)+1} \text{L}^{a+b-1} \text{s}^{-1}$.

A la date t après le mélange d'une solution d'iodure de potassium avec une solution ferrique, on prélève à la pipette 5 mL de solution et on le dilue 10 fois avant de procéder à un dosage de la quantité d'iode formée.

L'intérêt cinétique de cette dilution.

En diluant on divise les concentrations des réactifs par 10 : or les concentrations des réactifs sont un facteur cinétique ; la vitesse de la réaction est divisée par 10^{a+b} . On réalise ainsi un blocage cinétique.



$$v = k[\text{Fe}^{3+}] [\text{I}^-]_0^2.$$

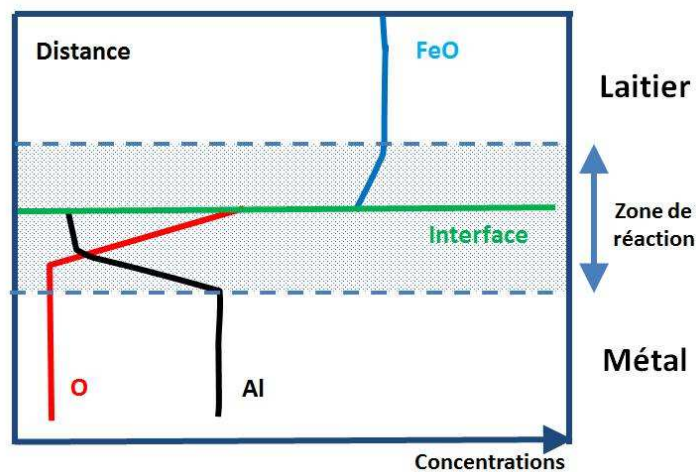
IV.4 Cinétique des réactions métal-laitier

Le terme générique de laitier englobe deux grandes familles de coproduits :

- les laitiers des hauts-fourneaux. Ils sont issus de la transformation des minerais de fer en fonte et ils sont presque exclusivement utilisés aujourd'hui par les cimentiers pour la fabrication de certains liants hydrauliques,
- les laitiers d'aciérie. Ils sont issus de la conversion de la fonte en acier et ils sont peu valorisés dans leur grande majorité (stockés à proximité des usines).

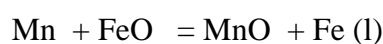
Les réactions métal -laitiers sont des réactions d'oxydo-réduction se produisant à l'interface entre une phase métallique et une phase laitier. Le contact étant réalisé par la dispersion d'une phase dans l'autre dans les opérations industrielles.

L'importance des réactions métal/laitier en métallurgie secondaire est bien établie à travers les réactions volontaires pour désulfurer l'acier, pour abaisser les teneurs en phosphore et en oxygène dans certains cas et pour contrôler la morphologie des inclusions résiduelles. Cependant, la composition du laitier et par conséquent, ses propriétés métallurgiques peuvent être modifiées au cours du temps par l'atmosphère et par la corrosion des réfractaires. Le laitier peut ainsi être une source de réoxydation par deux mécanismes ; la réduction du laitier par l'acier liquide et l'entraînement mécanique au sein du métal liquide. Pour garantir les niveaux bas en oxygène, il faut de faibles potentiels d'oxygène dans le laitier. Il est important de réaliser des mesures de réoxydation se produisant dans le métal liquide à l'aide de mesure de la température et de suivi de la composition du bain au cours du temps (oxygène et teneur en désoxydant). L'abaissement de la température pendant le transfert peut conduire à une consommation de désoxydant par précipitation d'inclusions oxydées.



Quand un laitier contenant des teneurs en FeO et MnO élevées est en contact avec un acier calmé, à l'aluminium par exemple, le laitier va subir une réduction. Une diminution de la teneur en aluminium va ainsi se produire accompagnée d'une augmentation de sa teneur en oxygène. Une variation des concentrations à l'interface laitier/métal peut être observée (figure ci-dessus). L'influence de la teneur en FeO dans le laitier sur la teneur en oxygène total dans le métal est donnée par la figure ci-dessous (issue de résultats industriels). Il a été mentionné également que dans le cas d'un laitier riche en FeO (quelques pourcents), la réoxydation du métal par l'atmosphère est alors négligeable devant celle du laitier.

Par exemple dans le cas du Mn et FeO, on peut écrire:



L'affinité de cette réaction s'écrit de la façon suivante:

$$A = A^0 + RT \ln \left(\frac{a'_{Mn} \cdot a_{FeO}}{a_{MnO}} \right)$$

L'affinité standard de formation de l'oxyde de manganèse MnO étant nettement supérieure à celle du fer et puisque A^0 est positive le manganèse réduit l'oxyde de fer.

Faculté de Technologie
Département des Mines et Géologie
TD3 : Équilibres chimiques
et facteurs de l'équilibre

1. Notions de chimie

Qu'est ce que l'affinité chimique A ?

L'affinité chimique A est égale à l'opposé de la variation d'enthalpie libre de la réaction, soit :

$$A = -\Delta_r G \text{ ou encore } A^0 = -\Delta_r G^0$$

Ce qui nous permet, grâce aux relations thermodynamiques de l'enthalpie libre standard, d'écrire :

$$A = A^0 - RT \ln Q$$

Où Q représente le quotient de la réaction.

Nous pouvons également rappeler que l'affinité chimique est proportionnelle à la création d'entropie S .

Quel est l'intérêt de travailler avec l'affinité chimique ?

Le principal intérêt de cette affinité apparaît lorsque le système se trouve dans son état d'équilibre. En effet, dans ce cas nous pouvons écrire :

$$A = 0$$

L'état d'équilibre se définit alors par une constante d'équilibre K dont l'expression nous est donnée par la loi d'action de masse :

$$K = \prod a_i^{v_i}$$

Nous pouvons également définir cette constante d'équilibre K d'après la variation d'enthalpie libre standard :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \Rightarrow K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

Comment prévoir le sens d'évolution d'un système hors équilibre ?

Si le système n'est pas dans son état d'équilibre, alors l'affinité chimique A n'est pas nulle.

Le signe de l'affinité permet alors de prévoir le sens d'évolution du système :

- Si $A > 0$, alors $d_j > 0$ et le système évolue dans le sens direct 1 ;
- Si $A < 0$, alors $d_j < 0$ et le système évolue dans le sens indirect 2.

Peut-on prévoir autrement l'évolution d'un système ?

Le fait que le quotient de la réaction Q ne soit pas égal à la constante d'équilibre K permet également de savoir que le système n'est pas dans son état d'équilibre.

- Si $Q < K$, alors le système évolue dans le sens 1 ;
- Si $Q > K$, alors le système évolue dans le sens 2.

Quel est l'effet de la modification d'un facteur du système sur l'équilibre de ce système ?

Il est possible d'utiliser une loi empirique des équilibres chimiques connue sous le nom de loi de modération :

Lors de la modification d'un facteur, l'état d'équilibre évolue dans le sens de la minimisation de cette modification.

Quel est l'effet de la température sur l'état d'équilibre ?

D'après la loi de modération, nous pouvons prédire l'influence de la température sur l'état d'équilibre :

- Une élévation de température favorise le sens endothermique ;
- Une baisse de température favorise le sens exothermique.

Par contre, si la réaction est athermique, la température n'influera pas l'état d'équilibre.

Ces conclusions peuvent être obtenues par application de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Quel est l'effet de la pression sur l'état d'équilibre ?

Pour comprendre l'effet de la pression sur l'état d'équilibre, il faut étudier l'évolution des quantités de matière des composés à l'état gazeux.

- Si la quantité de composés gazeux diminue, une augmentation de pression favorise le sens direct 1 ;
- Si la quantité de composés gazeux augmente, une augmentation de la pression favorise le sens 2.
- Si la quantité de composés gazeux n'évolue pas, la pression ne modifiera pas l'état d'équilibre.

Nous constatons là encore que ces résultats obéissent à la loi de modération. Ces conclusions peuvent également être obtenues par la loi de Le Châtelier :

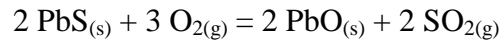
Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du volume, soit dans le sens d'une diminution de la quantité de composés à l'état gazeux.

Quel est l'effet de l'introduction d'un constituant actif ?

L'introduction d'un constituant actif, donc participant à l'équilibre chimique, dans le milieu déplace l'équilibre dans le sens de la consommation du composé ajouté.

Exercice1:

La première étape du procédé industriel d'élaboration du plomb consiste en une étape de grillage de la galène selon la réaction effectuée à 700 °C :



- Calculer la variance d'un système à l'équilibre contenant PbS, O₂, PbO et SO₂. Que peut-on déduire de cette valeur ?
- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à la température considérée. Conclusion ?
- Quelle est l'influence de la température sur la constante d'équilibre de cette réaction ?
- Donner l'expression de l'affinité chimique pour la réaction de grillage de la galène. En déduire l'influence sur cet équilibre de la pression totale imposée par le mélange réactionnel.
- Pouvait-on prévoir qualitativement ce résultat ?

Données :

Enthalpies standard de formation à 298 K (en kJ·mol⁻¹)

Composé	O _{2(g)}	SO _{2(g)}	PbS(s)	PbO(s)
Δ _r H°	0	-296,8	-100,4	-217,4

Solution

a. Pour le calcul de la variance, nous obtenons :

$$\nu = C + 2 - \phi = (n - k - r) + 2 - \phi$$

- Nombre de constituants $n = 4$
- Nombre de relations entre ces constituants $k = 1$, puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur $r = 0$
- Nombre de phases $\phi = 3$, soit deux phases solides et une phase gazeuse.

La variance est donc égale à : $\nu = (n - k - r) + 2 - \phi$

$$= (4 - 1 - 0) + 2 - 3 = 2$$

L'état du système dépend donc de deux paramètres intensifs.

b. La variation d'enthalpie de la réaction est donnée par la loi de Hess, soit :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= -2\Delta_f H^0_{\text{PbS}} - 3\Delta_f H^0_{\text{O}_2} + 2\Delta_f H^0_{\text{PbO}} + 2\Delta_f H^0_{\text{SO}_2} \\ &= -(2 \times -100,4) - (3 \times 0) + (2 \times -217,4) + (2 \times -296,8) \\ &= -827,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

La variation d'enthalpie standard étant négative, la réaction est donc exothermique.

c. Un simple raisonnement qualitatif nous permet de dire que l'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens qui tend à s'opposer à cette augmentation. La réaction étant exothermique, l'équilibre sera donc déplacé dans le sens 2. La constante d'équilibre va donc diminuer.

Nous pourrions obtenir le même résultat en appliquant la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln k^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

d. Écrivons la relation donnant l'affinité chimique A en fonction de la constante d'équilibre K de la réaction :

$$A = A^0 - RT \ln K$$

avec $K = p^2_{SO_2} / p^3_{O_2}$

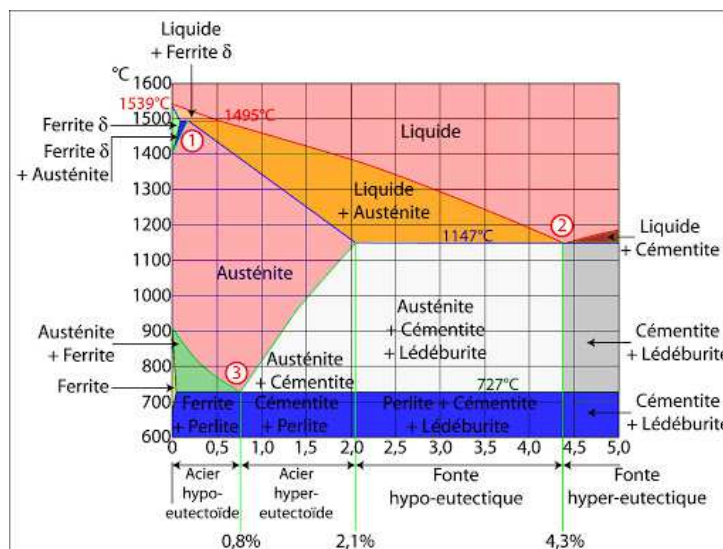
Exprimons maintenant les différentes pressions partielles en fonction de la pression totale P du mélange et des quantités de matière n :

$$\frac{P}{n_{tot}} = \frac{P_{SO_2}}{n_{SO_2}} = \frac{P_{O_2}}{n_{O_2}}$$

avec $n_{tot} = n_{SO_2} + n_{O_2}$

e. D'après la loi de Le Châtelier, un équilibre se déplace dans le sens tendant à compenser les variations qu'il subit. Si on augmente la pression, l'équilibre va donc se déplacer dans le sens de la diminution du nombre de moles d'entités gazeuses, c'est-à-dire dans le sens 1.

Exercice 2: Lecture d'un diagramme d'équilibre binaire



Chapitre V: Électrométallurgie

Objectifs du cours:

- Connaitre le rôle de l'électrométallurgie
- Connaitre les lois fondamentales qui décrivent le phénomène

Connaissances préalables recommandées :

Electrostatique et électricité

V.1 Introduction

L'électrometallurgie a pour but la production de métaux par électrolyse. c'est l'étape de l'hydrometallurgie ou on obtient un métal pur.ou plus facilement c'est la préparation et affinage des métaux grâce à des procédés électriques.

De nombreux métaux sont susceptibles d'être déposés à partir de solutions aqueuses, d'autres sont obtenus par électrolyse en milieu non aqueux (souvent milieux fondus) comme l'aluminium.

Une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constitue une cellule électrochimique. Si, au sein d'un circuit électrique, la cellule fonctionne en générateur d'énergie, on est en présence d'une pile. Au contraire, si la cellule joue le rôle d'un récepteur d'énergie, il s'agit d'un électrolyseur. Les réactifs présents dans une pile réagissent au cours de sa décharge, et l'énergie chimique de la réaction est convertie en énergie électrique.

La cellule comporte un conteneur dans lequel se trouvent une anode (ou un jeu d'anodes au même potentiel) et une cathode (ou un jeu de cathodes), chacune étant en contact avec un électrolyte. L'anode est l'électrode à laquelle a lieu une réaction d'oxydation (ou éventuellement plusieurs).

C'est le pôle (+) dans un électrolyseur et le pôle (-) dans un générateur. La cathode est l'électrode à laquelle se déroule une réaction de réduction (ou éventuellement plusieurs).

La cellule comporte un ou plusieurs électrolyte(s), qui sont des conducteurs ioniques, le plus souvent liquides.

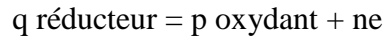
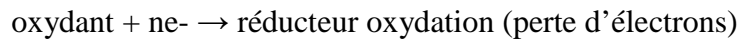
V.2 Bases fondamentales des procédés électrometallurgiques

Si on plonge deux électrodes (de graphite par exemple), dans une solution aqueuse ionique (de sel, d'acide, de base...) et nous allons relier les deux électrodes par un générateur de courant continu. On observe ce qui suit :

- ✓ la solution (ou électrolyte), se dissocie en ses ions, de charge positive (ou cations) et de charge négative (ou anions)
- ✓ les ions sont transférés aux électrodes : les cations vont vers la cathode (pôle négatif du générateur), et les anions vont vers l'anode (pôle positif).

L'électrolyse est une réaction d'oxydoréduction provoquée par le passage d'un courant électrique dans un électrolyte

la réaction à la cathode est une réduction, alors que la réaction à l'anode est une oxydation



la constante d'équilibre est $K = [\text{oxydant}]^p / [\text{réducteur}]^q$

la constante d'équilibre est $K = [\text{oxydant}]^p [\text{H}_3\text{O}^+]^r / [\text{réducteur}]^q$ et le potentiel de Nernst devient

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{oxydant}]^p [\text{H}_3\text{O}^+]^r}{[\text{réducteur}]^q}$$

ou encore

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{oxydant}]^p}{[\text{réducteur}]^q}$$

où E^0 est le potentiel standard apparent qui dépend du $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ et de la valence n

$$E'^0 = E^0 - \frac{0.06r}{n} \text{pH}$$

Comme nous avons déjà vu au cours du chapitre III, les métaux sont classés par ordre croissant de leurs potentiels standards : un métal A de potentiel plus élevé qu'un métal B est plus oxydant que ce dernier (cas des métaux nobles). donc il est possible de prévoir les réactions aux électrodes

Exemple: nous avons deux couples oxydants et réducteurs présents dans une solution soit ox_1/red_1 et ox_2/red_2 , et supposant que le potentiel du premier est plus grand que celui du second $E^0_1 > E^0_2$ alors :

- c'est l'oxydant ox_1 qui est réduit à la cathode
- c'est le réducteur red_2 qui est oxydé à l'anode

Quantité de matière et de charges échangées : première et seconde loi de Faraday

Selon la première loi de Faraday, la masse de matière décomposée et les masses de matière libérées à chaque électrode sont proportionnelles à la charge électrique qui a traversé l'électrolyte.

Soit z le nombre total d'électrons échangés dans la réaction bilan de l'électrolyse, la charge électrique transférée est donc ne (où $e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ C charge de l'électron).

La quantité de matière correspondante libérée aux électrodes est la quantité z divisée par la valence n , c'est-à-dire le nombre d'électrons échangés par mole de réactifs lors des réactions d'oxydoréduction : $N = z/n$, il s'ensuit que le nombre de moles de matière libérée est N/N_A où $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est le nombre d'Avogadro.

Il en résulte que la masse de matière libérée correspondantes est alors : $m = (N/N_A)M$, avec M masse molaire du réactif, d'où : $m = zM/nN_A = zeM/neN_A$ (on a multiplié en haut et en bas par la charge élémentaire « e »).

La quantité $eN_A = 96485$ C qui est la constante de Faraday

puisque $ze = it$ est la charge transférée dans l'électrolyte entre les deux électrodes, correspondant à l'écoulement d'un courant d'intensité i constante dans l'électrolyte pendant une durée t de la réaction :

$$m = \frac{Mit}{nF}$$

Si la réaction aux électrodes fait intervenir un coefficient stœchiométrique s différent de 1 pour le réactif considéré, la loi précédente doit être réécrite :

$$m = s \cdot \frac{Mit}{nF}$$

Si l'on appelle masse équivalente la masse molaire du réactif divisée par la valence, $M' = M/n$, la seconde loi de Faraday ne fait qu'exprimer la première en énonçant : les masses des différents produits libérés aux électrodes par la même quantité d'électricité « it » sont proportionnelles aux masses équivalentes de ces produits : $m_1/m_2 = M'_1/M'_2$

V.3 Électrolyse en solution aqueuse

Dans ce procédé la matière à décomposer ou à transférer est dissoute dans un solvant approprié, ou fondue de sorte que ses ions constitutifs soient disponibles dans la solution. Une différence de potentiel électrique est appliquée entre deux électrodes immergées dans cette solution.

Au début il faut se souvenir que:

- La cathode est le siège d'une réduction et est la borne négative de la cellule électrolytique
- L'anode le siège d'une oxydation et son potentiel est supérieur à celui de la cathode est la borne positive.

Maintenant une fois qu'un courant électrique continu circule dans la cellule:

- Les électrodes attirent à elles les *ions* de charge opposée
- A l'anode se produit donc une réaction d'oxydation les anions (-) migrent toujours vers l'anode (+)
- La cathode est le siège d'une réaction de réduction les cations (+) migrent vers la cathode (-).

V.4 L'électro raffinage

L'électroraffinage consiste à dissoudre anodiquement un métal contenant des impuretés et préparé dans une étape préalable de la métallurgie thermique ainsi qu'à effectuer la redéposition, cathodique sélective pour atteindre des puretés très élevées.

La composition de la solution électrolytique reste pratiquement constante.

Les conditions opératoires sont choisies de telle manière que les impuretés métalliques plus nobles que le métal à purifier ne se dissolvent pas et forment un dépôt au fond de la cellule appelé « boue anodique ». Ces boues sont traitées séparément pour récupérer les métaux nobles. Les impuretés moins nobles se dissolvent anodiquement et ne pourront être redéposées à la cathode.

Exemple de l'électroraffinage - Electroobtention du cuivre

L'utilisation du cuivre en électricité et en électronique exige qu'il soit de très haute pureté (>99,99 %) puisque la conductibilité est très sensible à la présence de traces telles que l'arsenic. Donc en hydrométallurgie du cuivre, l'électroraffinage est indispensable.

Plusieurs minerais sont utilisés pour avoir un cuivre pur tels que la chalcopirite (CuFeS_2) ou la chalcosine (Cu_2S) et on procède à une série d'opérations (Figure V.1) qui conduisent au cuivre blister qui titre 98-99 % de cuivre; les principales impuretés qui ont suivi le cuivre dans l'élaboration sont : les métaux nobles (Ag, Au, Pt,...) et les impuretés moins nobles (Ni, Pb, Sb, As, Fe, Co,...).

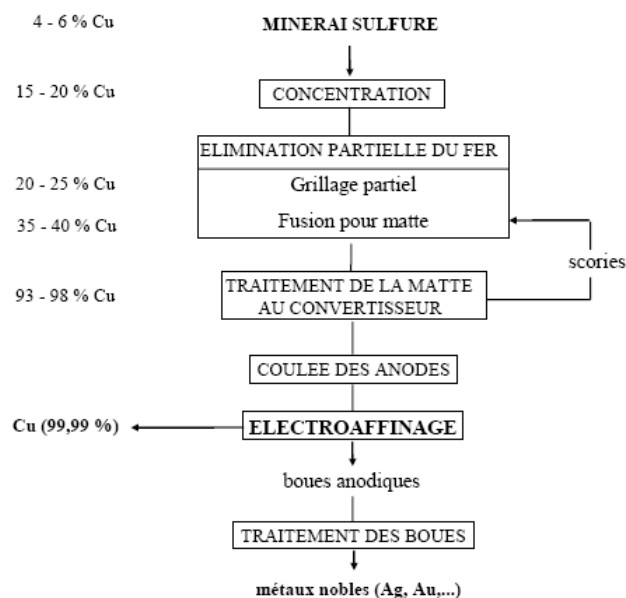


Figure V.1: Procédés d'obtention du cuivre

La figure V.2 montre les principales caractéristiques du bain et de l'électrolyse utilisés pour un raffinage électrolytique du cuivre. Le métal impur forme les anodes (350 kgs) et les cathodes sont des feuilles de cuivre pur. La tension anodique est choisie de sorte que les métaux plus nobles que le cuivre (moins facilement oxydables), par exemple l'or et l'argent, tombent au fond du bain sous forme de boues qui seront récupérées séparément.

La tension cathodique ne permet pas la décharge des cations moins oxydants (plus difficilement réductibles) que le cuivre. De plus, les cations plus oxydants tels que Ag^+ qui pourraient se déposer n'existant plus dans la solution, on obtient après électrolyse sélective prolongée (20 jours avec 250 kWh par tonne de cuivre) un métal très pur à 99,99 % minimum.

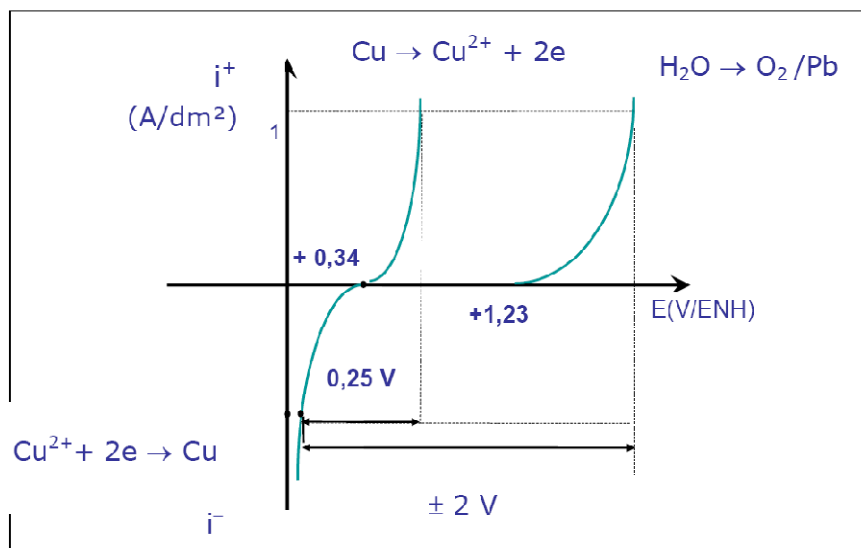


Figure 1 : Décomposition de la tension aux bornes en électroraffinage et en électroobtention (dans le cas du Cu).

Figure V.2: Décomposition de la tension aux bornes en électroraffinage

QCM du cours:

1. A partir des lois de Faraday, il est possible de calculer:
 - ✓ La charge transférée
 - ✓ La masse transférée
 - ✓ Le potentiel de la cellule électrolytique
2. Dans une cellule électrolytique, il ya :
 - ✓ une équation bilan
 - ✓ une équation acido-basique
 - ✓ une équation oxydo-réduction
3. Une cellule électrolytique est composée de:
 - ✓ électrodes
 - ✓ solution
 - ✓ un champ électrique
4. Le but de l'électroraffinage est :
 - ✓ transformer le ions métalliques en métal
 - ✓ la purification
 - ✓ la mise en solution
5. Le choix des potentiels des électrodes déterminent l'élément à purifier
 - ✓ oui
 - ✓ non

Faculté de Technologie
Département des Mines et Géologie
TD5 : L' électrométallurgie

Exercice1 : électrolyse d'une solution de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$

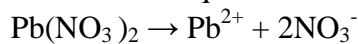
-Dans un milieu ionique le nitrate de plomb se décompose écrire l'équation et expliquer ce qui se passe à l'anode et à la cathode

-Ecrire la réaction de bilan

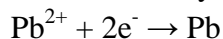
- Déterminons le volume de dioxygène V dégagé à l'anode

Solution

En milieu ionique le nitrate de plomb se décompose en :



à la cathode il y a réduction des ions plomb(II) (dépôt de plomb sur la cathode):



et à l'anode se produit l'oxydation de l'eau (dégagement de dioxygène à l'anode): $H_2O \rightarrow 1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^-$

La réaction bilan s'écrit donc: $Pb^{2+} + H_2O \rightarrow 1/2 O_2 + 2H^+ + Pb$

Déterminons le volume de dioxygène V dégagé à l'anode.

Pour cela nous devons connaître le nombre de moles de dioxygène n_{O_2} produit à l'anode, sachant que le volume molaire est $V_m = 25 \text{ L/mol}$.

Or on peut déduire n_{O_2} de la réaction bilan si l'on connaît le nombre de moles d'ions plomb (II) produit. Si donc on connaît la masse de plomb déposée sur la cathode m on peut prédire V.

Application : m = 3 g. Il vient :

- ✓ d'après la réaction bilan 1 mole de plomb (II) produit 1/2 mole de dioxygène, donc : $n_{O_2} = 1/2 n_{Pb}$ mais à m = 3g de plomb correspond un nombre de moles de plomb égal à $n_{Pb} = m/M$, où M = 207,2 g/mol est la masse molaire du plomb, soit : $n_{Pb} = 3/207,2 = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

on a donc $n_{O_2} = n_{Pb}/2 = 7,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

- ✓ le volume de dioxygène dégagé est alors : $V = n_{O_2} V_m = 0,18 \text{ litre}$.

On veut savoir maintenant quelle charge a été transférée entre les électrodes, ainsi que l'intensité du courant dans l'électrolyte sachant que la masse de plomb obtenue à la cathode a nécessité une électrolyse de durée 3 heures :

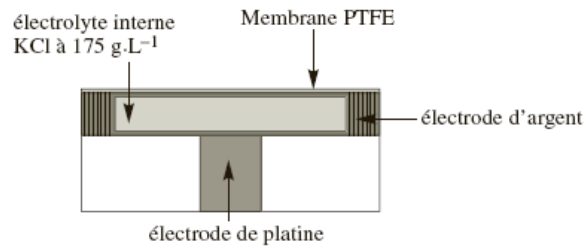
la charge se déduit immédiatement de la loi de Faraday : $q = mnF/M = n_{Pb} nF$ la valence étant ici n = 2 il vient : $q = 1,45 \cdot 10^{-2} \times 2 \times 96500 = 2798,5 \text{ C}$

Comme $q = it$, avec t = 3 heures = 3 x 3600 s = 10800 s, cette charge a été transférée par un courant d'intensité $i = q/t = 2798,5/10800 = 0,26 \text{ A}$.

Exercice2 : L'électrode de Clark (d'après Agrégation 2004)

Cette sonde est très utilisée en biologie pour la mesure des teneurs en dioxygène.

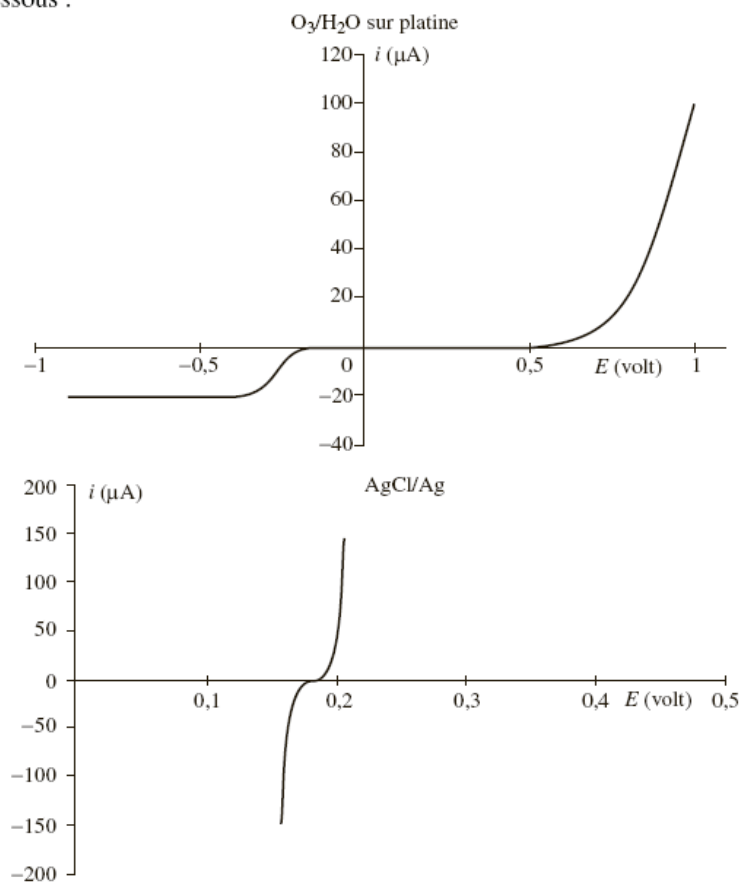
Sa miniaturisation permet même son emploi *in vivo*.



La concentration en dioxygène dissous est déterminée par électrolyse de la solution contenue dans la cellule. À la cathode de platine se produit la réduction du dioxygène et à l'anode d'argent l'oxydation de l'argent. Une membrane de polytétrafluoroéthylène (PTFE), imperméable au solvant et aux ions mais perméable au dioxygène, sépare l'intérieur de la cellule de la solution extérieure étudiée et permet l'apport de dioxygène à la cathode. On applique une tension de 700 mV entre les deux électrodes pour réaliser l'électrolyse.

Les courbes intensité-potentiel relatives aux deux systèmes étudiés sont données ci-dessous :

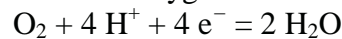
ci-dessous :



- a. Écrire les équations des réactions anodique et cathodique. Comment évolue le pH à l'intérieur de la cellule ?
- b. Définir le terme «surtension». Que peut-on dire, du point de vue cinétique, de chacun des systèmes intervenant dans cette électrolyse ?
- c. Justifier la valeur choisie pour la tension d'électrolyse à l'aide des courbes intensité-potentiel fournies.
- d. Pourquoi la tension d'électrolyse doit elle rester notablement inférieure à 1 volt?

Solution

a. À la cathode se produit la réduction du dioxygène :



À l'anode se produit l'oxydation de l'argent :



La consommation d'ions H^+ à la cathode va entraîner une augmentation du pH de l'intérieur de la cellule.

b. La surtension correspond à la tension supplémentaire qu'il faut appliquer à l'anode (surtension anodique) et à la cathode (surtension cathodique) par rapport à la valeur du potentiel standard du couple, pour observer une réaction.

L'existence d'une surtension traduit donc un problème de cinétique au niveau des électrodes.

L'observation des deux courbes intensité-potentiel fournies dans l'énoncé montre bien que l'intensité i ne s'annule pas pour une valeur donnée de potentiel, ce qui traduit bien l'existence de surtensions. Par contre, la surtension est moindre pour le couple AgCl/Ag que pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Ceci signifie que la réaction mettant en jeu le couple AgCl/Ag est plus rapide que celle mettant en jeu le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

c. Nous savons que dans la partie supérieure de la courbe intensité-potentiel (valeurs de i positives), il se produit l'oxydation. Si la valeur de la tension est suffisante, c'est donc l'oxydation qui aura lieu.

Pour obtenir l'oxydation de l'argent, il faut donc que la tension soit légèrement inférieure à 0,2 V.

Par contre, pour obtenir la réduction du dioxygène, il faut se situer dans la partie inférieure de la courbe intensité-potentiel, c'est-à-dire à une valeur de tension de l'ordre de -0,4 V.

La différence de tension nécessaire est donc de l'ordre de 0,6 V. Le choix de 700 mV pour l'électrolyse se justifie donc.

d. Nous observons sur la courbe intensité-potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ que la différence de tension pour passer de l'oxydation à la réduction est de l'ordre de 1 V.

Dépasser une tension d'électrolyse de 1 V pourrait donc entraîner l'oxydation de l'eau.

Chapitre VI: Etude de cas

Élaboration des métaux ferreux et non ferreux

VI.1 pyrométallurgie du zinc

Le zinc par ses caractéristiques chimiques et physiques lui permettent d'être associé à de nombreuses applications tout en préservant l'environnement (milieu naturel). Le zinc pur n'est pas considéré comme toxique, il peut être recyclé à 100% ce qui lui permet de le considérer comme matériau qui préserve l'environnement et le développement durable.

L'élaboration du zinc peut être réalisée suivant deux voies:

- Pyrométallurgie ou voie sèche.
- hydrométallurgie ou voie humide cette dernière se terminant par une opération électrométallurgique.

Nous allons exposer dans cette partie la technique utilisée pour l'extraction du zinc par voie sèche tout en exploitant les résultats théoriques des diagrammes d'Ellingham.

1) Généralités sur le zinc

a) *état naturel*: La teneur moyenne en élément zinc de l'écorce terrestre est de 0,08 % soit 80 g de métal par tonne. On le trouve essentiellement sous forme de sulfure ZnS (appelé *blende*) ou de silicate (appelé *calamine*). Les minerais exploités (qui sont formés de blende associée à une gangue constituée de calcite CaCO₃ et de dolomite MgCO₃) renferme jusqu'à 20% de zinc.

La blende est décrite par une structure cristallographique de type *c.f.c.*(cubique à faces centrées) pour les ions Zn²⁺ avec occupation d'un site tétraédrique sur deux par les ions S²⁻.

b) le métal

couleur	métal blanc bleuâtre
température de fusion	$T_F = 420^\circ\text{C}$
température de vaporisation	$T_V = 907^\circ\text{C}$
densité	$d = 7,14$
Structure cristalline	hexagonale compacte
numéro atomique	$Z = 30$
configuration électronique	$1s^2-2s^22p^6-3s^23p^63d^{10}-4s^2$

c) applications

Le zinc est un métal connu comme un réducteur pour cela il trouve de nombreuses applications à savoir dans les anode de piles. Mais à l'air, il s'oxyde en formant une couche superficielle qui le protège. Cette caractéristique lui confère sa grande utilisation comme métal de couverture. L'application la plus répandue est celle de la galvanisation qui veut dire la protection du fer ou bien le zingage des toitures.

Le zinc est utilisé dans les alliages comme:

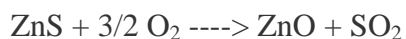
- le laiton (avec le cuivre)
- les alliages de fonderie comme Zn–Al ou Zn–Al–Cu.

2) Prétraitement de la blende -Grillage-

La particularité du traitement du minerai de zinc (ZnS) par grillage oxygéné a un double gain:

- Transformer les sulfures en oxydes. l'oxyde est plus facile à traiter
- production de l'acide sulfurique utilisé ensuite comme agent de lixiviation

La réaction d'oxydation est:



Mais avant cette opération, il faut enrichir le minerai en éliminant une partie de la gangue. une fois broyé (particules dont le diamètre est de l'ordre de 0,1 mm), il est soumis à une flottation

c) mise en œuvre industrielle

Le concentré est chauffé dans un courant d'air. Vers 700°C , la réaction d'oxydation s'amorce. C'est l'**allumage**. La réaction étant exothermique, la température augmente et peut dépasser 1000°C . On obtient le concentré grillé appelé **calcine**.

3) Obtention du zinc par métallurgie thermique

a) principes de la pyrométallurgie

A partir des diagrammes d'Ellingham, il est possible de choisir le réducteur adéquat ainsi que la température de réduction. Ce choix dépend essentiellement au coût de l'opération en opérant aux températures les plus basses possibles. Il faut rappeler que le passage de l'oxyde au métal est une réduction

Pour améliorer la cinétique, on choisit en général un réducteur à l'état gazeux. On utilise souvent H₂ (couple H₂O/H₂) ou CO (couple CO₂/CO) ou bien le carbone (couple CO/C).

b) diagramme d'Ellingham du zinc

Les tables thermodynamiques indiquent:

	O _{2(G)}	Zn _(s)	ZnO _(G)
$\Delta_f H^0$ (en kJ.mol ⁻¹)	0	0	-350,5
S^0 (en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	205	41,6	43,6

Pour le zinc, T_F = 693 K avec L_F (chaleur latente) = 6,7 kJ.mol⁻¹; T_{VAP} = 1180 K avec L_{VAP} = 114,8 kJ.mol⁻¹ appelée aussi chaleur latente.

Dans le domaine de température envisageable, ZnO ne fond donc pas il reste toujours à l'état solide.

Le bilan de formation est 2 Zn(S) + O_{2(G)} = 2 ZnO_(S)

- si T < 693 K, le zinc est solide et l'on trouve:

$$\Delta G^{\circ}_1(T) = 2(-350,5) - T(2.43,6 - 205 - 2.41,6) = - 701 + 0,201 T \text{ en kJ.mol}^{-1}.$$

- si 693 K < T < 1180 K, le zinc est liquide avec $\Delta H^{\circ}(Zn_{(L)}) = 0 + 6,7 = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et

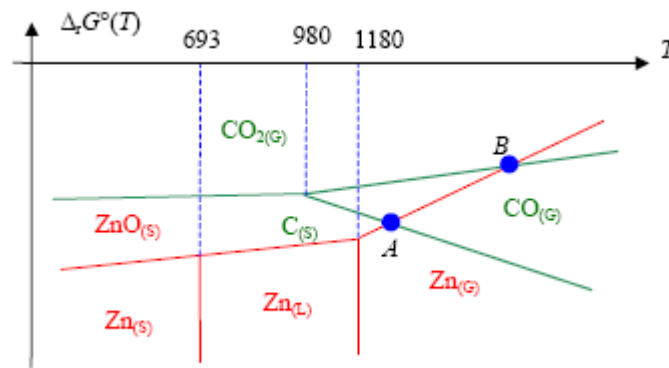
On en déduit :

$$\Delta G^{\circ}_2(T) = [2(-350,5) - 2.6,7] - T(2.43,6 - 205 - 2.51,27) = - 714,4 + 0,220 T \text{ en kJ.mol}^{-1}.$$

- si 1180 K < T, le zinc est gazeux avec $\Delta H^{\circ}(Zn_{(G)}) = 6,7 + 114,8 = 121,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et de la même façon on calcule ΔS . On en déduit

$$\square rG^{\circ}_2(T) = [2(-350,5) - 2.121,5] - T(2.43,6 - 205 - 2.148,6) = - 944 + 0,415 T \text{ en kJ.mol}^{-1}.$$

On obtient le diagramme d'Ellingham suivant, sur lequel sont placées les droites relatives aux couples du carbone.



c) choix du réducteur

Industriellement, on utilise le carbone et le monoxyde de carbone. Sur le diagramme ci-dessus, on constate que la droite d'Ellingham du zinc coupe celles de C et de CO en deux points dont les abscisses sont $T_A = 1217$ K et $T_B = 1562$ K.

On peut donc envisager deux réducteurs possibles:

- ✓ le carbone (couple CO/C) avec le bilan $ZnO_{(s)} + C_{(s)} = CO_{(g)} + Zn_{(g)}$

de température d'inversion $T_A = 1217$ K

- ✓ le monoxyde de carbone (couple CO_2/CO) avec le bilan $ZnO_{(s)} + CO_{(g)} = CO_{2(g)} + Zn_{(g)}$

de température d'inversion $T_B = 1562$ K

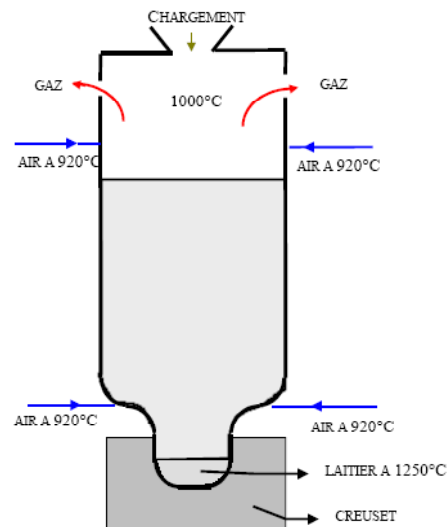
d) Ce qui se passe en industrie

La procédé pyrométallurgique utilisé est une fusion réalisée dans un **haut fourneau**. ou bien le **Procédé Imperial Smelting (ISP)**.

Au cours de ce procédé, on charge par la partie supérieure appelée le **gueulard** le mélange de calcine, de coke et de fondant (celui-ci se combine avec la gangue pour former le **laitier** liquide que l'on recueille au bas du haut-fourneau dans le creuset).

L'injection de l'air à une température de 920°C au bas du réacteur pour entraîner la combustion complète du carbone en CO. Puisque la réaction est exothermique, il est possible de maintenir la température à environ 1000°C se qui est nécessaire pour les réactions de réduction qui sont endothermiques.

Une deuxième entrée d'air se trouve en partie supérieure (au dessus du chargement) est effectuée pour réaliser également la combustion du carbone.



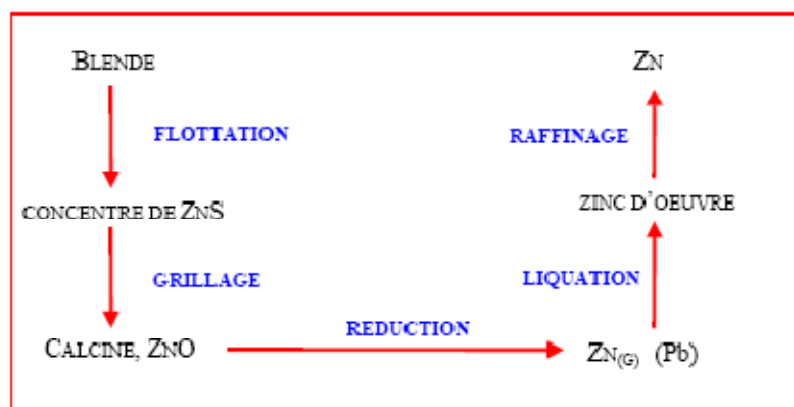
Le haut-fourneau fonctionne en continu. Le laitier liquide recueilli en bas contient le plomb liquide toujours présent dans le minerai de zinc.

Le mélange contenant le zinc sort en haut du haut-fourneau à environ 1000°C est à la forme gazeuse. La composition moyenne est, sous 1 bar: 8% de Zn, 11% de CO₂, 25% de CO, 1% de H₂ et 55% de N₂.

Afin de liquéfier le zinc, le gaz récupéré est envoyé dans un condenseur refroidi par une pluie de plomb liquide vers 450°C. A la fin de l'opération, on obtient un alliage Pb-Zn. Par refroidissement, cet alliage se dépare en deux phases: l'une est riche en plomb et renvoyée dans le condenseur; la deuxième est riche en zinc et ne contient que 1,5 à 2% de plomb.

Le zinc brut (à 98–98,5%) ainsi obtenu est appelé **zinc d'œuvre**. Il est raffiné par distillation fractionnée et l'on obtient du métal pur à 99,99%.

Le schéma ci-dessous résume les étapes d'extraction du zinc par voie sèche.



VI.2 Hydrométallurgie de l'or

L'or est en fait un des plus anciens métaux connus et exploités. Sa rareté et son inaltérabilité en font une substance recherchée dont le prix, par rapport aux autres substances minérales, a toujours été relativement élevé.

Bien que la lixiviation par le cyanure reste toujours le procédé de base pour le traitement des minerais d'or, de nouvelles techniques sont apparues, d'autres sont peu à peu délaissées, des procédés et réactifs nouveaux apparaissent.

1) Les phases minéralogiques de l'or

L'or est susceptible d'exister dans des environnements géologiques relativement variés (roche sédimentaire, filons intra-plutoniques ou péri-plutoniques). Mais sa faible réactivité chimique, fait qu'il se présente dans la nature sous des phases minéralogiques peu nombreuses.

minéral	Composition	Teneur en or (%)	densité	Dureté
Or natif	Au	>75	16-19	2,3-3
Electrum	Au Ag	45-75	13-16	2-2,5
Calaverite	Au Te ₂	40	9,2	2,5-3
Krennerite	Au ₄ Ag Te ₁₀	31 -44	8,6	2,5
Sylvanite	Au Ag Te ₄	24-30	8,2	1,5-2
Petzite	Ag ₃ Au Te ₃	19-25	9,1	2,5
Hessite	Ag ₃ Te	<5	8,4	2,5-3

D'un point de vue économique, le minéral prédominant est l'or natif qui peut avoir une grande variété de formes et de dimensions dans les différents gisements.

2) Traitement des minerais d'or

Les caractéristiques des minéraux de l'or (natif principalement) ont conduit au développement des méthodes de traitement des minerais d'or par exemple:

- a. La densité élevée de l'or et de ses minéraux a conduit au développement des techniques de concentration gravimétrique.
- b. Le caractère hydrophobe de la surface de l'or natif, lui confère une excellente flottabilité. Sachant que la flottation est une méthode de traitement très utilisée pour l'élaboration des concentrés.

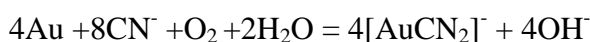
- c. L'or et certains de ses minéraux sont solubles dans les solutions diluées et alcalines de cyanure. Cette propriété a donné naissance à la lixiviation au cyanure, technique de traitement la plus courante pour les minerais d'or.
- d. L'or est aussi soluble dans d'autres solvants, parmi lesquels il faut citer la thio-urée et les thiosulfates en milieux acides. Ces deux composés pourraient connaître des développements industriels dans les prochaines années.
- e. L'or est enfin mouillable par le mercure, car la tension de surface entre l'or et le mercure est faible. Cette propriété est utilisée dans l'amalgamation, connue depuis bien longtemps.

3) Lixiviation ou Cyanuration

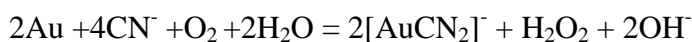
La technique de cyanuration dans l'industrie aurifère est la plus utilisée à travers le monde, il n'existe à l'heure actuelle aucune alternative adéquate à l'utilisation du cyanure pour l'extraction de l'or.

Le cyanure est utilisé pour les gites primaires. Le principe de cette technique repose sur la propriété du cyanure de se complexer et de rendre soluble l'or. Ce procédé chimique est appelé lixiviation. Les différentes techniques mises en œuvre dépendent de la granulométrie, la minéralogie et les teneurs en minerais.

Le principe de la cyanuration repose sur le fait que les ions cyanures forment des complexes très stables avec l'or, l'argent et quelques autres métaux. Les solutions de cyanures faiblement alcalines favorisent une action de dissolution préférentielle de l'or et l'argent contenus dans le minerai, sans que l'emploi du cyanure ne présente le danger de formation de gaz toxique (HCN) selon l'équation d'Elsner qui est en général acceptée sous la forme suivante :



Cependant, il existerait un deuxième mécanisme réactionnel :



Le taux de dissolution de l'or dépend de la concentration en cyanure de sodium (NaCN) et de l'alcalinité de la solution, l'optimum étant situé entre un pH variant de 10 à 11. Seulement 0,3 à 0,5 grammes de cyanure par tonne d'un minerai type sont en principe nécessaires pour dissoudre et extraire l'or. Cependant dans la pratique, la consommation peut être comprise entre 300 grammes et plus de 2000 grammes par tonne pour atteindre une extraction efficace. La volatilisation sous forme de gaz du HCN se fait par la complexation

avec le cuivre, le fer et le zinc ou des réactions avec d'autres sulfures pour former du Thio cyanate.

Un procédé de lixiviation au cyanure peut être réalisé par des différentes techniques.

a. La cyanuration en cuve (Carbon In Pulp)

La principale technique utilisée dans l'industrie minière est le Carbon In Pulp (CIP) ou le Carbon In Leach (CIL). La cyanuration repose également sur la propriété de solubilité de l'or dans une solution de cyanure de sodium.

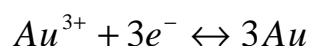
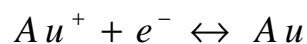
Le circuit CIL est un procédé hydrométallurgique qui met en œuvre des réactions dans un système aqueux afin d'extraire et de purifier le minerai. En effet, lorsque l'or est libéré, ce dernier doit être concentré pour être récupéré. De sorte que l'extraction suit les étapes suivantes : la dissolution de l'or en solution, son adsorption sur le charbon, sa désorption et sa concentration sur les cellules à cathodes.

Un bassin de sédimentation anticipe le circuit CIL. De fait, à la sortie du circuit de broyage, la pulpe contenant le minerai, fortement diluée, doit être concentrée jusqu'à 50 % en masse. Dans une cuve de dissolution, le cyanure nécessaire à la dissolution du minerai précieux est ajouté à la pulpe.

Après la cuve de dissolution, viennent cinq cuves CIL où la pulpe contenant le minerai précieux est pompée à contre-courant du charbon actif dont le rôle est d'adsorber l'or en solution. La pulpe réside dans le circuit CIL pendant 24 heures, temps nécessaire pour adsorber la quasi-totalité d'or se trouvant en solution.

Le charbon se trouvant dans la première cuve CIL, chargé d'or, est transféré vers le circuit d'élution dont le but est de collecter l'or sur les cathodes des cellules d'élution. Pour cela, la solution contenant le minerai précieux circule dans le système entre 12 et 16 heures.

L'or collecté sur les cathodes est rincé et récupéré dans une cuvette, puis il est placé dans un four à une température de 1200°C pendant une douzaine d'heures après quoi il est coulé en lingots.



Finalement, la pulpe dans la dernière cuve CIL, c'est-à-dire ne contenant quasiment plus d'or, est rejetée dans un "bassin" localisé dans la nature et fait de terre et de "déchets miniers". Ces rejets ne contiennent que 150 ppm de cyanure.

En ce qui concerne le charbon, il est régénéré dans des fours à 650° à 750°C après qu'il soit passé dans le circuit d'éluion afin d'éliminer les contaminants organiques et de recréer une nouvelle surface active.

b. La cyanuration en tas (HeapLeaching)

Le lessivage ou la lixiviation en tas est une méthode hydrométallurgique qui permet l'enrichissement des minerais d'or à partir de dépôts qui doivent être rentable en raison de leur distribution de l'or et de leurs teneurs relativement faibles.

Par rapport à la lixiviation en cuve, la lixiviation en tas présente des avantages puisqu'il s'agit d'un procédé relativement simple, avec des coûts d'investissement et de production plus faibles, mais elle est plus lente. Elle est plus adaptée à un minerai de roche poreuse qui contient un or microscopique et habituellement appliquée à faible teneur en or. Elle est généralement mise en œuvre dans les zones climatiques sèches, car elle permet le recyclage presque intégral des eaux cyanurées.

Le minerai est empilé à une hauteur donnée sur une surface imperméable inclinée, un tampon dit de lixiviation. Un système d'arrosage fournit un jet continu de solution de cyanure alcalin qui percole à travers le minerai de dissolution de l'or. Les solutions sont collectées et pompées vers une usine de récupération de l'or par la mise en contact soit avec du charbon actif dans des colonnes ou des agitateurs, soit avec du zinc dans un atelier Merrill-Crowe pour l'appauvrir de ses métaux précieux par adsorption ou cémentation et recyclée finalement sur les tas.

La quantité de matière contenue dans un tas peut atteindre plus de 100.000 t. La durée de la lixiviation est comprise entre quelques semaines à quelques mois, avec un rendement d'extraction d'or ne dépassant pas 70% sur des minerais allant de 8 g/t à moins de 1 g/t d'or.

Les conditions essentielles à respecter pour le minerai sont que l'or (non incluse dans les sulfures massifs et réducteurs) soit libéré dans du minerai d'une bonne porosité et que la proportion de parties fines inférieures à 150 µm soit faible (moins de 10 %), lors de la construction du tas, il faut éviter la ségrégation des particules fines et des grossières, qui entraverait la circulation uniforme de la liqueur cyanurée. Si la proportion de parties fines est supérieure à 10 %, leur agglomération avec les particules grossières ou leur boulettage, par humidification, l'ajout de chaux vive ou de ciment, assure l'homogénéisation du tas.

c. Lixiviation en fosse (Vat Leaching)

Comme pour la lixiviation en tas, le minerai doit être deschlammé ou aggloméré. Ce système constitue une alternative à la lixiviation en tas dans des régions désertiques ou

semidésertiques, où les ressources en eau sont faibles et une évaporation intense. Cependant, son inconvénient vient d'investissements et de coûts opératoires plus élevés.

Généralement, les fosses ont des dimensions de l'ordre de 20 à 50 m de côté et une profondeur de 4 à 6 m. Elles sont disposées l'une à côté de l'autre, et sont construites en béton recouvert d'un revêtement. Le fond est constitué par un milieu filtrant protégé par des madriers.

4) Méthodes de récupération de l'or

Une fois extrait, l'or doit être récupéré par traitement des solutions. Actuellement deux procédés sont utilisés : la précipitation sur zinc ou sur aluminium, ancien procédé, et l'adsorption de l'or sur charbon actif, procédé apparu industriellement dans la dernière décennie. Le principe de la récupération de l'or par le charbon actif repose sur la propriété qu'on les matières carbonées activées d'absorber l'or contenu dans les solutions de cyanure.

5) Facteurs influençant la cyanuration de l'or

La réaction de la cyanuration de l'or est sensible à plusieurs facteurs, nous pouvons citer l'influence du pH, le taux d'oxygène et le cyanure, la température du milieu réactionnel, l'agitation et la surface de contact entre les réactifs et l'or ainsi que le dinitrate de plomb.

a. Le cyanure et le pH

Le cyanure est un élément essentiel à la mise en solution de l'or. Il est ajouté sous forme de cyanure de sodium (NaCN). Habituellement, les usines achètent une solution de cyanure pour réduire les risques associés à la préparation de la solution ajoutée dans les équipements du circuit d'extraction.

Il est important de savoir qu'on opère à un milieu alcalin. Puisqu'à un pH inférieur à 10, former le cyanure d'hydrogène (HCN), ce qui explique pourquoi les circuits de lixiviation d'or sont toujours opérés à pH alcalin. À un pH supérieur à 10, l'équilibre favorise la stabilité du cyanure (CN⁻).

b. L'oxygène et la température

Le choix de la température est le résultat d'un compromis entre la vitesse de réaction, qui augmente avec la température, et la disponibilité de l'oxygène, qui diminue avec l'augmentation de celui-ci.

La concentration d'oxygène dans la pulpe de lixiviation est ajustée avec le débit d'air ou d'oxygène injecté dans la pulpe. L'utilisation d'un réacteur de lixiviation sous pression permet aussi d'augmenter la concentration d'oxygène dans la pulpe

c. L'agitation

L'agitation est un facteur important pour la dissolution de l'or. Plusieurs facteurs entrent en considération dans l'agitation. Premièrement, les particules dans la cuve doivent être maintenues en suspension pour éviter la sédimentation et une perte de volume de réaction. Deuxièmement, la dispersion des gaz dans la solution doit être la plus efficace possible pour avoir un maximum d'oxygène en solution. Finalement, le choix des conditions d'agitation doit favoriser un maximum d'échanges par diffusion entre la solution cyanurée et la surface des particules.

d. La surface de contact

La surface de contact entre l'or et les réactifs affecte la vitesse de la réaction et le niveau de mise en solution. La vitesse de mise en solution de l'or est directement proportionnelle à l'augmentation de la surface réactive et inversement proportionnelle à la taille des particules.

e. Le nitrate de plomb

Le nitrate de plomb a été utilisé avec succès pour le traitement de certains minerais porteurs d'or et contenant des minéraux sulfurés. Ce serait l'ion plomb, relâché par le nitrate soluble, qui serait responsable de la meilleure dissolution de l'or.

VI.3. Pyrométallurgie du fer

Parmi les éléments chimiques connus, 70 sont des métaux. Les métaux n'existent pas à l'état pur dans la nature, mais sous forme de combinaisons chimiques, uniquement dans certains cas le cuivre, l'argent et l'or se trouvent à l'état pur, c'est à dire à l'état métallique. Dans la plupart des pays industriels, le métal le plus utilisé est le fer et ses alliages (fonte et acier), car son importance technique est justifiée par les statistiques de la production mondiale.

Le fer et ses alliages sont obtenus par des opérations métallurgiques. qui ont pour but d'extraire le métal (fer) à partir de son minerai. Ces opérations se déroulent dans des fours ou convertisseurs. L'élaboration du métal comporte deux phases essentielles :

- a. Extraction du métal à partir du minerai, on obtient un produit brut appelé fonte.
- b. Affinage du produit brut (fonte) afin d'obtenir un second produit prêt à l'utilisation appelé fer.

1) Elaboration de la fonte

L'élaboration de la fonte se fait principalement à haute température en utilisant le haut fourneau dans lequel se déroule les processus métallurgiques suivants: réduction, fusion ainsi que la carburation du fer. Ceci est dans le but d'extraire le fer du minerai et la séparation de la gangue.

Le produit principal du haut fourneau est la fonte appelée aussi fonte de première fusion. Elle est obtenue à l'état liquide à une température de près de 1400°C et avec une teneur en carbone de 3,5 % à 4,5 % et de teneur variable en Si, Mn, P et S. Elle peut aussi renfermer d'autres éléments tels que Ti, Cr, etc.

La fonte est définie comme un alliage de fer et de carbone dont la teneur en carbone est supérieure à 2 % (voir diagramme Fer-(arborescence)). Le produit secondaire obtenu lors de l'élaboration de la fonte est le laitier (dit aussi scorie) dont les principaux composants sont CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et MgO .

a. Le minerai de fer

Ce sont des roches contenant le fer en quantité importante et économiquement peuvent être traités en procédé métallurgique. Selon la forme de combinaisons chimiques, on distingue plusieurs types de minerai de fer :

- a. La magnétite (Fe_3O_4). sa couleur varie du gris foncé au noir.
- b. L'hématite rouge (Fe_2O_3). sa couleur varie du rouge foncé au gris foncé.
- c. L'hématite brune ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sa couleur varie du noir au jaune.
- d. Le fer spathique ou sidérose (FeCO_3), sa couleur varie du jaune pâle au gris.

Certains éléments additifs du minerai de fer sont indésirables d'autres sont utiles. Les éléments nocifs sont le soufre, le phosphore, l'arsenic, le plomb, le zinc et le cuivre. Le reste tels que Mn, Cr, Ni, Al, Na et MO sont utiles.

Les minerais de fer sont souvent très pauvres en manganèse, l'un des éléments améliorant les propriétés de fonte. Il est essentiellement utilisé pour l'élaboration des fontes riches en manganèse tels que les ferro-manganèses et fonte spiegel. Le plus souvent on utilise les oxydes tels que MnO_2 , et Mn_2O_3 dont la teneur en manganèse peut atteindre 50.

b. Le coke

Généralement plus de 90% des fontes sont produites avec du coke. Le coke est obtenu par cokéfaction de la houille. Selon les variétés de la houille utilisée, le coke est constitué de :

- 78 à 80 % de carbone

- 8 à 11 % de sandre
- 2 à 6 % H_2O
- 0,8 à 1,2 % de soufre
- 2 à 3 % d'éléments volatils

Le rôle du coke dans le haut fourneau est de :

- Fournir la chaleur nécessaire pour la marche du processus du haut fourneau.
- Réduction du fer et des oligo-éléments de leurs liaisons dans le minerai et en même temps carburation du fer.
- Ameublir la charge dans le haut fourneau afin d'avoir une bonne perméabilité aux gaz, grâce à sa grande résistance à l'écrasement.

c. Les fondants

Les fondants sont utilisés dans la charge du haut fourneau pour réduire la température de fusion de la gangue, pour la scarification de la soudure du coke et enfin pour l'obtention du laitier fluide ayant une bonne capacité d'absorption du soufre et du phosphore, ces deux derniers éléments sont indésirables dans la composition de la fonte. Comme fondants on utilise le plus souvent le calcaire $CaCO_3$, et très rarement la dolomite $MgCO_3$ ou $CaCO_3$.

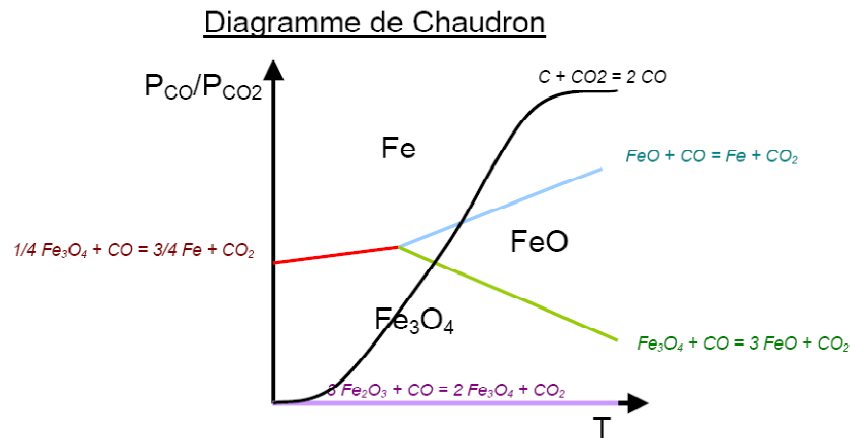
2) Diagramme d'Ellingham du fer

La superposition du diagramme d'Ellingham du fer et des trois réducteurs CO/C , CO_2/C et CO_2/CO est appelé diagramme de chaudron.

La superposition des diagrammes du Carbone et du Fer montre que C et CO peuvent réduire les oxydes de Fer jusqu'à obtention du Fer métallique.

Le Carbone solide est toutefois limité aux très hautes températures ; en effet, c'est un solide, contrairement à CO, la réaction est donc beaucoup trop lente avec C.

On ne s'intéresse qu'à la courbe d'équilibre entre CO et CO_2 . On peut alors écrire les réactions de réduction des oxydes de Fer par le monoxyde de Carbone. Fe_2O_3 est totalement et instantanément réduit en Fe_3O_4 . Ainsi d'après les équilibres de Chaudron, faisant intervenir les réductions des oxydes de Fer par le monoxyde de Carbone, on trouve qu'en dessous de 590 K la réduction ne s'effectue qu'en une seule étape, et en deux étapes au dessus de 590 K.



2) Transformations dans le haut fourneau

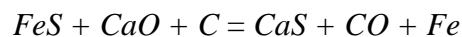
La température du haut-fourneau augmente du haut vers la base, il en résulte que plusieurs réductions des oxydes de Fer s'effectuent successivement pour atteindre à la base du haut-fourneau une réduction totale en fonte.

A la base du haut-fourneau deux phases liquides sont récupérées et qui sont la **fonte ordinaire** et les **laitiers**.

La fonte est un alliage de Fer et de Carbone. Il compose entre 1,7 % (limite de solubilité dans le Fer- γ) et 6,7 % (limite de solubilité dans Fe_3C) en masse de la fonte.

Les laitiers contiennent tous les oxydes indésirables provenant de la gangue. Ils sont insolubles dans la fonte. On retrouve la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 , l'oxyde de Magnésium MgO et de la chaux CaO .

Le Soufre est éliminé et récupéré dans les laitiers grâce au traitement de désulfuration de la fonte, grâce à la chaux (faisant partie des fondants).



On récupère du haut-fourneau des fontes blanches ou grises. Ces fontes possèdent des structures et des compositions différentes, et donc des propriétés différentes. Après un lent refroidissement et en fonction des constituants que l'on ajoute à la fonte liquide, le carbone sera soit incorporé avec le Fer pour former un composé défini de **cémentite**, soit il formera du graphite.

Lorsqu'on ajoute du Silicium, on forme des **fontes grises**, parce qu'elles contiennent du graphite. On dit que c'est un élément graphitisant. Cette fonte contient de la ferrite (Fer- α) et du graphite. Ce sont des fontes très fluides à l'état fondu ; on les utilise pour les moulages.

Lorsqu'on ajoute du Manganèse, on forme des **fontes blanches**, qui ont un aspect métallique. Le Carbone forme alors avec le Fer de la cémentite (Fe_3C). On dit que c'est un élément carburigène. Cette fonte contient de la perlite et de la cémentite. Ce sont des fontes avec un point de fusion élevé, qui restent pâteuses ; on les affine pour former des aciers.

Un **acier** est un alliage de Fer et de Carbone, où la teneur en Carbone est inférieure à 1,6 % (limite de solubilité dans le Fer- γ), avec d'autres éléments comme le Silicium et le Manganèse.

On utilise aussi souvent des **aciers alliés**, auxquels on ajoute d'autres métaux de transition, le plus souvent le Nickel, le Chrome, le Vanadium et le Molybdène. Ils sont beaucoup moins oxydables et plus résistants aux contraintes mécaniques.

La fonte subit premièrement un traitement dans un **convertisseur**, où elle est chauffée en présence de dioxygène pour éliminer certains éléments. On élimine ainsi le Silicium (en SiO_2), le Carbone (en CO_2) et le Soufre (en SO_2), ainsi que d'autres éléments qui une fois oxydés se retrouvent dans les laitiers (P_2O_5 et MnO), et récupérés dans les laitiers.

VI.4 Hydrométallurgie du cuivre

1) Avantages et inconvénients

Les **avantages de l'hydrométallurgie du cuivre** sont les suivants :

- le cuivre obtenu par ce procédé est très pur
- une gangue siliceuse n'est pas attaquée par les acides, alors qu'en pyrométallurgie cette gangue doit être scorifiée
- les problèmes de corrosion de matériaux sont comparativement restreints, si on les compare à l'usure des revêtements réfractaires des fours qu'il faut remplacer périodiquement avec arrêt des installations
- les manipulations des produits résultants de la mise en solution ou lixiviation sont moins chères et plus faciles que les manipulations de matte, scorie ou métaux. Elles permettent une automatisation poussée
- Le cout d'un procédé hydrométallurgique est relativement faible comparé au cout des installations pyrométallurgiques importantes
- La pollution directe issue par voie humide est plus facile à traiter que celle issue par voie sèche.

2) Prétraitement

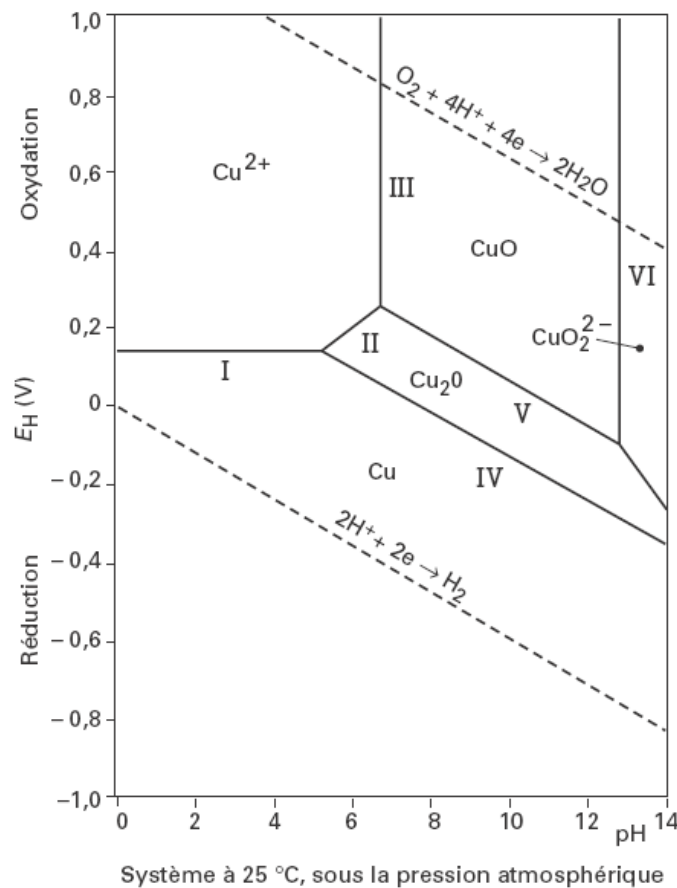
Il consiste en un grillage oxydant pour rendre soluble le cuivre. Cette opération est délicate, car, si elle n'est pas maîtrisée, il se forme des ferrites de cuivre, qui sont insolubles. Plus souvent aussi on procède à une flottation des sulfures de cuivre.

3) La lixiviation

Les deux facteurs qui régissent principalement les réactions en hydrométallurgie sont des facteurs thermodynamiques et des facteurs cinétiques, qui en fin de compte conditionnent l'applicabilité du procédé. Dans le cas du cuivre, il ya plusieurs lixiviations qui peuvent solubiliser le minerai selon ses caractéristiques, nous allons expliquer ici la lixiviation à pression atmosphérique en utilisant (H₂SO₄, NH₃)

Diagramme EH-pH du cuivre

Le diagramme d'équilibre est établi pour les oxydes de cuivre et le soufre en présence d'eau à 25 °C et à pression atmosphérique. L'activité des ions soufre est supposée égale à 0,1 mol/L. Les lignes en tiretés montrent les limites de stabilité de l'eau, c'est-à-dire la réduction de l'oxygène et l'oxydation de l'hydrogène. Les diverses espèces du cuivre figurent dans des domaines limités par les lignes I à VI :



— les lignes I et IV montrent que le potentiel d'oxydation du cuivre métallique est supérieur à celui d'oxydation de l'hydrogène ; le cuivre est stable au contact de l'eau pour autant qu'il n'y ait pas d'oxygène ou d'autres oxydants présents. La mise en solution ne peut avoir lieu qu'en milieu acide et oxydant si l'on fait abstraction de la région alcaline du diagramme ;

— les lignes I et IV sont nettement situées en dessous de la ligne de réduction de l'oxygène ; le cuivre est donc facilement oxydable par l'oxygène gazeux : à de pH inférieurs à 7 (ligne III) et supérieurs à 13 (ligne VI), les oxydes insolubles cuivreux et cuivriques, et, peuvent se dissoudre dans les solutions acides ou basiques pour former respectivement les ions et ;

— les lignes I et IV indiquent aussi qu'il est possible, thermodynamiquement, de réduire les formes oxydées du cuivre à l'état métallique sous une pression d'hydrogène de 1 bar à 25 °C.

Pour la **lixiviation acide**, les principales réactions sont les suivantes.

Espèces oxydées :

— **malachite** :



La vitesse de dissolution de la malachite, qui est l'espèce minérale la plus abondante dans les minerais oxydés, est contrôlée par la diffusion des éléments à travers une couche poreuse superficielle. En réacteur agité, on observe en effet que la vitesse de rotation de la turbine influence peu la cinétique de mise en solution.

Électroextraction

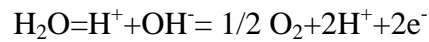
L'électroextraction ou *electrowinning* est bien différente de l'électroraffinage. Elle consiste à électrodéposer le cuivre à partir de la solution ionique concentrée alors que l'électroraffinage utilise la dissolution anodique d'anodes en cuivre. Toutefois, dans les deux cas, il y a un dépôt de cuivre à la cathode. Le procédé est typiquement hydrométallurgique alors que l'électroraffinage s'associe dans la réalité industrielle à la pyrométallurgie.

Conditions électriques

— Les réactions de l'électroextraction sont les suivantes.

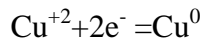
Anode : en milieu sulfate, elle est en plomb dur passivé à 6 % d'antimoine et parfois 0,5 % d'argent ; elle ne contamine en général que légèrement l'électrolyte et sa durée de vie est assez longue. Elle donne lieu à un dégagement d'oxygène qui relève le potentiel oxydo-réducteur de la solution et provoque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

réaction anodique s'écrit :



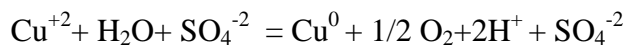
Le potentiel normal de l'oxygène est de + 1,23 V.

Cathode : le dépôt de cuivre se fait suivant la réaction :



qui appauvrit la solution en cuivre. Le potentiel normal du cuivre est de + 0,34 V.

La **réaction globale** est donc :



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

Sous peine d'obtenir un dépôt de mauvaise qualité, l'**électrolyse est limitée** et ne permet qu'un épuisement partiel de la solution. En conséquence, l'électroextraction du cuivre entraîne toujours l'établissement d'un circuit fermé entre la lixiviation et l'électrolyse ; les solutions acides insuffisamment épurées retournent à l'attaque acide du minerai.

— La **qualité des cathodes**, qui titrent environ 99,8 % Cu, est inférieure à celle des cathodes de l'électroraffinage, qui titrent 99,98 % Cu. Elles conviennent pour des utilisations non électriques (lingots ou *ingot-bars*) différentes de celles de l'électroraffinage destiné à la construction électrique (barres à fils ou *wire-bars*). Cependant, cette distinction tend à disparaître avec des cathodes d'électroextraction de haute qualité pour lesquelles la pollution en plomb des anodes est par exemple inférieure à 8 p.p.m.Pb.

— Le **rendement courant** en électroextraction varie de 75 à 90 %, alors qu'en électroraffinage, il est de l'ordre de 95 %. Les causes des pertes de rendement sont dues : cela a été dit précédemment, le fer est oxydé à l'anode sous forme de et réduit à la cathode. De plus, le fer ferrique corrode les fixations des cathodes au niveau de la solution. Pour éviter cet inconvénient, on est obligé de faire varier le niveau de l'électrolyte dans la cuve ;

— aux court-circuits dus à la formation de dendrites et de nodules sur le dépôt cathodique, gênantes par ailleurs à cause des rétentions de solides nuisibles à la qualité ;

— aux pertes à la terre qui modifient l'intensité du courant ;

— à l'appauvrissement progressif du cuivre en solution dans l'électrolyte.

— La **densité de courant** est de l'ordre de 220 A/m² pour obtenir un dépôt microcristallin, compact et dépourvu, autant que possible, d'inclusions d'électrolyte et de particules solides. Les courants périodiques interrompus ou inversés permettent d'augmenter la densité de courant en évitant ces inconvénients.

— La **tension aux bornes de la cellule** d'électroextraction comporte le passage d'un système ionique à un système cristallin, qui demande une certaine énergie. À la tension de décomposition théorique, de l'ordre de 0,9 V, il faut ajouter une surtension de 0,6 V pour le dégagement de l'oxygène gazeux, une chute ohmique de tension dans l'électrolyte d'environ 0,5 V (les traces de solvant augmentant la résistivité de l'électrolyte), un potentiel cathodique dû aux matières organiques et à la polarisation, soit 0,05 V environ, et un potentiel dû aux connections, soit 0,05 V supplémentaires. Au total, on trouve suivant les cas une tension à appliquer de 2,0 à 2,5 V, alors qu'en électroraffinage elle n'est que de 0,2 à 0,3 V.

— L'énergie électrique est comprise entre 2 000 et 2 500 kWh pour produire une tonne de cuivre, soit 10 fois supérieure à celle nécessaire en électro raffinage.

— La solution alimentant l'électrolyse titre, par exemple, 70 g/L Cu et 15 g/L et la solution épuisée sort à 25-30 g/L Cu et 80 g/L

. Pour des concentrations inférieures à 15 g/L Cu, le dépôt de cuivre adhère moins et risque de devenir moins compact et même poudreux. Pour éviter la formation de dendrites à la cathode, un ajout de flocculant polymère est efficace (polysaccharide tel que la gomme de guar ou polyacrylamide). De même pour diminuer les brouillards acides dus à des vésicules d'acide sulfurique, générées par l'éclatement des bulles de à l'anode, des tensioactifs (alkylsulfonates) créent une mousse protectrice à la surface de l'électrolyte.

Pratique industrielle de l'électroextraction

Les anodes de plomb antimonieux sont coulées autour de barres de suspension en cuivre. Elles pèsent 100 kg et ont une durée de vie de 4 ans. Pour éviter tout contact entre cathodes et anodes, ces dernières sont munies d'isolations en porcelaine ou en PVC [poly (chlorure de vinyle)]. Anodes et cathodes alternent et sont couplées en parallèles, il en est de même pour les groupes de cuves. Les cathodes d'une masse voisine de 60 à 100 kg sont déchargées tous les 5 à 8 j, moitié par moitié, pour ne pas interrompre le passage du courant. En général, leur pureté est insuffisante, mais elle doivent subir un raffinage au feu afin de pouvoir être incorporées selon un certain pourcentage aux charges constituées principalement de cathodes électroraffinées. Cependant, un avantage des cathodes issues de l'électroextraction consiste dans l'absence de contaminants tel que As, Sb, Bi.

Les cuves sont en ciment revêtu de feuilles de PVC ou de plastique armé de fibres de verre, ou encore de feuille de plomb. On construit des blocs de cuves accolées de même dimension.

Les boues de fond de cuves proviennent à la fois de la lixiviation, si l'on opère directement sur des jus riches en cuivre, et de la corrosion des anodes (boues anodiques). En conséquence, on évacue les boues selon une fréquence mensuelle ou plurimensuelle.

REFERENCES

- [1] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert & J. Talbot, métallurgie générale, masson, Paris, 2e éd. (1983)
- [2]. BRGM-61968-FR, Utilisation de la cyanuration dans l'industrie aurifère en Guyane, Impacts potentiels sur l'environnement et recommandations, Rapport final, France, (2013).
- [3] W. Hopkins, aspects physico-chimiques de l'élaboration des métaux, trad. c. cousin, dunod, (1958)
- [4] Jean Philibert, Alain Vignes, Yves Bréchet, Pierre Combrade. MÉTALLURGIE Du minerai au matériau. 2nd Edition Dunod (2013)
- [5]. P. BLAZY, El-Aid JDID, Métallurgie de l'or, Procédé, Techniques d'ingénieur, (2006).
- [6]. J. LIBAUDE et MONIZOT, Le traitement des minerais d'or, industrie minéral, les techniques, BRGM, France (1984).
- [7]. R.W. LEHNE and OCHARAN, Treatment and microscopy of gold and base metal ores, mineralogia applicada, Geneva University, Department of Mineralogy, (2003).
- [8]. W. LEMAIRE, Ir I. DUNLOP, Ir C. CHARLIER, Étude du procédé de flottation pour l'extraction d'or, Revue Scientifique des Ingénieurs Industriels n°26, GRAMME-Liège, (2012).

- [9]. M. FOULETIER, J. B. MATHIEU et P. NOUAL, Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie, Editions PLURALIS, ISBN 2-86216-003-2,(1980).
- [10]. MARSDEN. J.O, HOUSE. C.L, The Chemistry of Gold Extraction, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME), Littleton, CO, 80127, (2006).
- [11] Pierre BLAZY. El-Aid JDID. Techniques de l'ingenieur Hydrometallurgie du cuivre (2002)
- [12] Wafa Elmay 2015 Les phénomènes de réoxydation des bains d'acier liquide
- [13] G. Murry. Aide mémoire en métallurgie. Ed Dunod (2010)
- [14] S. Bouchard. Traitement du minerai. Les éditions les griffons d'argile

Annexe du cours

- Extrait de PV de la réunion du Conseil Scientifique de la faculté en date du 09 Mars 2021
- Rapport d'expertise 1
- Rapport d'expertise2
- Lettre d'engagement

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira - Bejaia
Faculté des Sciences Exactes

Conseil Scientifique

Bejaïa, le 11/03/2021

**Extrait de PV de la réunion du Conseil Scientifique de
la Faculté en date du 09 mars 2021**

Dans sa séance du 09 mars 2021, le Conseil Scientifique de la Faculté a pris acte des rapports favorables des experts désignés (M. MOUSSACEB Karim et M. AIT AMOKHTAR Hakim) pour l'évaluation du polycopié de cours de **MM. CHAFI Zahia** (MCB au Département des Mines), intitulé du Polycopié : « Métallurgie extractive ».

Le Président du Conseil Scientifique de la Faculté

رئيس المجلس العلمي
المجلس الأستاذ: ناصر بزي
للتنسية
جامعة العلوم التطبيقية





Professeur AIT AMOKHTAR Hakim
Département de physique,
Faculté des Sciences Exactes,

**Rapport d'expertise du document pédagogique
présenté par
Docteur SOUICI Zahia née CHAFI
(Maître de Conférences de rang B)**

1. Description du document pédagogique examiné

L'expertise concerne un photocopie pédagogique rédigé et présenté par le Docteur SOUICI Zahia née CHAFI. Ce document, intitulé "*Métallurgie extractive*", représente le contenu d'un cours dispensé pour les étudiants du niveau M2 de la spécialité "valorisation des ressources minérales", filière "Génie minier" du domaine Sciences et Technologies (D01).

Le photocopie compte 6 chapitres:

- Chapitre 1: Rappel des opérations unitaires et les transformations chimiques mises en jeu.
- Chapitre 2: La pyrométallurgie.
- Chapitre 3: L'hydrométallurgie.
- Chapitre 4: Cinétique des transformations de particules solides.
- Chapitre 5: L'électrométallurgie.
- Chapitre 6: Etude de cas. Elaboration des métaux ferreux et non-ferreux.

2. Synthèse de l'expertise et appréciations

Le premier chapitre du photocopie est consacré à des définitions et à des rappels sur les prétraitements du minerai, les techniques de séparation, les techniques d'extraction, ... etc. Ces notions de bases, utilisées tout le long du cours, sont présentées d'une manière très claire accompagnée d'illustrations (photos et réactions chimiques) pour faciliter la compréhension aux étudiants. Par la suite, la pyrométallurgie (chapitre 2), l'hydrométallurgie (chapitre 3), la cinétique des transformations (chapitre 4) et l'électrométallurgie (chapitre 5) ont été abordées avec la même clarté tout en faisant appel aux notions introduites au chapitre 1. Le dernier chapitre est dédié à des applications sur l'extraction par voies sèche et humide.

Des exercices typiques sont proposés à la fin de chaque chapitre. Ils permettront à l'étudiant de mieux comprendre les notions présentées. A la fin du document, une liste de références bibliographiques a été proposée. Elle permettra d'orienter les étudiants pour approfondir leur compréhension du cours.

Le photocopie du cours présenté par le Docteur SOUICI Zahia née CHAFI est très bien rédigé, l'approche pédagogique adoptée est adéquate et cohérente. Son contenu scientifique est bien structuré, très riche et consistant. Toutes les notions inhérentes à la métallurgie extractive ont été abordées et présentées graduellement avec un enchaînement logique.

Au vu de la richesse de son contenu, le cours sera aussi d'une grande utilité pour tous les étudiants inscrits dans le sous-domaine "*Mines et Géologie*".

3. Conclusion

Compte tenu de l'appréciation ci-dessus, je donne un avis favorable pour l'adoption de ce photocopie comme document de cours de la matière "*Métallurgie extractive*" dispensée pour les étudiants du niveau M2 de la spécialité "valorisation des ressources minérales", filière "Génie minier" du domaine ST. Je recommande également sa publication sur la plateforme e-learning de l'Université de Béjaïa.

Fait le 13/12/2020

Prof. AIT AMOKHTAR Hakim



Pr MOUSSACEB Karim
Faculté de Technologie
Département de Technologie
Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés _ LTMGP



Rapport d'expertise de cours en vue de soutenance de l'habilitation universitaire présenté par SOUCI Zahia née CHAFI.

Ayant pour thème : « Métallurgie extractive ».

Le polycopie de cours présenté par la candidate décrit parfaitement les bases nécessaires de la métallurgie extractive qui est une branche de la métallurgie qui considère le minerai comme matière première et le métal obtenu comme produit fini. Cette science s'est transformée en science nouvelle grâce aux progrès de la chimie et des outils industriels. Cette science comporte trois volets essentiels ; à savoir : (i) extraction par voie chimique _ hydrométallurgie, (ii) extraction par voie thermique _ pyrométallurgie, et (iii) affinage par procédés électrique _ électrométallurgie. Ce cours est destiné aux étudiants de la deuxième année cycle Master en génie minier option valorisation des ressources minérales.

La candidate a respecté parfaitement dans la présentation de son cours, le programme d'enseignement officiel de la matière.

Le polycopie est présenté en six chapitres à savoir :

Le chapitre I est consacré aux rappels des opérations unitaires et les transformations chimiques mises en jeu lors de l'extraction ; elle site essentiellement: les notions et les procédés des prétraitements appliqués au minerai pour son enrichissement, et la présentation de deux procédés d'extraction _ hydrométallurgie et pyrométallurgie.

Le second chapitre est dédié à la description complète des réactions mises en jeu lors de la pyrométallurgie.

Le troisième chapitre est consacré à l'extraction par voie humide _ hydrométallurgie.

Le chapitre quatre est consacré à la cinétique des transformations des particules solides et aux réactions d'oxydation directe.



Pr MOUSSACEB Karim
Faculté de Technologie
Département de Technologie
Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés_ LTMGP

جامعة عبد الرحمن ميرة- بجاية
Université A. Mira – Béjaïa



Dans le cinquième chapitre les bases fondamentales des procédés électrométallurgiques, l'électrolyse en solution aqueuse et l'électroaffinage sont présentés.

Le chapitre six est dédié à une application de cours.

En général, la première version de polycopie de cours, de métallurgie extractive, présenté par la candidate peut être sans ambiguïté acceptée comme support de base pour les étudiants de deuxième année Master. Cependant, le polycopie de cours présenté témoigne des efforts fournis par la candidate pour la conception de ce dernier.

Je recommande à la candidate, dans le futur, de développer et de présenter de nouvelles versions de cours en Métallurgie extractive.

Compte tenu de ces remarques positives, j'estime que le polycopie de cours présenté par SOUCI Zahia, mérite de servir à la soutenance de son habilitation universitaire en Génie minier.

Fait le : 19 Octobre 2020

Pr MOUSSACEB. Karim

Bejaia, le 04 Avril 2021

Dr. SOUICI née CHAFI Zahia
Département des Mines et Géologie
Faculté de Technologie
Université A. Mira Bejaia
E-mail : zahiachafi@yahoo.fr
Tél. 0556557577

Lettre d'Engagement

Je soussignée; Madame SOUICI née CHAFI Zahia, maître de conférences « B » à l'université de Bejaia et candidate à l'habilitation universitaire, déclare sur l'honneur que le cours pédagogique intitulé "**Métallurgie extractive**", contenu dans mon dossier d'inscription à l'habilitation universitaire, est un travail personnel basé sur des références citées dans le polycopié.

Mme Z. SOUICI née CHAFI

