

Chapitre I:

LES GRANDES MÉTALLURGIES- (Fe, Ti, Cu, Mg)

I. Le FER

L'HISTOIRE DU FER, DE LA FONTE ET DE L'ACIER

Les premiers objets en fer retrouvés datent de -2000 a.v. JC. C'est en Egypte qu'ils ont été retrouvés où des conditions climatiques particulières ont permis leur conservation.

Les premiers fers ont été obtenus en tant que sous-produit de bronze. -1600 av JC: " Tubalcaïn, descendant de Caïn à la sixième génération, était habile à traiter les minerais et toutes sortes de fer« .

A ses débuts le fer est obtenu par **réduction directe de minerais** dans des petits fours remplis de **couches de minerai**, essentiellement de Fe_2O_3 , alternées avec du **charbon** de bois qui est à la fois l'agent calorifique et le réducteur.

On atteignait **1200°C**, **température insuffisante pour faire fondre le fer** dans ces conditions de pression. Le produit obtenu est un mélange de **fer et de scories**, la "**loupe**". Il faut ensuite cingler à chaud, c'est à dire épurer la loupe en la transformant en **lingot**. C'est le martelage du forgeron qui produisait cette épuration. Cette longue opération consiste en une série de martelages et de réchauffages successifs.

Vers -500 av JC, les Celtes Nordiques découvrent une méthode pour ne pas **décarburer totalement** la loupe.

Ils produisaient un **acier très malléable**, nommé " **acier naturel** ".

Des **fours de plus grandes dimensions** sont fabriqués pour **élever** la température et **augmenter** la productivité.

On s'aperçoit alors, que dans ces fours de tailles élevées, la **charge descend lorsque le combustible brûle**.

Si la **hauteur du four** est suffisante, le fer se recarbone en traversant les couches inférieures de combustible.

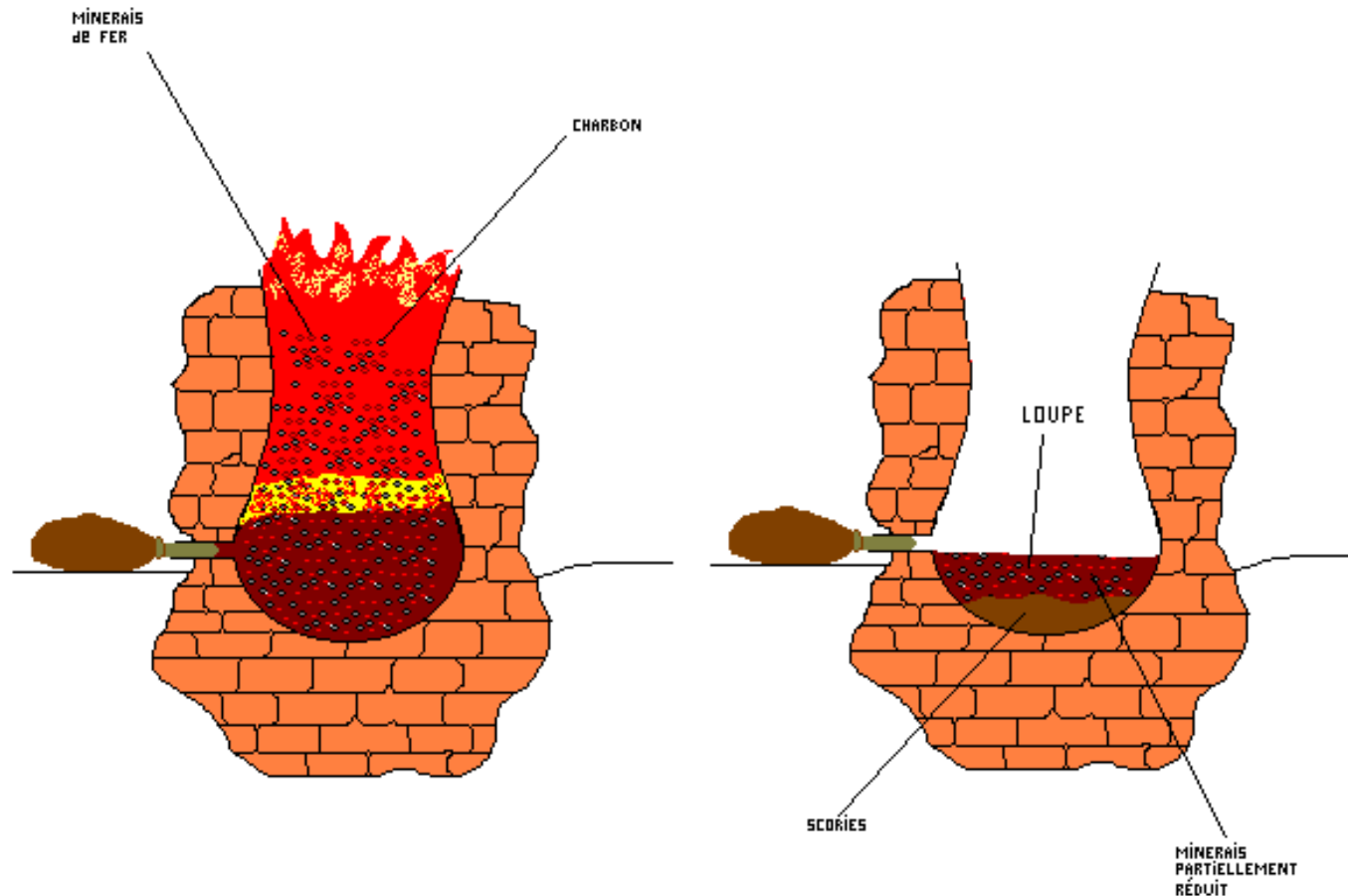
On a ainsi obtenu un **alliage fer-carbone**, la **fonte**, qui fond à des températures plus basses que le fer.

En France, c'est en Lorraine que la fonte est apparue. Le minerai lorrain, la minette, contient une quantité importante de Phosphore qui abaisse la température de fusion.

On obtient ainsi, au lieu **d'une loupe** de fer, de la **fonte liquide moulable facilement**.

En **Chine**, où le **minerai est riche en phosphore**, la fonte était connue depuis le quatrième siècle avant JC.

Dans les **fourneaux** utilisés au début du siècle en Europe, La charge **combustible** se composait d'une première **couche de charbon** de bois recouverte d'un mélange ou de couches successives de **minerai de fer** et de **charbon** de **bois**. L'alimentation en **air** était assurée par une **tuyère** insérée à un niveau peu **profond** et au dessous de laquelle se formait une couche de **scories liquides** et une **loupe** constituée de fer mêlé de silicates et de fragments de minerai non réduit.



MATÉRIAUX UTILISÉS DANS LA FABRICATION DU FER

On retrouve parfois du **fer à l'état naturel**. Le **fer terrestre** est exploité sous forme de **minerai de fer** ou **d'oxydes de fer** mélangés à des impuretés dans l'argile, le sable et les roches. La liste suivante énumère les principaux types de minerais de fer :

Hématite (rouge)	Fe_2O_3	70 % de fer
Magnétite (noire)	Fe_3O_4	72,4 % de fer
Limonite (brune)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	63 % de fer
Sidérite (carbonate de fer)	FeCO_3	48,3 % de fer

La **taconite** (Fe_2O_3) ne contient quant à elle que de 20 à 30 % de fer. Pour son exploitation commerciale, sa teneur en fer est augmentée à 70 % avant livraison.

Sous l'effet de **la chaleur d'un haut fourneau**, un **flux** de qualité fondra en se combinant aux impuretés du minerai de fer liquide. La **castine** est le flux utilisé dans presque tous les hauts fourneaux.

Le **coke** demeure certainement l'un des meilleurs combustibles pour un **haut fourneau**, car il produit assez de chaleur pour réduire le minerai de fer. Le coke est obtenu en chauffant du charbon tendre bitumineux dans un contenant fermé jusqu'à ce que les gaz et les impuretés soient extirpés. Le **coke** désigne donc du **charbon** presque pur et pauvre en impuretés comme le soufre et le phosphore.

De nombreuses matières minérales (minerais métalliques, charbons, schistes bitumineux, calcaires asphaltiques, etc.) doivent, pour satisfaire aux besoins de l'industrie et des ménages, **connaître l'épreuve du feu**. Divers **types de fours** et les **produits obtenus au sortir** de ces fours, ainsi que les technologies mises en œuvre, seront détaillés en ce qui suit.

Un four est une **enceinte** maçonnée (ou un **appareil**, muni d'un système de chauffage), qui **transforme par la chaleur**, les produits et les objets. En cuisine, il permet de cuire des aliments.

Dans un processus de production d'objets, le **four** permet le traitement d'objets par la chaleur : poteries, céramiques, verres, métaux...

Synonyme : ***fourneau***.

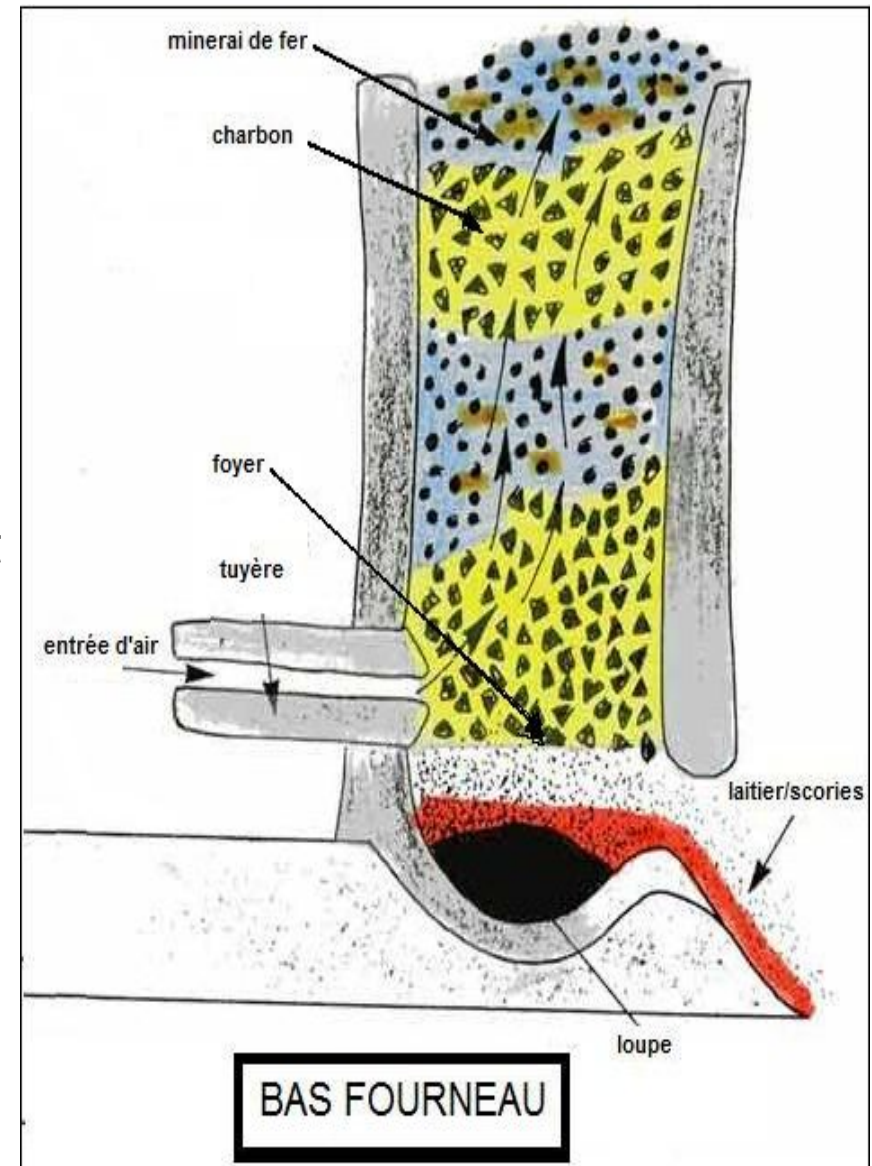
Fourneau: **Grand four** où l'on fond le verre ou les métaux. En métallurgie on distingue :

Le **bas-fourneau**, qui est un four à combustion interne destiné à la transformation du minerai de fer en fer métallique ;

Le **haut-fourneau**, qui est un four à combustion interne destiné à la fabrication de la fonte.

- **Bas-fourneau**, c'est un four à combustion interne qui a servi, depuis l'âge du fer, à transformer le minerai de fer (hématite, limonite, etc.) en fer métallique. Le bas-fourneau se présente comme une cheminée de briques (ou terre cuite, Pierre...) dans laquelle on dispose en alternance une couche de minerai de fer et une couche de charbon de bois. Sous l'action du feu qui vient réduire le minerai, on obtient du fer métal.

Les impuretés qui accompagnent le minerai forment les **scories** et/ou le **laitier**, qui s'écoulent au bas du fourneau.



Dans le **bas du fourneau** s'accumule un solide spongieux, composé de métal et de scories, que l'on appelle **massiot, loupe, ou masset**. Le métal obtenu par ce procédé est très hétérogène.

La loupe doit être épurée par martelage répété, afin de retirer la scorie et de rendre le métal homogène. Il reste quand même des inclusions de scories dans la matrice métallique. On obtient après ce long processus, un bloc de métal qui pourra être mis en forme par le forgeron (fabrication de socs de charrue, serpes, dailles, cerclages de roue, clous... armes...).

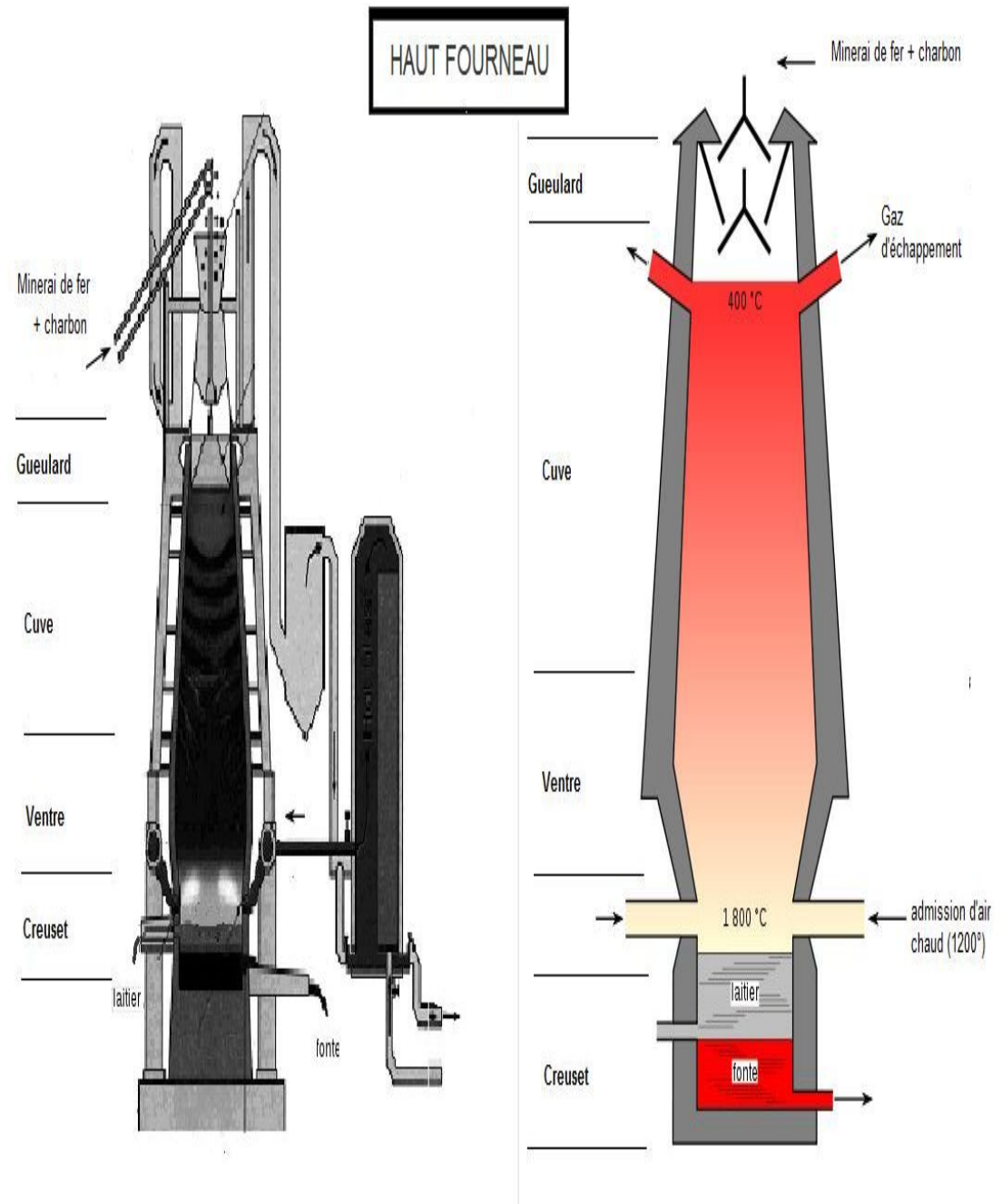
- **Haut-fourneau**, c'est un four à combustion interne, destiné à la **fonte** du minerai de fer, ce qui permet l'obtention de **fonte** à partir du minerai de fer. Le charbon de bois est remplacé par du charbon de terre. Cette fonte est ensuite affinée par chauffage ce qui permet de produire de l'acier et des dérivés ferreux.

La température de fusion (environ 1 200°) est nettement inférieure à celle du fer pur, mais permet d'obtenir de la fonte liquide au bas du fourneau, (et non plus la loupe de fer pâteux à extraire du bas-fourneau pour l'apporter à forger).

Compte tenu de la forte présence de carbone au cours du processus, le produit obtenu est un alliage fer-carbone de type fonte (taux de carbone supérieur à 2.1 %).

Les différentes parties d'un haut fourneau :

- **La cuve**, de forme cylindrique élargie dans le 1/4 de sa base, est constituée de briques réfractaires soutenues par une armature extérieure en tôle cerclée.
- Le chargement s'effectue par le haut (minerai de fer, et charbon...).
- La récupération de la fonte s'opère par coulée au bas du four.
- Une injection d'air est effectuée au plus large du four par une tuyère, afin d'entretenir la combustion du charbon, permettant ainsi la fusion de tous les éléments.
- La coulée de laitier, qui correspond aux scories issues de la fusion des stériles du minerai, se fait après la coulée de fonte (le laitier flottant sur la fonte, ou le métal en fusion)



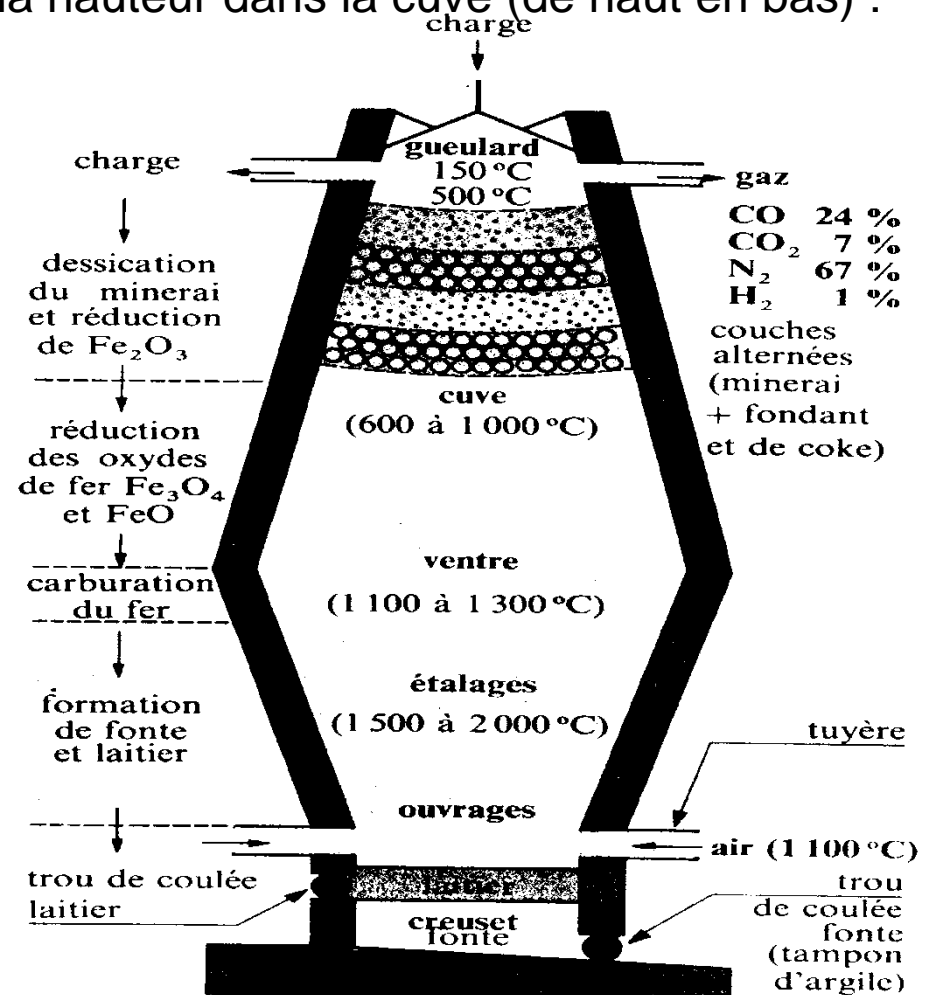
- La température est variable en fonction de la hauteur dans la cuve (de haut en bas) :
- 300 °C au niveau du gueulard, phase de dessiccation ;
- 400 °C à 800 °C, phase de réduction ;
- 900 °C à 1 200 °C, phase de carburation ;
- 1 200 °C, phase de fusion ;
- 1 600 °C, phase de liquéfaction, lieu des coulées.

Un haut fourneau accomplit cinq opérations essentielles, à savoir :

- Désoxyder le minerai de fer.
- Faire fondre les scories.
- Faire fondre le fer.
- Carburer le fer.
- Séparer le fer des scories.

Fonctionnement d'un haut fourneau

• Un **haut fourneau** désigne une grande fournaise tubulaire d'acier doublée de briques réfractaires. Des quantités précises de minerai de fer, de castine et de coke sont régulièrement versées au sommet du four par le biais d'une ouverture en forme de cloche appelée **trémie**.



• Des ouvertures ou **tuyères**, disposées autour de la base du four, permettent d'acheminer l'air chaud. Les gaz d'échappement, recueillis aux ouvertures placées au sommet du haut fourneau, sont réutilisés pour préchauffer l'air entrant dans le four avant d'être nettoyés, filtrés, puis relâchés dans l'atmosphère.

- **Fonte** : La fonte peut désigner l'action de fondre ou son résultat. (synonyme : fusion)

La fonte est l'action de fondre, en particulier pour les minerais, on parle alors de la fonte du minerai, à ne pas confondre avec le résultat de haut-fourneau, la "fonte".

- La fonderie : installation où l'on fond et purifie le minerais métallique tiré d'une [mine](#). C'est l'ensemble des installations (hauts fourneaux)

- destinées : soit à fondre le minerai afin d'obtenir du métal, soit amener un métal au stade liquide pour un emploi spécifique.

- La fonderie est un des procédés qui consiste à couler un métal ou un alliage liquide dans un moule pour reproduire, après refroidissement, une pièce donnée.

- La fonte est obtenue dans les hauts-fourneaux, c'est un [alliage](#) de fer et de [carbone](#) (2 à 6 %), en - dessous de ce pourcentage ce sont les aciers et les fers industriels.

• **Scories** - Métallurgie : Les scories sont les déchets de l'élaboration du métal, résidus de l'affinage des métaux ou de la fusion des minerais.
Synonymes : mâchefer, laitier...

- Géologie : Lors d'une éruption le magma volcanique arrive en surface, on distingue:

* Des matières fluides plus ou moins liquides : les laves.

* Des produits solides : (les pyroclastites) les lapilli et les scories volcaniques.

• **Laitier** : Terme de fonderie, sorte de verre opaque (des silicates) qui se forme dans le travail métallurgique de plusieurs métaux, le laitier correspond à la gangue du minerai. En sidérurgie, le laitier est un sous-produit de la métallurgie. C'est essentiellement un sous-produit de haut-fourneau, dans un bas-fourneau il est mélangé avec des restes de minerais, de charbon et de cendres : on le nomme aussi scorie.

• **Loupe ou massiot** : Dans un bas fourneau, solide spongieux, composé de métal et de scorie qui s'accumule en partie basse.

• **Grillage** : Action de griller. Terme de métallurgie, signifiant : chauffer au rouge des minerais métalliques au contact de l'air, de façon à les oxyder (présence d'oxygène), soit pour les rendre plus friable, soit pour dégager, par volatilisation, des matières étrangères. Préparation du minerai afin de faciliter son travail en bas-fourneau essentiellement, mais aussi pour certains types de minerais de hauts-fourneaux.
Synonyme : calcination.

• **Four à griller** : Foyer où se produit l'oxydation du minerai, le grillage.

PROCESSUS DE FONCTIONNEMENT

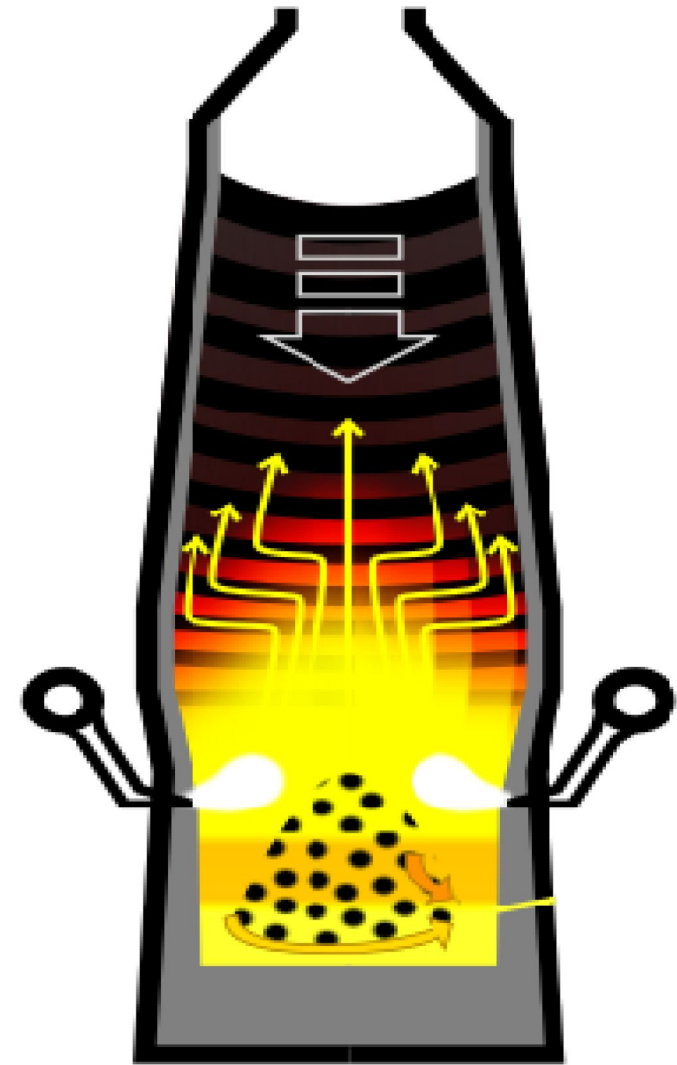
L'appareil d'un haut fourneau est un réacteur chimique, dont le fonctionnement à contre-courant (les gaz montent alors que la matière solide descend) lui assure un excellent rendement thermique. Son principe consiste essentiellement à créer du monoxyde de carbone, dont l'affinité pour l'oxygène du minerai est plus forte que l'affinité entre oxygène et fer, pour désoxyder le minerai. De nombreux échanges thermiques et chimiques, essentiellement entre gaz et solides dans la cuve, auxquels s'ajoutent des liquides dans les étalages et le creuset, interviennent pour réduire et carburer le fer.

Les nombreuses réactions chimiques combinées aux changements d'état des matières compliquent notablement la compréhension du fonctionnement idéal d'un haut fourneau. Les températures, les pressions et les mouvements de matières interdisent encore, en 2013, toute mesure au cœur de l'appareil : il est extrêmement difficile de comprendre et d'anticiper les instabilités thermiques ou mécaniques, dont certaines peuvent avoir des conséquences catastrophiques.

Ce n'est, par exemple, que dans les années 1970, grâce à des trempes de hauts fourneaux complets réalisées au Japon, qu'on a découvert la forme en cloche des isothermes, invalidé la théorie de l'« homme mort » (un tas conique de coke et de fer solidifié reposant sur la sole du creuset), constaté l'ampleur de certaines instabilités, prouvé l'importance d'une alimentation du coke et du minerai en strates distinctes, ...

Une condition nécessaire au bon fonctionnement est de garantir une bonne perméabilité des matières. Le coke y joue un rôle essentiel car il conserve ses propriétés mécaniques jusqu'à 1 500 °C alors que le minerai fritte dès 900 °C. Les isothermes, en forme de cloche, traversent les strates de matières en créant des persiennes au niveau des couches de coke, qui concentrent les gaz au centre de la cuve avant de les diffuser dans la charge. Les morceaux de coke qui n'ont pas été brûlés remplissent la partie basse de l'appareil, à l'exception des cavités qui se forment en face de chaque tuyère. Ils portent donc le poids des matières empilées au-dessus d'eux, en laissant passer les liquides et les gaz.

Le fonctionnement en continu, avec un écoulement des matières de type piston, impose de devoir évacuer tous les éléments y entrant, sous peine d'engorgement. Ceci est vrai pour le laitier, mais aussi pour certains éléments, comme le zinc ou les métaux alcalins.



PRODUCTION DES GAZ RÉDUCTEURS

Pour réduire le minerai de fer, il faut d'abord fabriquer les gaz réducteurs nécessaires. Ceci se produit dans la partie inférieure du haut fourneau, par la combustion du carbone contenu dans le coke, avec l'oxygène du vent :



Cette réaction étant très exothermique, c'est-à-dire qu'elle libère de la chaleur, la température au niveau des tuyères d'injection du vent chaud s'élève à 1 800 à 2 000 °C, voire 2 250 °C si le vent est enrichi en oxygène. Toutefois, une réaction endothermique suit immédiatement, qui va abaisser la température entre 1 600 et 1 800 °C :



Cette dernière réaction n'est pas totale, il s'agit de l'équilibre de Boudouard. Celui-ci assure la régénération du CO consommé par la réduction dans tout le bas de l'appareil:



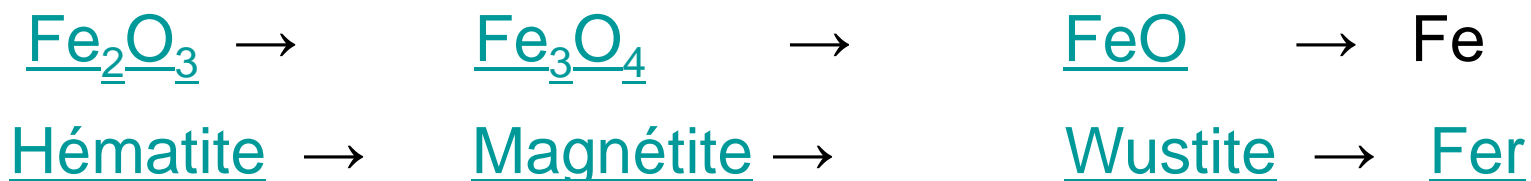
Tant que le dioxyde de carbone CO_2 se maintient dans le domaine de températures supérieures à $1000\text{ }^\circ\text{C}$, il est constamment régénéré par la réaction de Boudouard en monoxyde de carbone CO , qui reste ainsi à la disposition du processus de réduction.

Un autre gaz réducteur, le dihydrogène H_2 , est simultanément produit par la décomposition thermique de la vapeur d'eau, naturellement ou artificiellement présente dans le vent. Quoique d'importance secondaire, ce gaz est particulièrement efficace vers $900\text{ }^\circ\text{C}$ et au-delà: un contenu de seulement 10 % en hydrogène dans le gaz de réaction triple la vitesse de réduction. Cette production est, à l'instar de celle du monoxyde de carbone, très endothermique :



RÉDUCTION DES OXYDES DE FER

Les oxydes de fer se réduisent suivant la séquence suivante :



Chaque transition d'un oxyde au suivant est due à plusieurs réactions simultanées de réduction :

- **La réduction indirecte**, par le monoxyde de carbone CO. Cette réaction ôte environ 65% de l'oxygène combiné avec le fer;
- **La réduction directe**, par le carbone du coke. En participant pour moitié à la transformation de la wustite FeO en fer, cette réaction ôte 30% de l'oxygène. Cependant, ce mode de réduction de la wustite étant très endothermique alors que celle par le CO est légèrement exothermique, il est essentiel de la limiter au maximum;
- La réduction par le dihydrogène H₂. Cette réaction ne participe que pour 5% à la réduction mais l'hydrogène a d'autres rôles, en particulier de favoriser les deux premières réactions.

Principales réactions de réduction

1// Températures

Réduction indirecte

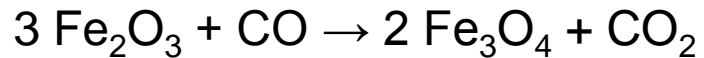
Réduction directe

Réduction par l'hydrogène

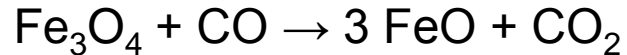
$$100\text{ °C} < T < 500\text{ °C}$$

Dessiccation

II. Réduction indirecte

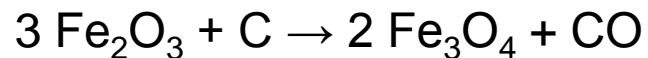


$$500\text{ °C} < T < 600\text{ °C}$$

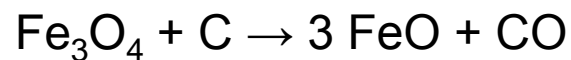


$$600\text{ °C} < T < 900\text{ °C}$$

Réduction directe

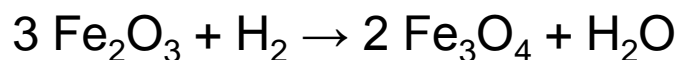


$$500\text{ °C} < T < 600\text{ °C}$$

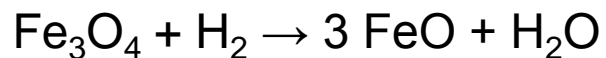


$$600\text{ °C} < T < 900\text{ °C}$$

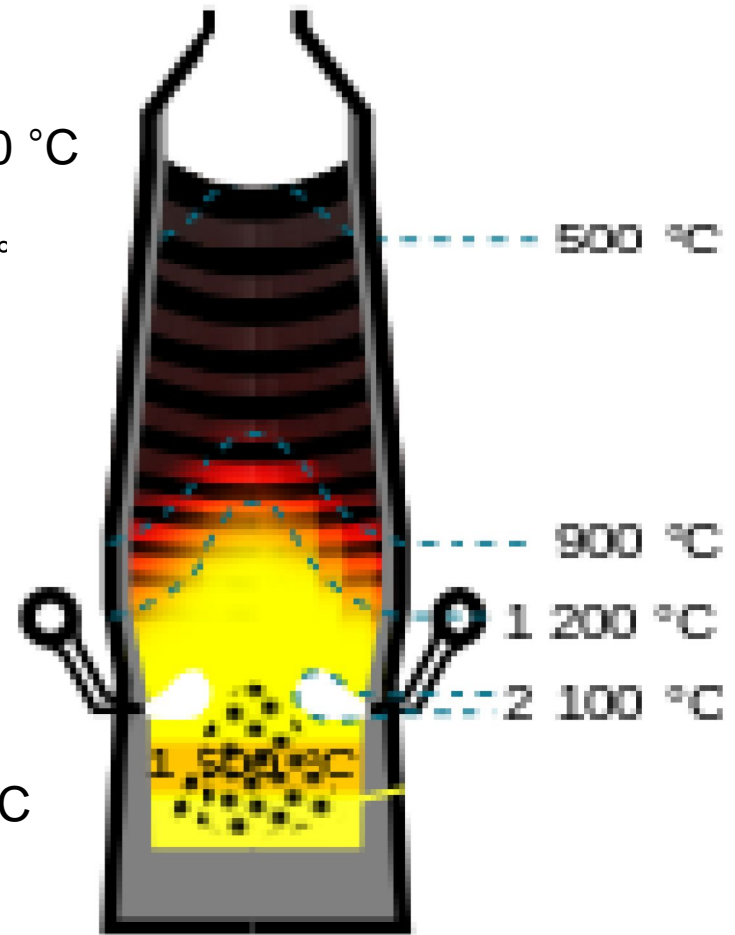
Réduction par l'hydrogène



$$500\text{ °C} < T < 600\text{ °C}$$



$$600\text{ °C} < T < 900\text{ °C}$$

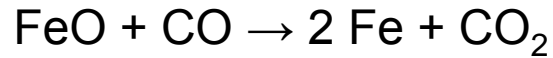


3// Températures

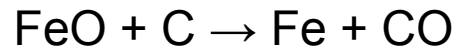
$$900\text{ °C} < T < 1\ 100\text{ °C}$$

$$1\ 100\text{ °C} < T < 1\ 150\text{ °C}$$

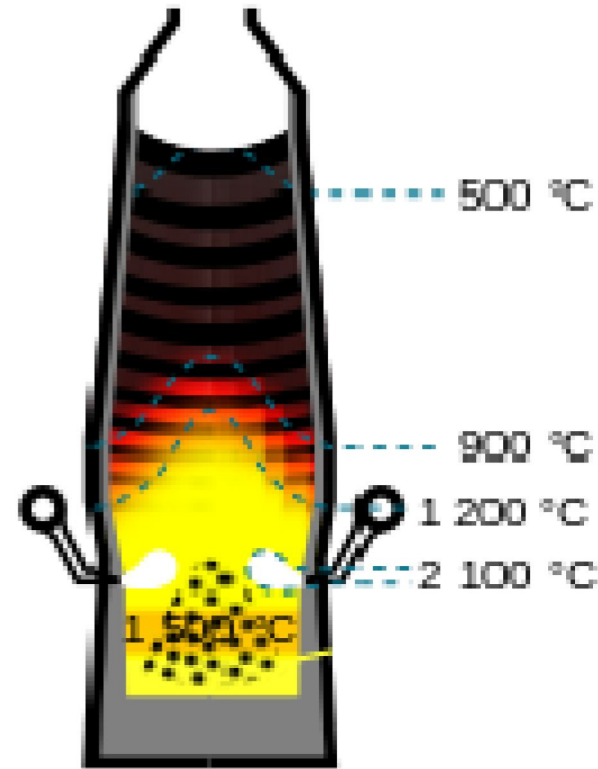
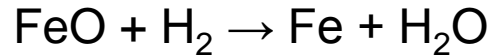
Réduction indirecte



Réduction directe



Réduction par l'hydrogène



4// Températures

Réduction indirecte

Réduction directe

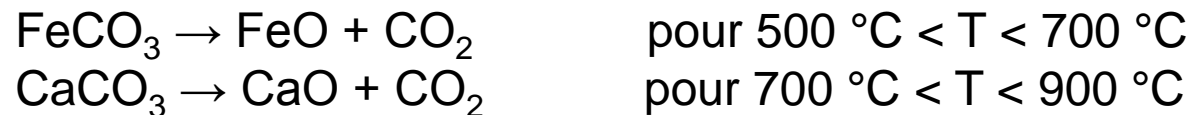
Réduction par l'hydrogène

$$1\ 200\text{ °C} < T < 1\ 600\text{ °C}$$

Carburation et fusion

Autres réactions chimiques

La gangue et les impuretés du minerai subissent également plusieurs réactions chimiques au cours de leur descente vers le creuset ; toutes sont endothermiques. Les réactions de décarbonatation de la sidérite (FeCO_3) et de la castine (CaCO_3) interviennent avant les réactions de réduction du fer:



Un haut fourneau ne réduit jusqu'au métal qu'environ la moitié des oxydes de manganèse MnO_2 et MnO introduits dans le haut fourneau avec les minerais de fer. Alors que la réduction du MnO_2 est rapidement faite par le CO, la réduction du MnO est directe:



De même, la silice (SiO_2) est partiellement réduite par une réduction directe:



Principaux phénomènes physiques et chimiques

Températures

Phénomènes

Minerai

Coke

100 °C < T < 260 °C

Dessiccation

Dessiccation

500 °C < T < 900 °C

Réduction ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$)

900 °C < T < 1 200 °C

Réduction ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$)
Carburation et frittage

Régénération du CO

1 200 °C < T < 1 600 °C

Fusion

Combustion

T ≈ 2 100 °C

Cavité face à chaque tuyère

Cavité face à chaque tuyère

1 600 °C

Carburation et désulfuration

Dissolution

Réduction directe (haut fourneau)

La **réduction directe** est la fraction de la réduction des oxydes de fer qui se produit dans un haut fourneau par la présence du coke, le reste - réduction indirecte - étant le fait du monoxyde de carbone provenant de la combustion du coke.

Il faut également noter que beaucoup d'oxydes non ferreux sont réduits par ce type de réaction dans un haut fourneau. Cette réaction est donc essentielle au fonctionnement des procédés historiques de production des métaux non ferreux par des hauts fourneaux non sidérurgiques (c'est-à-dire les hauts fourneaux dédiés à la production de ferromanganèse, de ferrosilicium, etc., qui ont disparu).

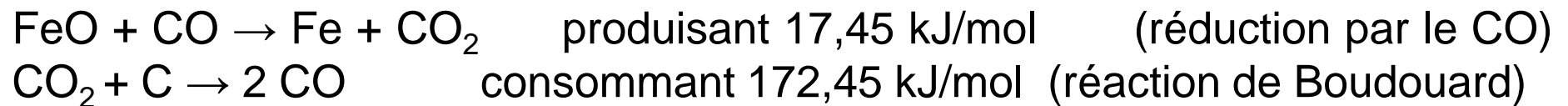
Cette appellation a donc une signification exactement contraire à la plupart des procédés sidérurgiques de réduction directe, où les oxydes de fer sont transformés en minerai de fer préréduit par des gaz.

Définition

Pour le haut fourneaux, la réduction directe correspond à la réduction des oxydes par le carbone du coke. Pratiquement, la réduction directe n'intervient de manière sensible que pour la dernière étape de réduction du fer dans un haut fourneau sidérurgique, en participant à la réduction de la wustite (FeO) en fer. Dans ce cas précis, la réaction chimique s'écrit, trivialement:



Cependant, « à l'état solide, on ne constate pratiquement pas de réaction en l'absence des gaz, même entre des poudres finement broyées de minerai de fer et de charbon. Autrement dit, il apparaît certain que la réaction se fait par les gaz ». Ce qui signifie que la réduction directe correspond très probablement à l'enchaînement des réactions suivantes:



Rôles

En participant pour environ la moitié à la transformation de la wustite FeO en fer, cette réaction ôte 30% de l'oxygène total apporté essentiellement sous la forme d'oxyde de fer Fe₂O₃. Ce mode de réduction de la wustite est très endothermique alors la réduction des oxydes de fer par le CO est légèrement exothermique (+155,15 kJ/mol contre -17,45 kJ/mol), il est essentiel de la limiter au maximum.

Cette réaction concerne cependant tous les oxydes de fer présents dans un haut fourneau, mais aussi les oxydes de manganèse(II) (Mno), la silice (SiO₂), de chrome de vanadium et de titane, qui sont réduits partiellement dans les hauts fourneaux sidérurgiques. Ces réactions chimiques s'écrivent alors:

$\text{MnO} + \text{C} \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}$ consommant 282,4 kJ/mol à 1 400 °C
(démarré au-delà de 1 000 °C et concerne la moitié du manganèse présent dans la charge)

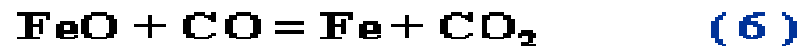
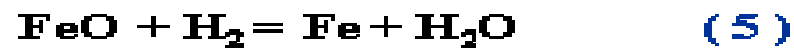
$\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Si} + 2 \text{CO}$
consommant 655,5 kJ/mol (démarré au-delà de 1 500 °C)

Le chrome et le vanadium se comportent comme le manganèse, le titane comme le silicium. Quant aux autres oxydes de fer, leur réduction directe est d'importance négligeable. Celle-ci s'écrit:

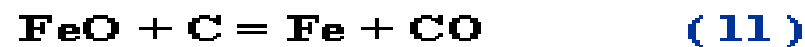
$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$ consommant 118,821 kJ/mol
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} \rightarrow 3 \text{FeO} + \text{CO}$ consommant 209,256 kJ/mol

Réaction chimique

Quel que soit le procédé utilisé, la réduction du minerai de fer par voie directe passe par les mêmes réactions chimiques.



(réaction de Boudouard)



Direct Reduced Iron
(DRI)

DOMAINE D'UTILISATION

MÉTAUX FERREUX ET NON FERREUX

En raison de son **altérabilité et sa faible résistance mécanique**, le **fer** n'est plus utilisé industriellement. Les métaux les plus utilisés dans la construction sont la **fonte et l'acier** puisqu'ils présentent les **avantages** suivants :

- Haute résistance, plasticité, conductibilité thermique élevée, assemblage par soudage.
- En revanche, ces matériaux présentent aussi des **inconconvénients** à savoir : **corrosion en présence d'eau** et **déformation sensible avec l'augmentation de la température**.

PROPRIÉTÉS DES MÉTAUX :

1. Physiques :

sont caractérisés par : la **couleur**, la **masse spécifique**, le **point de fusion**, la **conductibilité** et le coefficient **thermique de dilatation**.

- La **densité** de la majorité des métaux dépasse **7000 kg/m³**, celle des métaux **légers** (Al, Mg) est inférieure à **3000 kg/m³**. Plus la **densité** du métal est **petite** et plus les éléments de **construction** qui en découlent sont **légers** et **efficaces**. Cela explique le fait que les **alliages d'aluminium** sont de **plus en plus utilisés dans la construction**,

- Il est important de connaître le **point de fusion** des métaux pour pouvoir les traiter à **chaud** afin d'obtenir des **éléments coulés**,
- La **dilatation** produite par l'échauffement est caractérisé par le **coefficient de dilatation linéaire ou volumique**. Ces coefficients sont pris en compte lors de toute étude de **construction métallique** puisque des désordres peuvent survenir à la suite d'une **variation de température**.

2. Mécaniques :

Sont caractérisés par: La **résistance**, la **dureté**, la **résilience**, la **fatigue** et le **fluage**.

- La **résistance** mécanique est la capacité d'un métal de **résister** aux **efforts extérieurs**. Suivant la nature de ces efforts on distingue : les résistances à la **traction**, à la **compression**, à la **flexion**, et à la **torsion** qui sont caractérisées par les charges **limites** par lesquelles le **métal se rompt**,
- La **dureté** d'un métal détermine son pouvoir de **résister à l'enfoncement** d'une bille en acier ou d'un cône,
- La **résilience** est caractérisée par la **quantité** de travail nécessaire à la **rupture** d'une éprouvette subissant des **chocs**,
- La **fatigue** est la propriété de soumettre un métal aux effets **alternés**, **répétés** et **conjugés d'efforts externes** (statique ou dynamique),

- Le **fluage** caractérise la **capacité d'un métal à se déformer** à la suite d'une **charge constante**. Il peut donc conduire à l'accroissement des flèches des éléments des constructions et à la perte de stabilité.

3. Technologiques :

sont caractérisés par la possibilité **d'usinage** des métaux, ce qui est conditionné par leur plasticité.

1. La fonte

1.1. Processus d'élaboration :

Ce métal est obtenu à partir de **matières premières** naturelles qui sont les **minerai de fer**. Ces minerais sont un mélange naturel :

- D'oxydes de fer :

Magnétite Fe_3O_4 ,

Hématite Fe_2O_3 ,

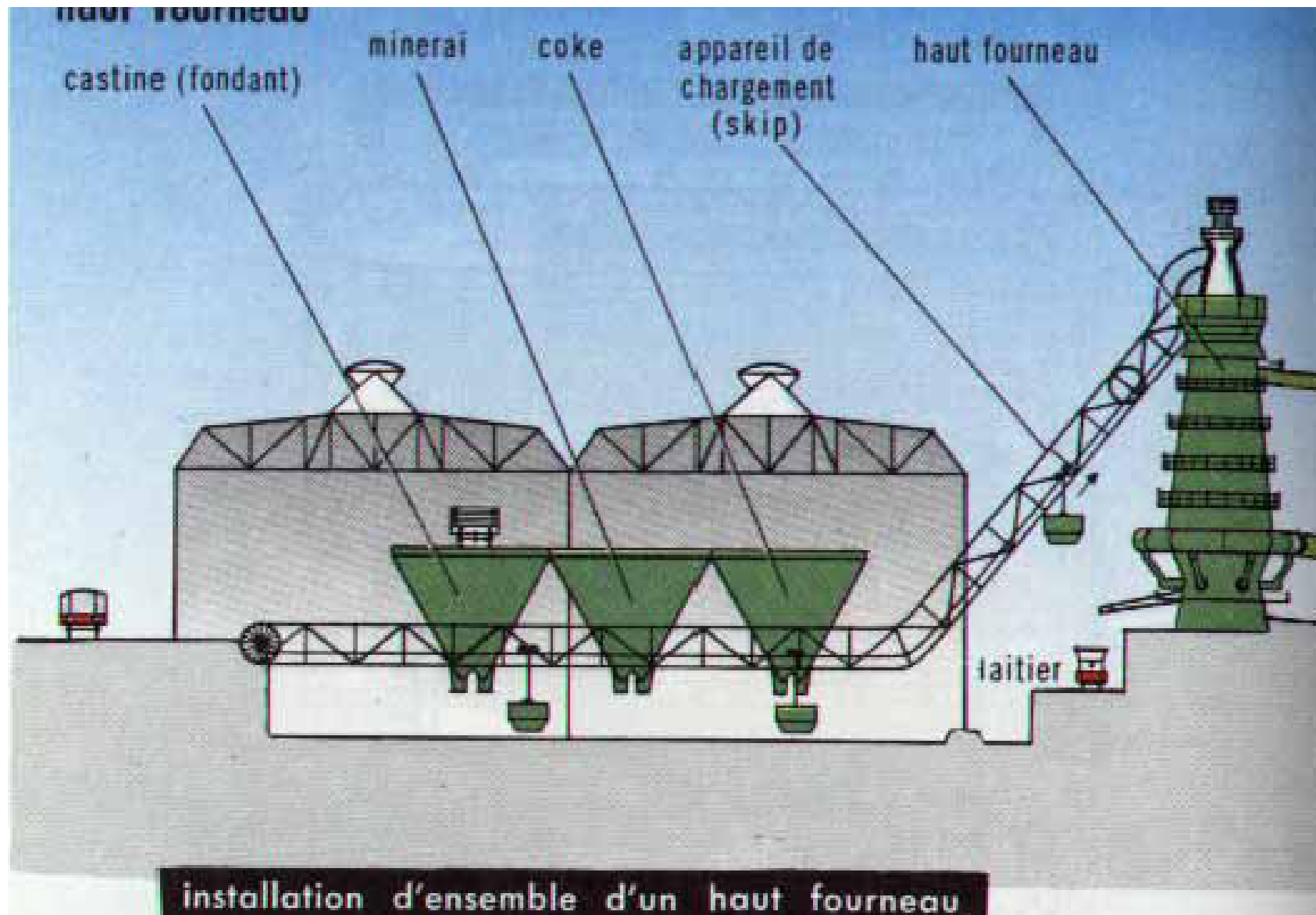
Hématite brune $2 \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$,

Sidérose FeCO_3 .

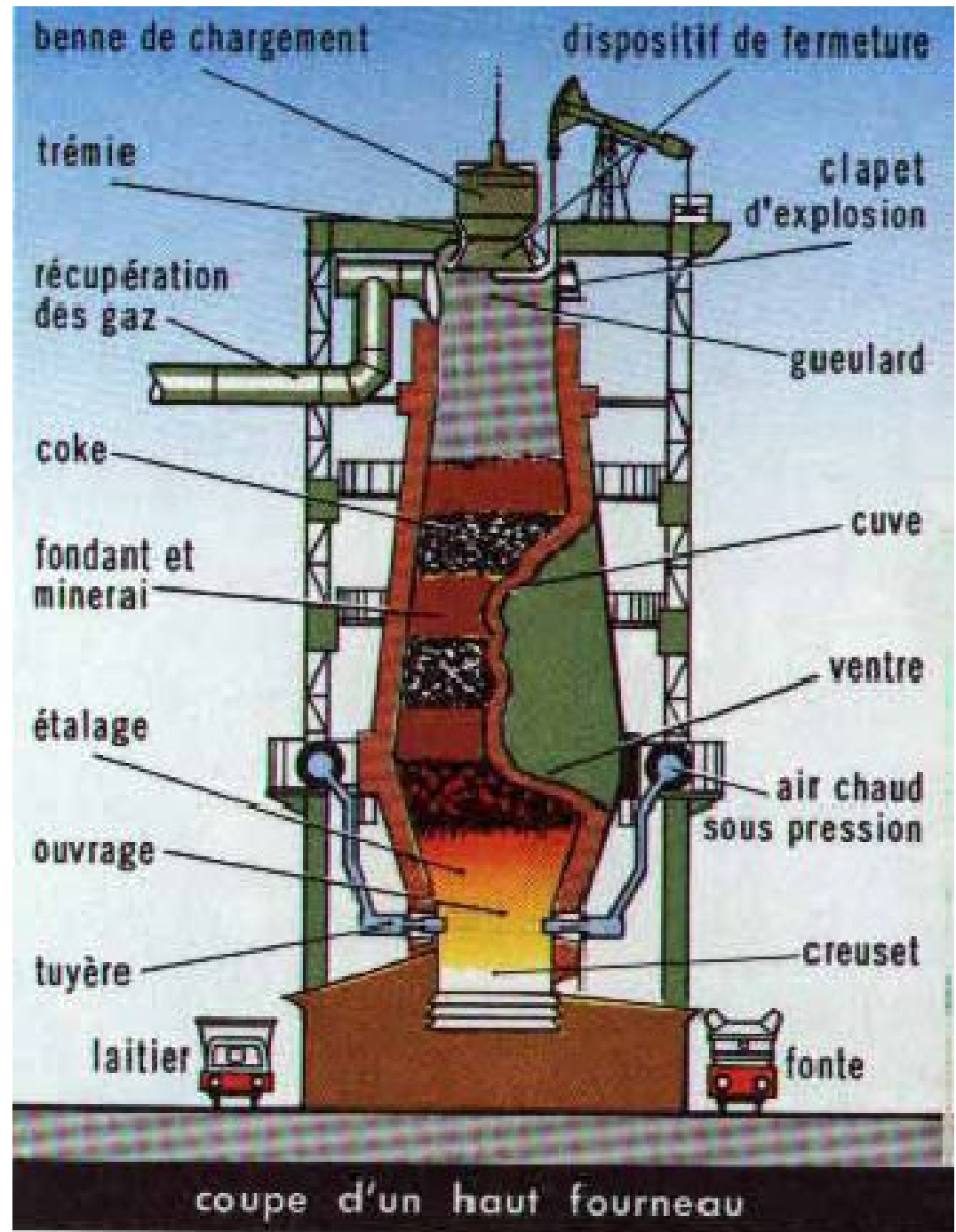
- De la gangue : partie minérale sous forme de silice, D 'alumine, de calcaire, ...etc.

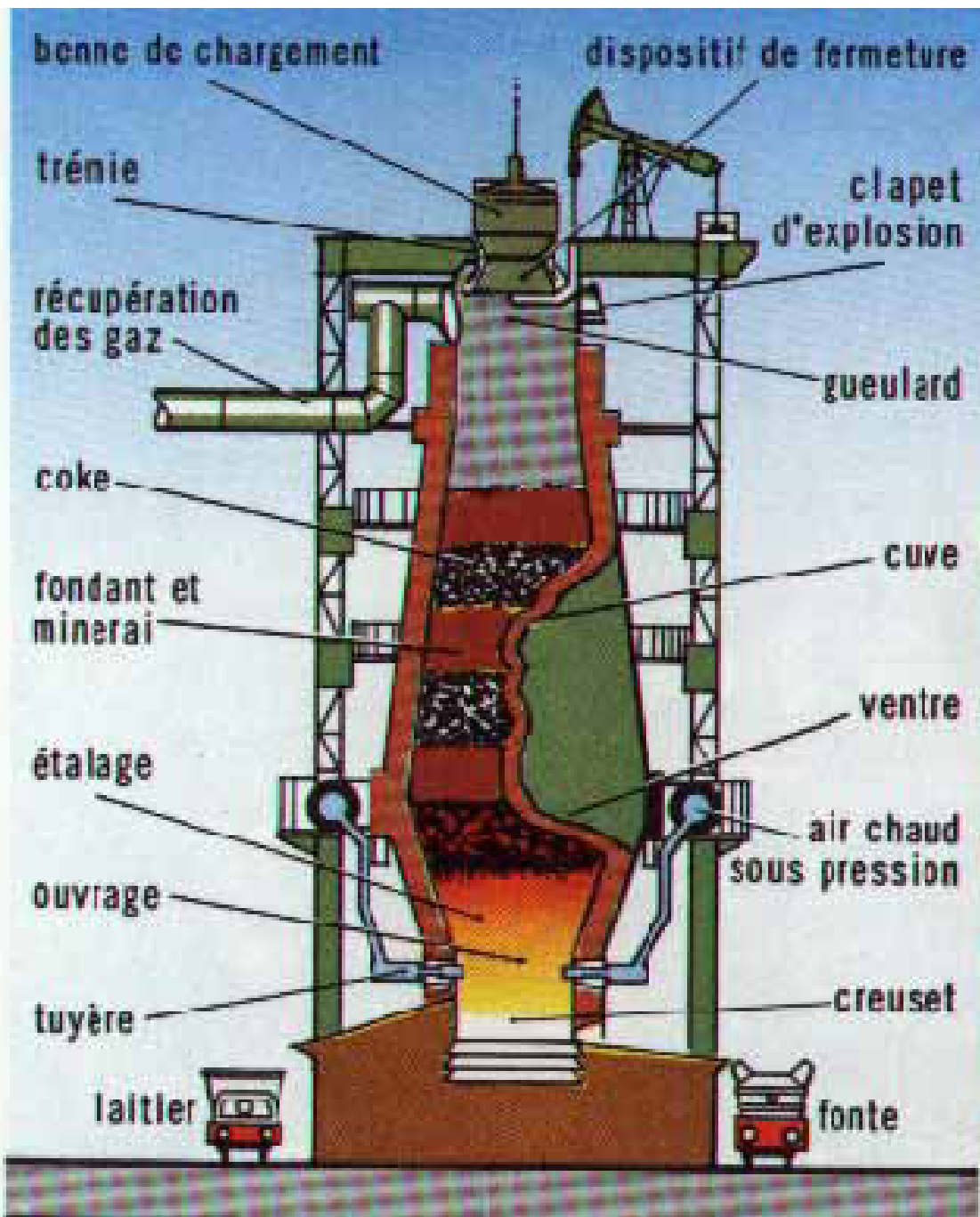


L'élaboration de la fonte se fait dans le haut-Fourneau, la charge introduite dans le gueulard se compose de minerai de fer, de coke métallurgique et d'un fondant.

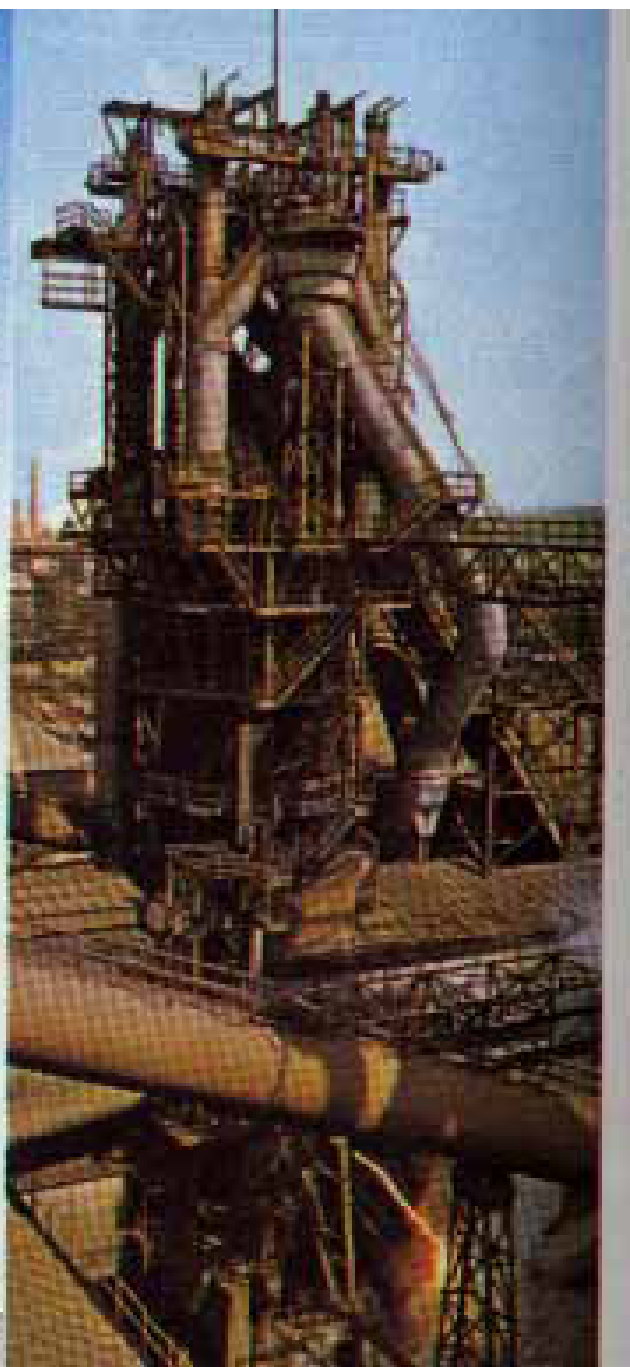


Sous l'action de leur propre poids, ils descendent peu à peu en se réchauffant jusqu'à la fusion. Le métal fondu composé de la fonte et du laitier s'écoule dans le creuset. Par suite d'une différence sensible entre les masses spécifiques de la fonte et du laitier; ce dernier s'accumule à la surface de la fonte, il est évacué à travers le trou de coulée du laitier situé plus haut que celui de la fonte.





coupe d'un haut fourneau



vue extérieure

La fonte du haut-fourneau est divisée suivant la destination en trois groupes :
Fonte d'affinage, Fonte de moulage, Alliage ferrométallique.

- Plus de 80% de la production totale est composée de la **fonte blanche** d'affinage, essentiellement employée pour la fabrication de **l'acier** (le fer est à l'état de Cémentite Fe_3C).
- La fonte de **moulage grise** est employée pour l'obtention des coulées façonnées.
- Les alliages **ferro-métalliques** et la fonte de moulage constituent près de 20%.
- Les **alliages** contiennent beaucoup de **silicium et de manganèse**.

1.2. Utilisations :

1. La **fonte grise** trouve essentiellement son emploi dans la **construction**, spécialement pour la **fabrication des pièces** travaillant à la compression (gabots, poteaux); ainsi que pour les **produits sanitaires** (tubes, radiateurs de chauffage).
2. Le **laitier de haut-fourneau** est une matière très utilisée dans l'industrie des **M.D.C. : liants, pierres** artificielles, **matériaux d'isolation thermique** (pierre ponce de laitier, laine de laitier).
3. Le **gaz du gueulard** de haut-fourneau est employé en qualité de **combustible** pour **l'usine métallurgique**.

4. Les **alliages ferro-métalliques** sont utilisés comme additions dans la production de **l'acier** pour améliorer sa qualité.

II. L'acier

II.1. Élaboration :

L'acier (% C < 1,8) est obtenu en **décarburant** la **fonte** (% C = 2÷4), et **éliminant** le plus possible le **souffre** et le **phosphore** tout en **modifiant la teneur** des autres éléments (**Si, Mn**).

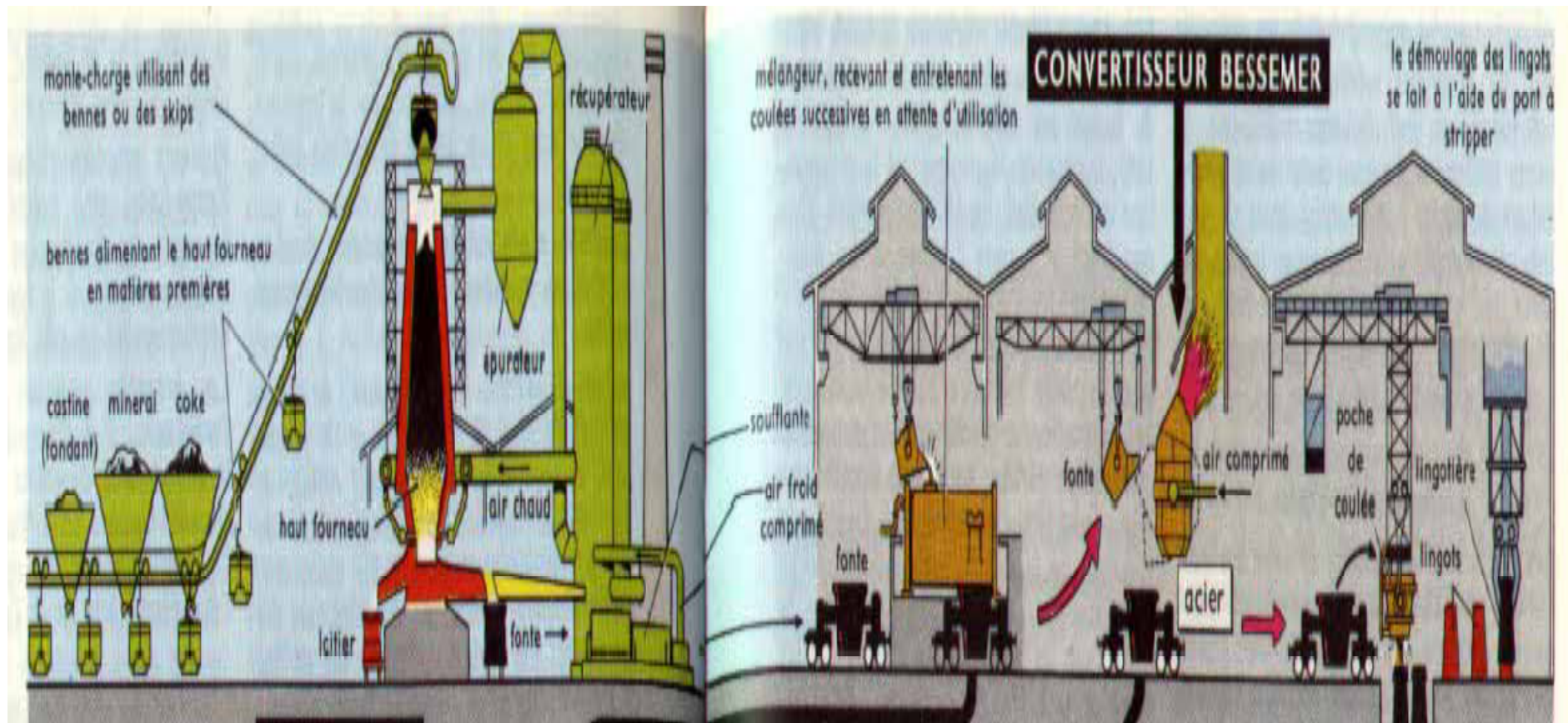
Les **procédés** pratiques d'élaboration de **l'acier** sont :

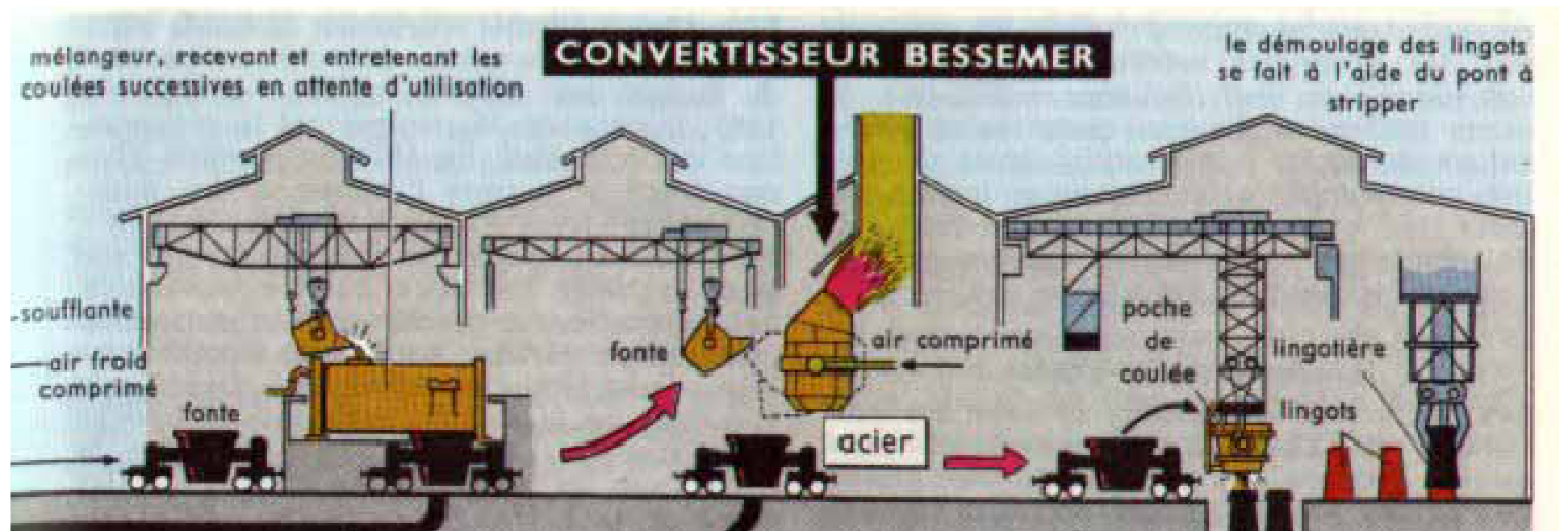
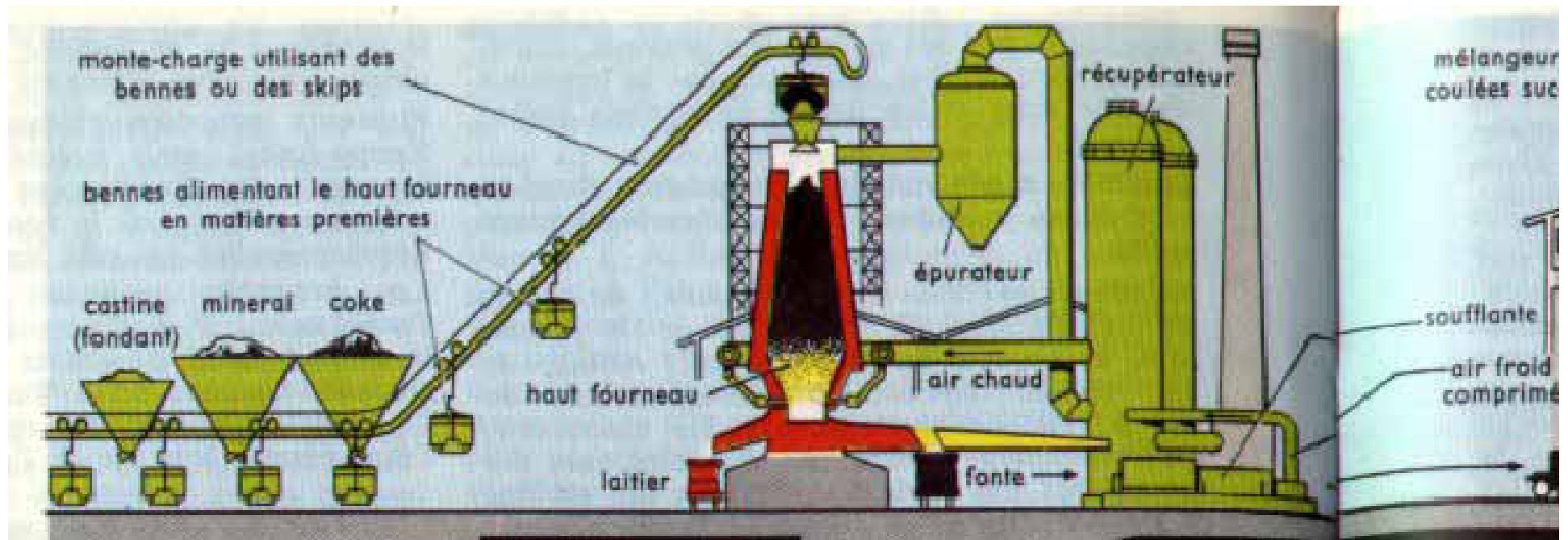
- **L'affinage liquide**, qui fournit la **quasi-totalité** de l'acier employé, le métal restant liquide à la fin de l'opération,
- **L'affinage solide**, qui donne un produit à l'état **pâteux** à la fin de l'opération.

II.1.1. Affinage liquide :

Affinage par l'air aux convertisseurs Bessmer et Thomas.

La **fonte liquide** arrivant du **mélangeur** est **versée** dans le **convertisseur**, à travers lequel on souffle un **intense courant d'air** qui **brûle les impuretés** de la fonte. Cette **combustion** dégage en même temps la **chaleur nécessaire** pour **élever la température** du bain depuis celle de la fonte en fusion (**1200 °C**) jusqu'à celle de l'acier (**1600 °C**).





- Le **convertisseur Thomas** diffère de **Bessmer** par son **revêtement réfractaire**, qui est basique (**chaux**) au lieu d'être acide comme dans le Bessmer (**silice**). Le **procédé acide ou Bessmer**, permet de traiter les fontes **non phosphoreuses** riches en silice (1,5 à 2%). Le **procédé basique ou Thomas**, permet de traiter les **fontes phosphoreuses** (1,7 à 2%) avec peu de silice (0,4 à 0,6%). La durée du traitement varie entre 15 et 30 minutes.

II.1.2. Affinage solide :

- Capables de fournir des fers à teneur en **souffre et phosphore très basse et inférieures** à tout ce que l'on peut obtenir par les procédés **d'affinage liquide**.
 - Dans ce **procédé**, le **combustible** (charbon de bois) est en **contact direct** avec la **fonte**.
 - **L'affinage est réalisée** par **oxydation** des **impuretés** nuisibles de la **fonte**, les faisant passer dans le **laitier**. Lorsque l'opération est terminée, on retire du four des loupes spongieuses de métal contenant de nombreuses scories. Ces loupes sont singlées pour éliminer le maximum de scories.
- * Classification des aciers selon leur composition :
- D'après la **composition chimique**, les aciers sont divisés en **acier au carbone** et **aciers alliés**.

Acier au carbone.

Contiennent du **carbone** en proportion **croissante**, du **magnésium** en **proportion supérieure au carbone** et des **traces de phosphore de silicium et de soufre**.

Acier alliés.

Composition variable suivant l'emploi. Les éléments alliés sont en proportion variant généralement entre 0 et 5%.

Utilisation :

L'acier est transformé après sa production, en éléments de natures variées, nous citons :

- Différents profilés généralement utilisés dans la construction métallique, la voie ferrée, les palplanches,...etc,
- Armatures pour béton armé et béton précontraint : lisse,ondulé, treillis, ...etc.

L'acier riche en carbone trouve son utilisation non seulement dans la **marine** mais aussi dans les **ouvrages de navigation** (écluses, barrages). Contrairement à la fonte, il travaille à la traction et aux chocs (engrenages, matériel de dragage, godets, ...etc).

II. LE CUIVRE

RESUME

Le cuivre est un métal très répandu dans la croûte terrestre. Les sources de cuivre sont à la fois naturelles et anthropiques. La majorité du cuivre non recyclé provient des minerais.

Le cuivre, ses composés et ses alliages sont utilisés dans de nombreux secteurs économiques : l'électricité et l'électronique, la construction, les transports, les équipements industriels, l'agriculture, la chimie, le textile, ...

La production mondiale de cuivre était, en 2012, de 16,7 millions de tonnes.

GENERALITES

DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Le cuivre est un métal de transition. C'est un oligo-élément indispensable à la vie en faible quantité, toxique en quantité plus importante (IFEN, 2007).

A la surface du globe, les minerais de cuivre se présentent généralement sous 2 formes :

- Les minerais sulfurés,
- Les minerais oxydés.

Cette différenciation définit le processus à suivre pour l'obtention du cuivre pur : **hydrométallurgie** pour les minerais oxydés, **pyrométallurgie** pour les minerais sulfurés.

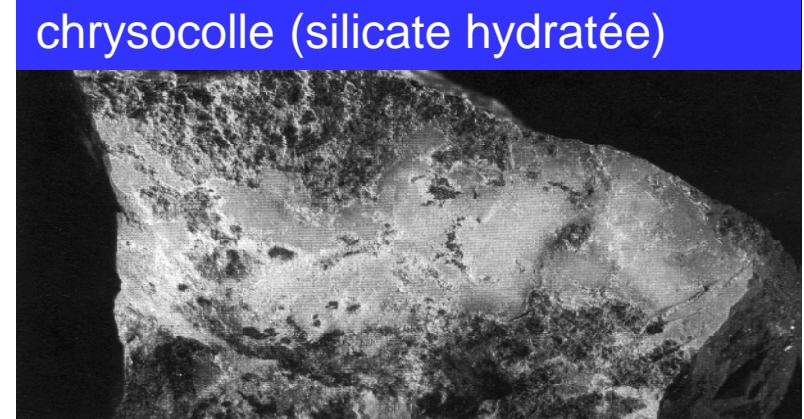
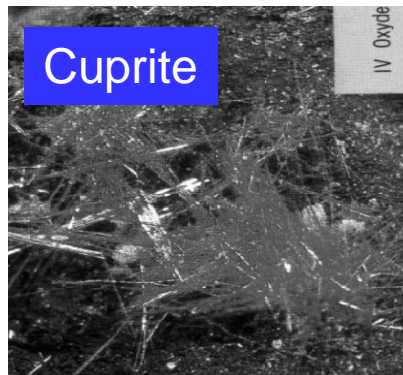
Principaux oxydes.

moins communs, exploités surtout aux E.U., Chili, Zimbabwe et Extrême-Orient. Les minerais oxydés sont des carbonates complexes ayant subi une oxydation par l'eau et l'air au cours des âges.

On rencontre les principales formes suivantes :

- Malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$,
- Azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$,
- Cuprite Cu_2O (rouge),
- Mélaconite CuO (noir),
- Dioptase $\text{CuO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Dont les teneurs sont d'environ 1 à 2 %.



Minerais sulfurés.

Les minerais sulfurés ont une origine géologique profonde et proviennent de la cristallisation à l'abri de l'air de composés sulfurés de cuivre et d'autres métaux. Ils sont souvent appelés minerais primaires. Les minerais sulfurés sont les plus répandus et représentent plus de 80 % de la production mondiale. Ces minerais sont très nombreux.

Ils sont répandus surtout aux E.U., Japon, U.R.S.S. et de façon plus limitée en Allemagne et en Espagne.

Les espèces minéralogiques les plus courantes sont :

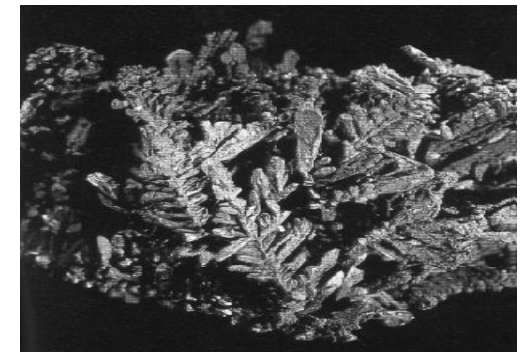
- la chalcoppyrite CuFeS_2 ,
- la chalcosine Cu_2S ,
- la covelline CuS ,
- la bornite Cu_5FeS_4 ,
- l'énargite Cu_3AsS_4 .

Ces différents minerais se trouvent assez souvent mélangés et leurs teneurs moyennes en cuivre varient généralement de 0,7 à 2%.

Le plus important, la chalcoppyrite ($\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$) titre souvent 4%.

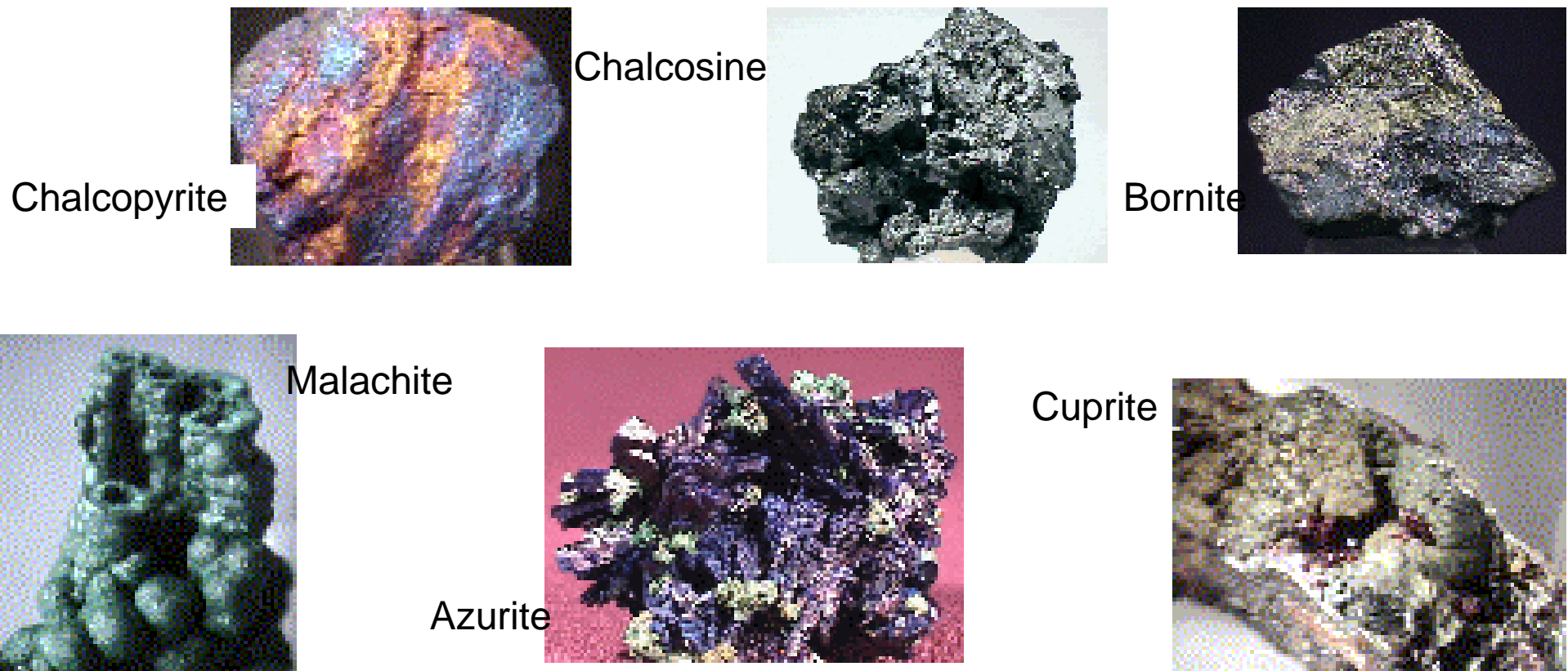


Minerai natif.
dont les principaux gisements répartis aux E.U. renferme 1% de cuivre pur.



La source de cuivre la plus importante est constituée par les **minerais soufrés primaires** qui sont des sulfures et qui conduisent à plus de 80% de la production mondiale du cuivre. Les plus courants de ces minerais sont la **chalcoppyrite**, sulfure contenant à l'état juxtaposé, ou à l'état solution solide ou même de composé $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}_2 - \text{FeS}$, la **chalcosine** Cu_2S et dans une moindre mesure la **bornite** Cu_5FeS_4 .

Lorsque ces minerais primaires ont pu réagir avec l'air et l'eau, ils se sont transformés en oxydes, en hydroxydes ou carbonates qui constituent des **minerais secondaires** tels que principalement la **malachite** $\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$, l'**azurite** $\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$ et la **cuprite** Cu_2O .



PRESENTATION DE LA SUBSTANCE

Substance chimique	Synonymes	Forme physique (*)
Cuivre (Cu)	copper	Solide orangé, cuivré métallique
sulfate de cuivre CuSO_4	copper sulfate	Solide cristallisé blanc hygroscopique. (anhydre, solide bleu de forme variable)
acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	di-acétate de cuivre	Solide cristallisé vert à bleu-vert
chlorure cuivreux CuCl	monochlorure de cuivre	Solide cristallisé blanc
chlorure cuivrique CuCl ₂	dichlorure de cuivre	Solide cristallisé jaune à vert
hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$	dihydroxyde de cuivre	Gel ou solide cristallisé bleu
oxyde cuivreux Cu ₂ O	oxyde rouge de cuivre	Poudre cristalline rouge, jaune ou brune
oxyde cuivrique CuO	bioxyde de cuivre	Poudre ou grains amorphes noir

PRINCIPE DE PRODUCTION

- La Figure 1, ci-après, présente la filière de production du cuivre.
- La production primaire de ce métal est réalisée à partir des gisements.
- La production secondaire désigne le recyclage du cuivre à partir de produits en fin de vie ou de chutes.
- La partie commune à la production primaire et secondaire est schématisée en vert.

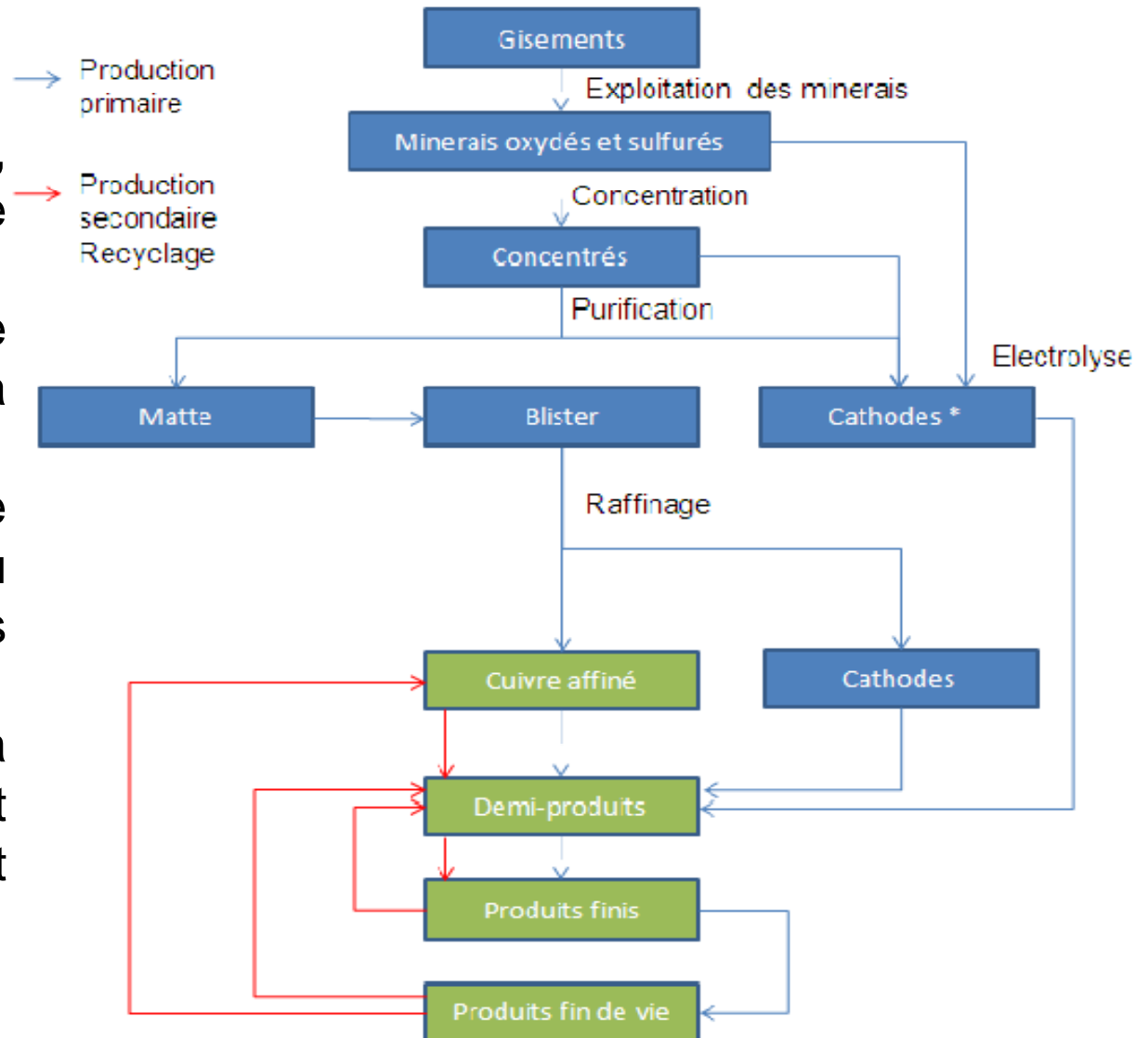


Figure. Schéma de principe de la production primaire et secondaire du cuivre , d'après Techniques de l'ingénieur (2002a) et ICSG (2013) modifiés.

PROCEDES DE PRODUCTION

Rappelons que le cuivre métal est obtenu à partir de minerai de cuivre (c'est la production dite primaire). La production de cuivre secondaire est réalisée à partir de produits recyclés.

Les principaux composés du cuivre sont préparés par des techniques diverses à partir de poudre de cuivre, de solution de cuivre ou à partir d'autres composés cuivrés.

PRODUCTION PRIMAIRE DU CUIVRE

Le cuivre se trouve à des concentrations massiques de l'ordre de 0,5 à 1 % dans le minerai. Quelques cas particuliers tels que certains minerais du Chili présentent des teneurs en cuivre supérieures, de 2 à 5 % (ICSG, 2013).

- La première étape pour la fabrication de cuivre primaire est l'enrichissement du minerai. Selon sa composition, l'élaboration des concentrés se fait par voie physique et physicochimique (dite minéralurgie) ou par voie chimique (dite hydrométallurgie).
 - La minéralurgie concerne 83 % du cuivre primaire produit en 2011. Elle consiste en une flottation, puis un traitement par fusion des concentrés dit pyrométallurgie.
 - L'hydrométallurgie s'applique uniquement aux minerais oxydés qui représentent 17 % du cuivre primaire produit en 2011.

- La deuxième étape est la mise en oeuvre du cuivre pour un usage industriel : la fabrication des profilés et des laminés. En effet, le cuivre ainsi concentré ne convient pas pour la majorité des usages. Il doit être mis en forme pour les opérations de traitements ultérieurs (Techniques de l'ingénieur, 2002a).

* Ces deux étapes sont présentées plus en détails dans les paragraphes suivants.

La mine n'extrait qu'un mélange de minéraux à faible teneur en cuivre, qu'il faudra concentrer avant d'envisager le transport hors de la zone du complexe minier.

EXTRACTION ET CONCENTRATION DES MINERAIS.

L'exploitation des gisements se fait essentiellement dans des **mines à ciel ouvert** où les couches proches de la surface contiennent surtout des **minerais oxygénés** et les couches profondes des **minerais soufrés**. Ces minerais sont mélangés à des **stériles** de sorte que la teneur en cuivre de la roche dépasse rarement 2%. Une mine n'est plus considérée comme intéressante si cette teneur est inférieure à 0,5%. Dans tous les cas on doit procéder à une **concentration** et le premier objectif est de débarrasser les minerais de la gangue par des méthodes mécaniques, physiques et chimiques.



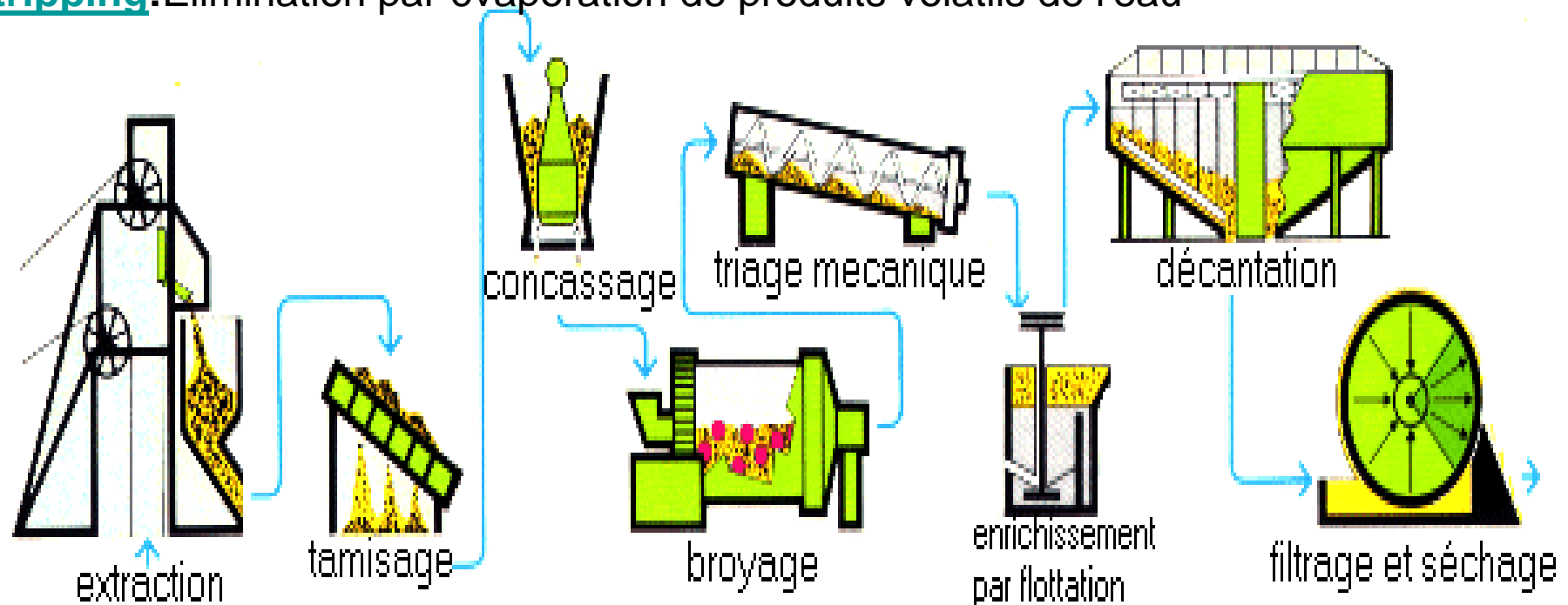
La mine El Chino au [Nouveau-Mexique](#).



Kennecott open pit Utah-USA

Les méthodes mécaniques sont le **tamissage**, le **concassage**, le **broyage** et le **triage** des minéraux. Les minerais sulfurés sont séparés par **flottation**. à l'aide d'agents sélectifs hydrophobes tels que l'amylxanthate de potassium et l'on obtient ainsi des concentrés ayant des teneurs en cuivre comprises entre 20 et 40%. Pour les minerais oxygénés on utilise des procédés chimiques tels que la **lixiviation** par l'acide sulfurique ou l'**extraction liquide-liquide** des ions cuivre (II) de la solution aqueuse à l'aide de solvants organiques comme le kérosène contenant des agents extractants du type hydroxyoxime ou hydroxyquinoléine suivie d'un **stripping** conduisant à une solution aqueuse riche en cations cuivre (II).

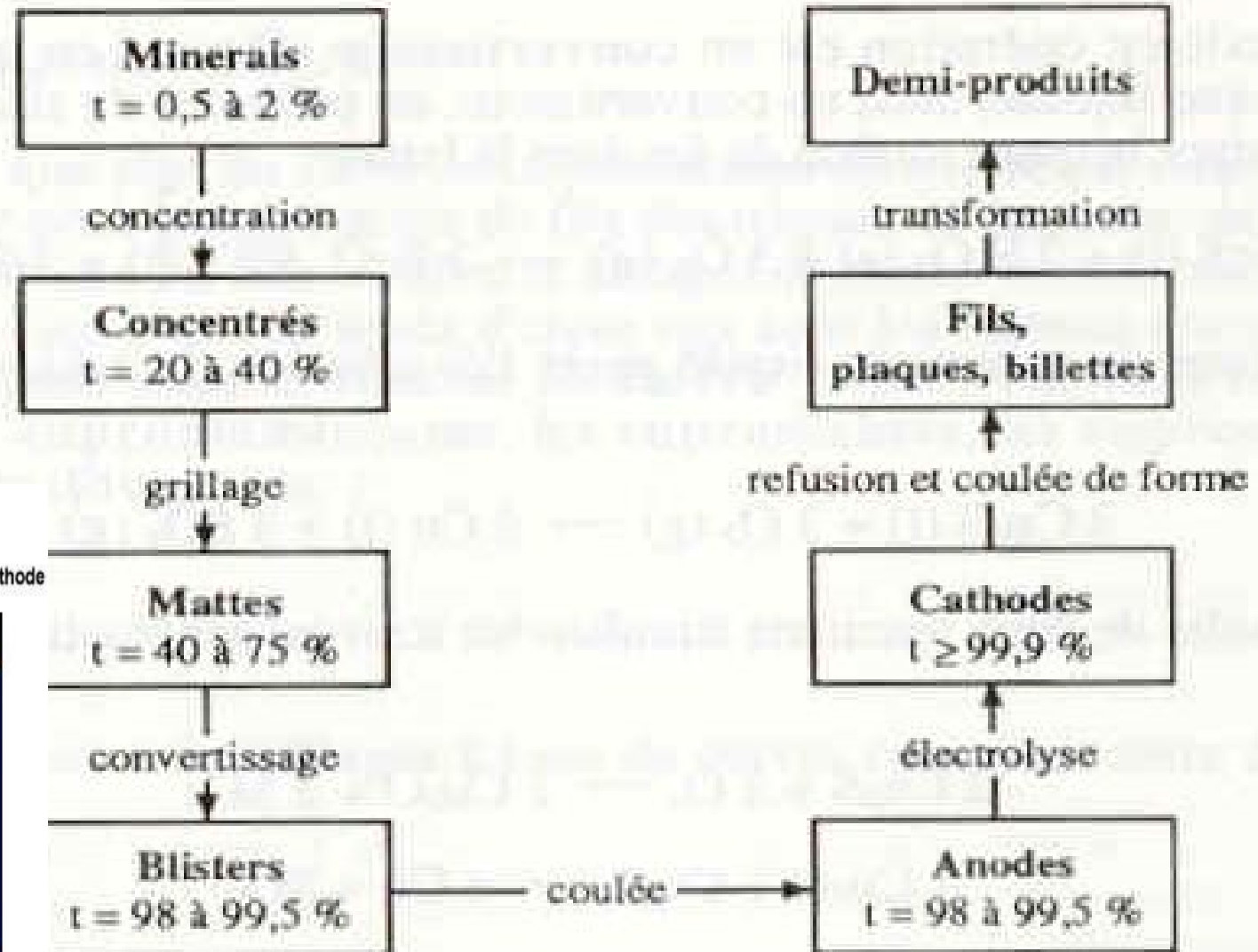
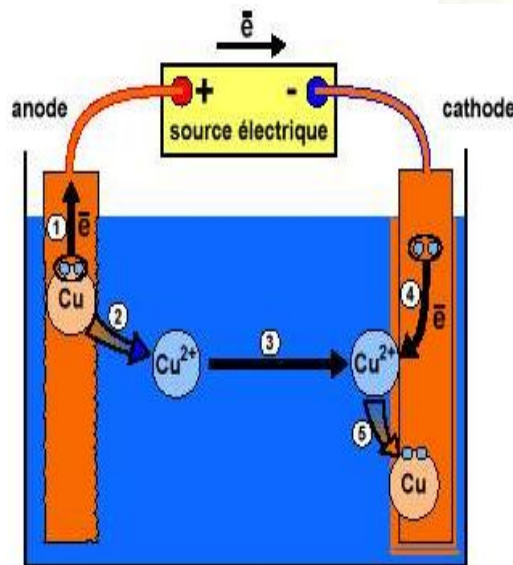
Stripping: Élimination par évaporation de produits volatils de l'eau



Le schéma suivant représente la filière d'élaboration à partir de **minerais soufrés** primaires. Les concentrés issus du traitement de ces minerais contiennent essentiellement du cuivre, du fer, du soufre et une fraction non négligeable de stériles.

blister : mot anglais faisant allusion aux cloques caractéristiques de la surface des anodes

matte : Mélange de sulfure de fer FeS et sulfure de cuivre Cu_2S



Les différents procédés d'enrichissement des minerais de **cuivre oxydés** sont présentés par la Figure ci-après en fonction de la composition des minerais de cuivre oxydés.

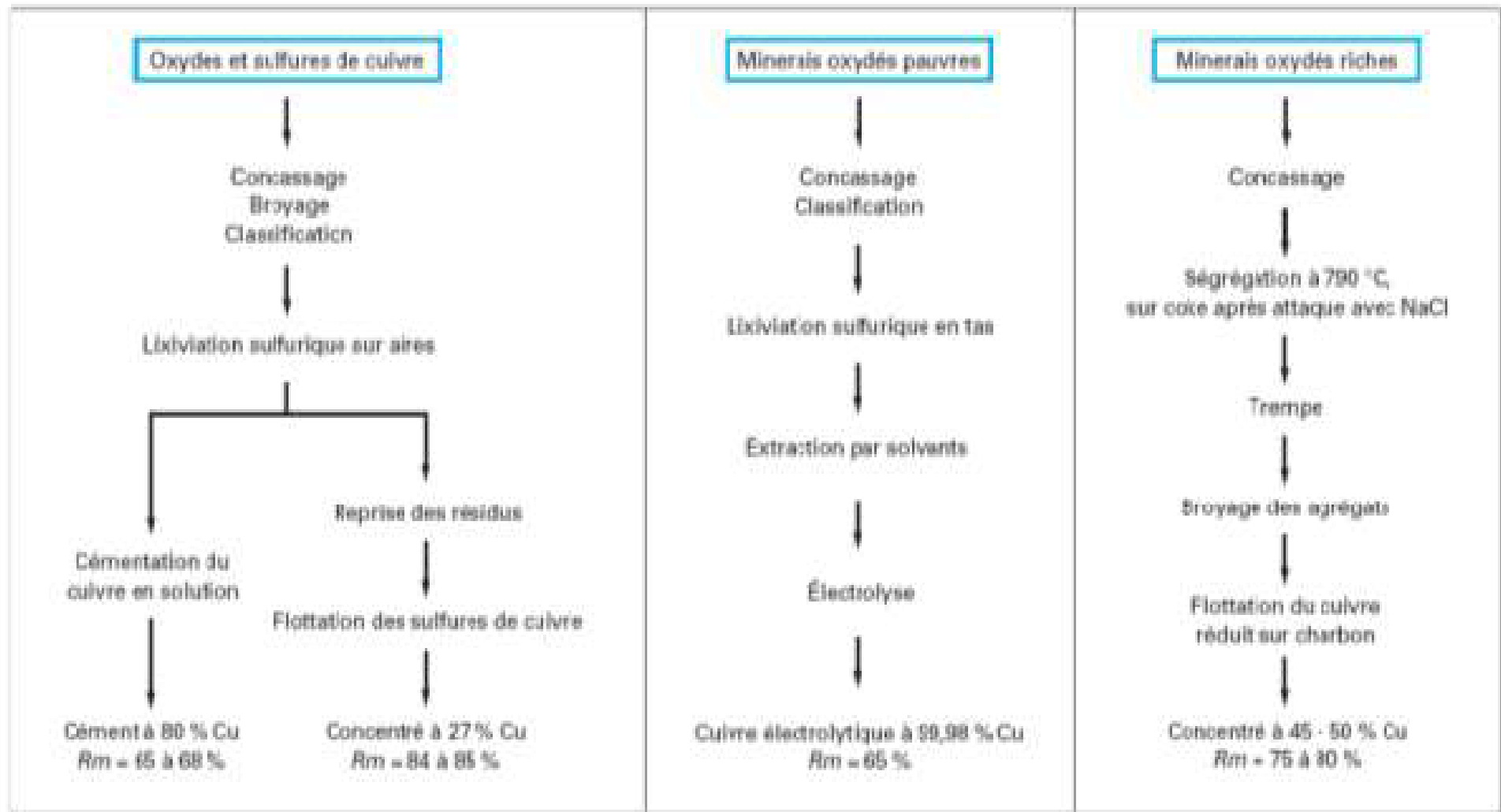
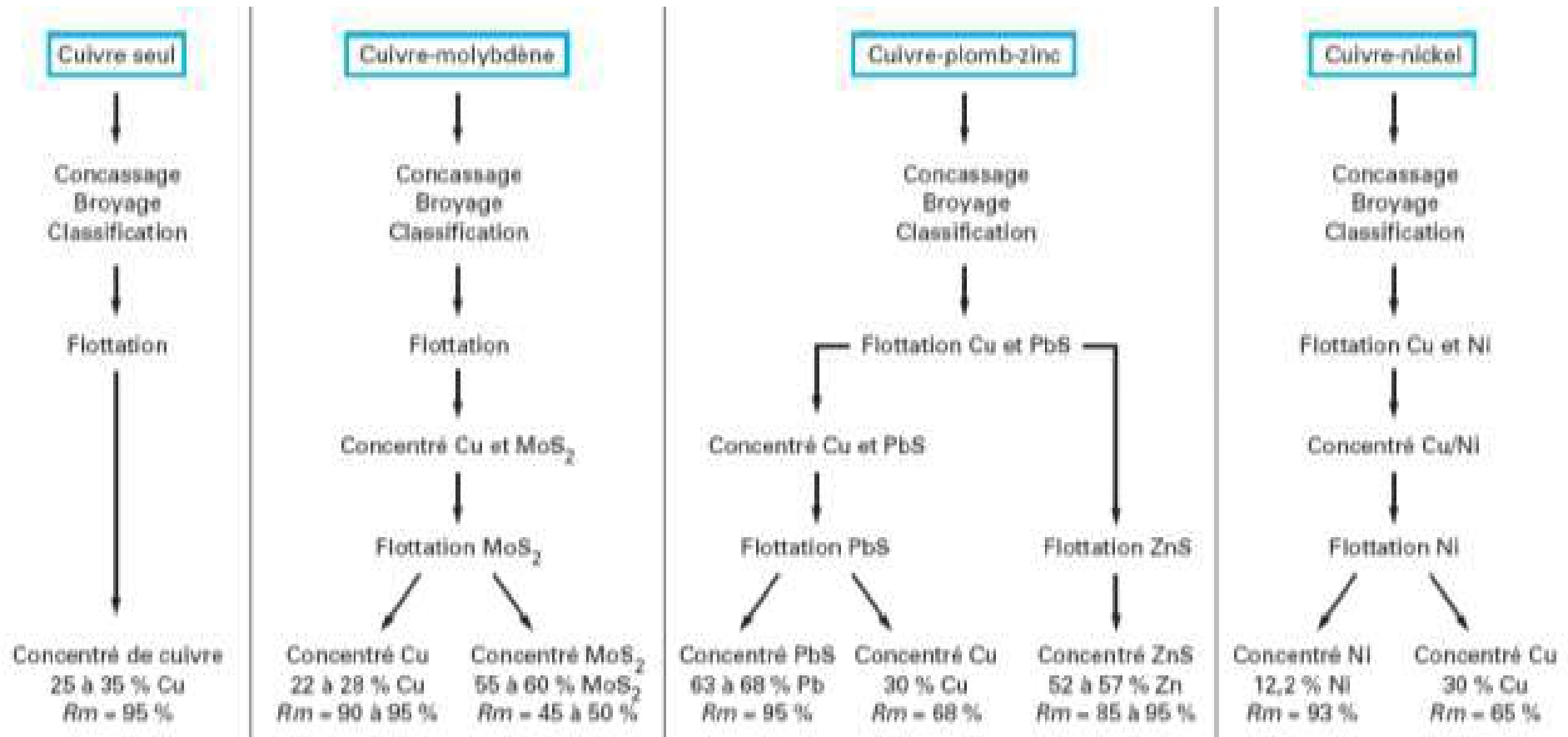


Figure. Élaboration des concentrés de cuivre par flottation à partir de minerais de cuivre oxydés, d'après les Techniques de l'ingénieur (2002a).

Les différents procédés d'enrichissement des minerais de **cuivre non oxydés** sont présentés par la Figure ci-après en fonction de la composition des minerais de cuivre.



MoS₂ : Sulfure de molybdène. Rm : Récupération en métal ou en minéral pour MoS₂

Figure. Élaboration des concentrés de cuivre par flottation à partir de minerais de cuivre non oxydés, d'après les Techniques de l'ingénieur (2002a).

Selon cette même source, lors du traitement des minerais de cuivre oxydés et sulfurés, la séparation du sulfure de cuivre permet alors le traitement par flottation.

Traitement des minerais

Une étape préliminaire de concassage et/ou de broyage est réalisée en amont du traitement par flottation. En effet, la flottation nécessite une fragmentation poussée afin que les particules cuprifères soient libérées de leur gangue minérale. Le diamètre des particules résultant de cette étape préliminaire est inférieur à 150 μm .

Flottation

La flottation est une technique d'enrichissement des minerais de cuivre qui s'applique pour des minerais de composition complexe dont la teneur en cuivre est faible. Dans un second temps, cette technique permet également l'appauvrissement des scories de fusion par la réalisation d'un concentré de cuivre réutilisable dans le four de fusion (Techniques de l'ingénieur, 2002a).

La flottation est réalisée dans des matrices différentes selon la composition du minerai.

Les principales voies de la métallurgie extractive du cuivre sont présentées dans la Figure ci-après.

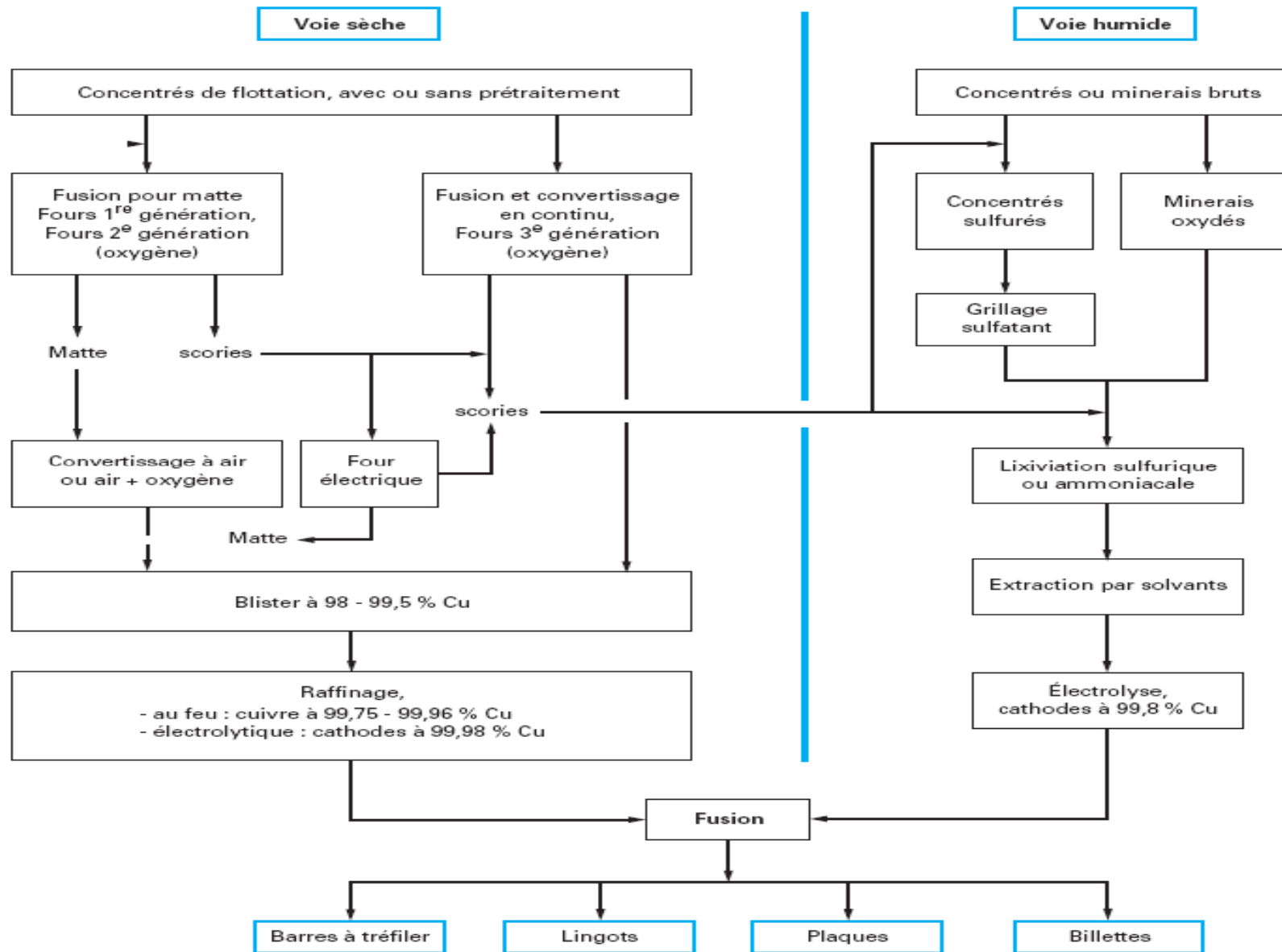


Figure. Principales voies de la métallurgie extractive du cuivre, d'après les Techniques de l'ingénieur (2002a).

B. Purification par pyrométallurgie (voie sèche) et hydrométallurgie (voie humide)

Pyrométallurgie

- Elle est destinée aux minerais sulfurés et concerne, en 2011, 83 % de la production. Elle est approvisionnée par des concentrés (représentant 85 % du cuivre traité), et du recyclage de déchets, d'après Vignes (2013).
- Les concentrés de cuivre sont traités à haute température. Par gravité et par grillage les composés plus légers sont séparés des sels de cuivre plus lourds. On obtient ainsi des mattes fortement chargées en soufre, contenant 40 à 60 % de cuivre (CICLA, 2010a).
- Le cuivre et les autres constituants de la matte sont séparés dans un four rotatif aboutissant à la formation de blisters contenant 98 à 99,5 % de cuivre (CICLA, 2010a).

Parce que leur pureté est insuffisante, les blisters ne sont pas encore utilisables dans l'industrie. Ils doivent subir une étape d'affinage.

Affinage ou raffinage

L'affinage s'effectue majoritairement par électrolyse dans un bain d'acide sulfurique avec une cathode. Au cours de l'électrolyse, le cuivre migre vers la cathode. Les cathodes ainsi obtenues sont de grande pureté (OECD, 1995).

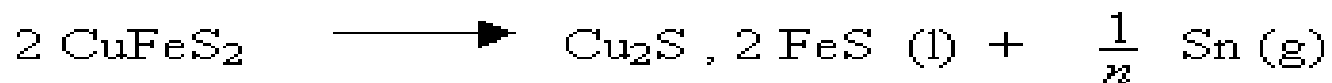
Hydrométallurgie

Elle est destinée aux minerais oxydés ou sulfurés pauvres. En 2011, 17 % de la production est traité par hydrométallurgie et ne nécessite pas de raffinage ultérieur. Elle doit cependant être réalisée dans des installations proches de l'extraction minière.

L'hydrométallurgie comporte trois opérations (le procédé est dénommé SX/EW : extraction par solvant/électro-extraction) : une dissolution, une extraction par solvant et une électrolyse, d'après Vignes (2013).

Passage du concentré au blister: Pour les solutions aqueuses concentrées, provenant des minerais oxygénés, la séparation finale se fait par **électrodéposition** ou par cémentation à l'aide de déchets d'acier. Les cathodes obtenues par électrodéposition contiennent jusqu'à 99,9% de cuivre mais sont en général plus chargées en impuretés que celles résultant de l'affinage électrolytique. Le précipité de cuivre obtenu est fortement pollué en fer et doit être affiné soit par voie thermique soit par voie électrolytique.

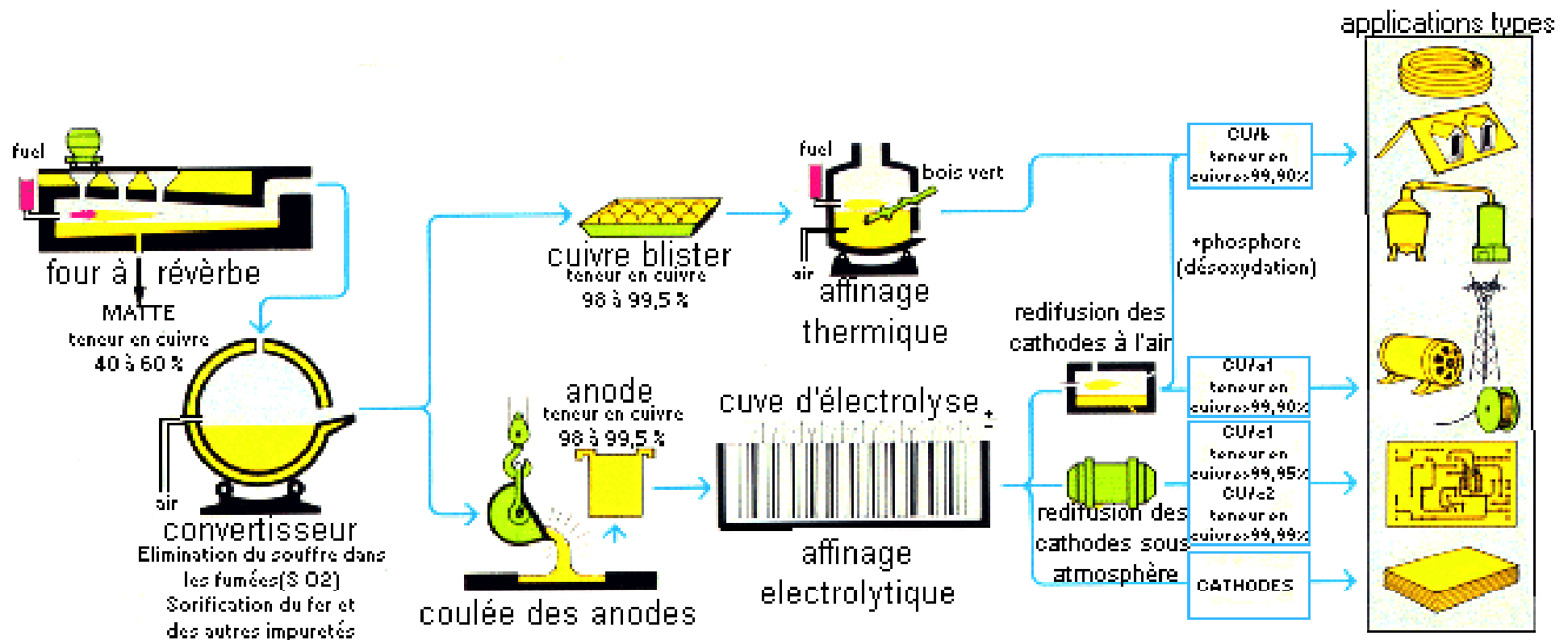
Pour obtenir le blister sous forme d'anodes contenant de 98 à 99,5% de cuivre, deux opérations métallurgiques sont nécessaires : La première est une opération de fusion en présence de silice; elle réduit la teneur en fer qui s'accumule avec les stériles dans le laitier qui surnage sur la matte. Cette dernière est un mélange de sulfure de fer et de sulfure de cuivre. La réaction de base est la suivante :



Cette opération se faisait à 1300 °C sans apport d'oxygène dans des **fours à réverbère** équipés de brûleurs au fuel et conduisait à des mattes ayant des teneurs en cuivre comprises entre 40 et 60%.

Le laitier, essentiellement constitué de silicates a la double fonction de rassembler les minéraux formant les stériles et de convertir les oxydes de cuivre en sulfure Cu_2S suivant la réaction :

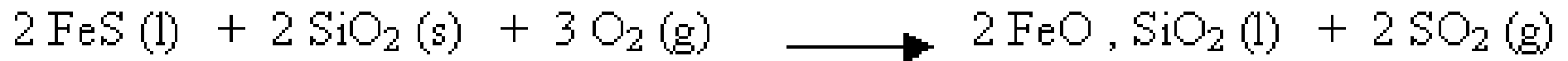




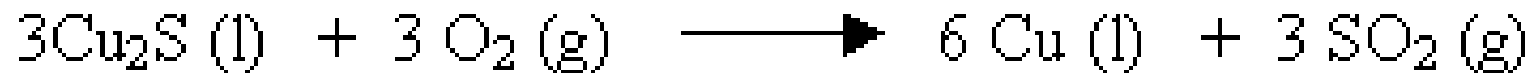
Les **nouvelles technologies** développées durant ces 40 dernières années utilisent des apports importants d'oxygène. Celui-ci permet d'oxyder de plus grandes quantités de sulfure de fer et donc de dégager plus de chaleur. Il en résulte une réduction de la consommation de fuel et une augmentation de la teneur en cuivre de la matte qui peut alors atteindre 75%. La réaction est schématisée par l'équation suivante avec x variant entre 0,5 et 0,9.



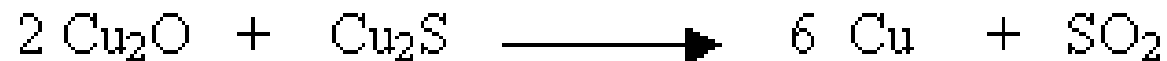
La deuxième opération est un **convertissage** effectué en oxydant fortement la matte liquide, dans un convertisseur, en présence de silice ce qui permet d'éliminer la quasi totalité du fer dans le laitier.



Le sulfure de cuivre est oxydé après l'évacuation du laitier. La réaction est :



Elle résulte de deux réactions simultanées souvent schématisées de la façon suivante :



Les réactions étant fortement exothermiques aucun apport d'énergie thermique complémentaire n'est nécessaire. Le cuivre en fusion est coulé en blisters de 140 à 500 kg. En général SO_2 est transformé en acide sulfurique et aussi occasionnellement en SO_2 liquide ou en soufre.

Affinage

On a deux procédés d'affinage des blisters: **affinage thermique** et affinage électrolytique.

Affinage thermique : Il n'est presque plus utilisé. Il consiste à refondre le blister en oxydant certaines impuretés (As, Sb, S) éliminées sous forme d'oxydes volatils. Au cours du traitement le cuivre se charge de 0,6 à 0,9 % d'oxygène que l'on élimine par perchage en introduisant dans le bain métallique soit des troncs de bois vert, soit de plus en plus des hydrocarbures gazeux ou liquides. Les produits de désoxydation sont essentiellement CO et H₂O souvent chargés en fumées.

Affinage électrolytique : Le blister est coulé sous forme d'anodes qui joueront le rôle d'anodes solubles lors de l'affinage. Les **cathodes de départ** sont de minces feuilles de cuivre pur (>99,95%). L'électrolyte est constitué de solutions de sulfate de cuivre additionnées d'acide sulfurique. Les impuretés sont recueillies car elles contiennent des éléments récupérables ultérieurement.

Le cuivre obtenu est pur mais trop poreux. D'autre part il peut contenir des inclusions d'électrolytes. Les cathodes peuvent être refondues, soit à l'air, soit sous atmosphère réductrice. Dans le premier cas une dernière désoxydation au phosphore doit être effectuée si l'on veut du cuivre exempt d'oxygène. On obtient du cuivre pur, avec une teneur supérieure à 99,9 %, appelé improprement **cuivre rouge**.

- Le cuivre Cu/al, contenant de l'oxygène, qui est caractérisé par sa haute conductibilité électrique, mais se prête mal au soudage à température supérieure à 400°C, à cause de sa sensibilité aux atmosphères réductrices (hydrogène).
- Le cuivre Cu/bl, désoxydé au phosphore, à conductibilité électrique réduite, mais particulièrement apte aux déformations et au soudage.
- Le cuivre Cu/cl, exempt d'oxygène, qui réunit les avantages des deux catégories précédentes. Il correspond à des applications particulières.

FABRICATION DES LAMINES ET DES PROFILES : 2^{ème} ETAPE

Les produits issus de l'électroextraction et du raffinage électrolytique sont des cathodes de haute pureté. Les cathodes issues de l'extraction classique sont moins pures et présentent parfois du sulfate. Ces cathodes ne conviennent pas pour la majorité des utilisations industrielles. Elles sont alors transformées en produits marchands tels que les fils, les tôles, les tubes et profilés.

Les techniques employées pour la fabrication des laminés et des profilés sont la fusion des cathodes, la coulée des produits parfois suivie d'une transformation des produits, le tréfilage et le laminage (Techniques de l'ingénieur, 2002a).

Le tréfilage est la réduction de la section d'un fil en métal par traction mécanique.

Les fils et barres conducteurs de courants électriques requièrent un cuivre électrolytique de qualité TPHC (Tough Pitch High Conductivity) qui a une concentration en oxygène de 0,015 à 0,035 %. Le cuivre pour les tubes à souder est produit par élimination d'oxygène par un ajout de cuprophosphore (90 % Cu et 10 % P). L'oxygène se retrouve alors sous la forme de P_2O_5 volatil. Les composants électroniques (nécessitant d'être soudables et conductibles) requièrent un cuivre de qualité OFHC (Oxygen Free High Conductivity) (Techniques de l'ingénieur, 2002a).

PRODUCTION SECONDAIRE DU CUIVRE

Les résidus de production primaire et les déchets sont les sources de cuivre valorisables par recyclage. Les produits récupérés en vue du recyclage sont :

o Les scraps nouveaux

Ce sont des chutes provenant d'industries fabriquant des semi-produits (tôles, barres, tubes, fils) et des produits finis. Des scraps sont générés au niveau des raffineries de cuivre et de l'élaboration des produits (Techniques de l'ingénieur, 2002b) ;

o les scraps anciens

Ils désignent des matériaux obsolètes : machines hors d'usage, débris de manufactures, vieux bateaux, avions, véhicules, câbles, munitions, déchets de démolition (réfrigérateurs, matériel informatique, standards téléphoniques, téléviseurs, moteurs électriques, etc.) (Techniques de l'ingénieur, 2002b) ;

o Les cendres et les résidus de l'industrie métallurgique (les scories, les écumes, les crasses, les boues anodiques, les alliages, les déchets de fonderie)

Ce sont des produits résiduaire provenant de procédés métallurgiques et de raffinage. Ces produits sont usuellement recyclés à l'usine ou vendus pour un traitement ultérieur quand ils ne peuvent être valorisés.

- Le recyclage du cuivre s'effectue par la fusion avec grillage des résidus et par l'agglomération des particules de cuivre en vue de produire un métal de qualité suffisante pour l'affinage.
- La fusion consiste à fondre la matière pour obtenir une matière à 95 % environ de cuivre. Le cuivre est ensuite mélangé avec les débris de cuivre de bonne qualité issus de l'affinage. Le métal est ensuite coulé en forme d'anodes pour l'affinage. Le mélange est alors à une concentration de 99 % en cuivre (OECD, 1995).

- Chaque four du procédé de fusion est équipé de filtration pour récupérer les vapeurs émises. Ces émissions sont fortement concentrées en plomb, étain, zinc sous forme d'oxydes et de sulfates. Ces métaux, les oxydes et les alliages étain/plomb peuvent être récupérés par traitement (OECD, 1995).
- Les scories qui sont les résidus de métal issus des fours de fusion du métal sont recyclées sur place, sinon commercialisées ou considérées comme des déchets (OECD, 1995). Les scories recyclées sont tout d'abord refroidies très lentement pour favoriser la génération des cristaux. Ces cristaux sont concassés puis envoyés vers la cellule de flottation. Le concentré ainsi récupéré a une concentration de 35 % en cuivre (Techniques de l'ingénieur, 2002a).
- Le recyclage représentait 41,5 % du cuivre utilisé en Europe en 2008. En 2008, au niveau mondial, pour une consommation de 24 millions de tonnes, 6 millions de tonnes provenaient de cuivre recyclé après simple fusion et 2,7 millions de tonnes de déchets de cuivre ayant subi un raffinage. La part de cuivre recyclé dans la consommation mondiale était de 36,2 % en 2008, d'après Vignes (2013).

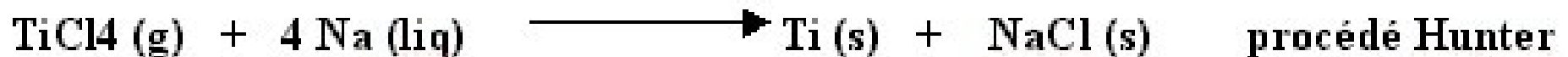
III. LE TITANE

Fabrication de l'éponge de titane

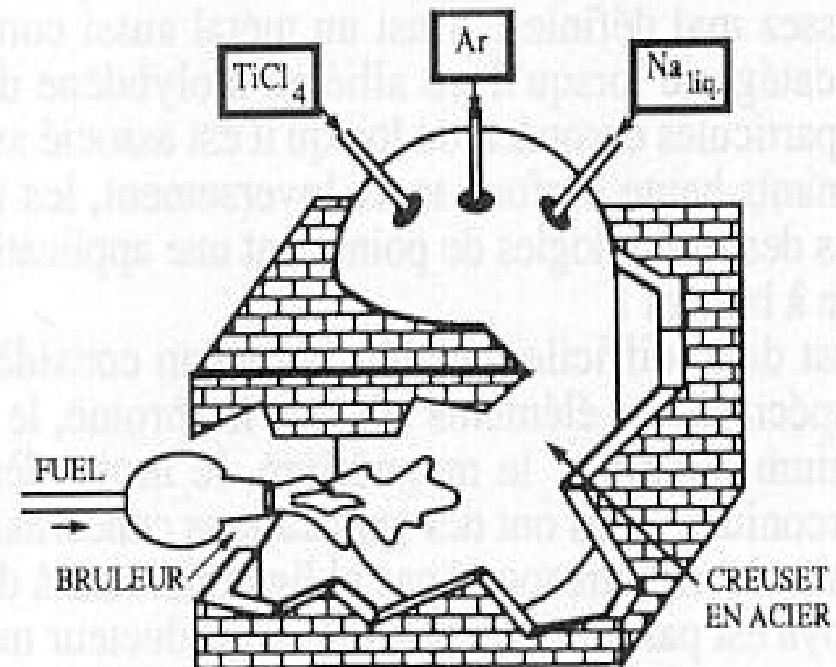
Le titane fait partie des métaux dont l'obtention nécessite le passage intermédiaire par le chlorure de titane TiCl_4 .

Le titane métallique est issu de la réduction de TiCl_4 au moyen de métaux très réducteurs tels que le magnésium ou le sodium.

Dans ce dernier la réaction est la suivante.



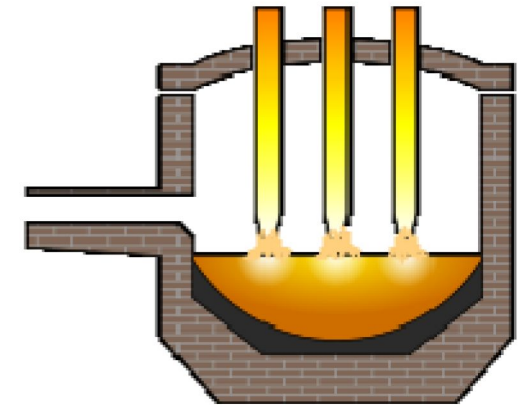
Cette opération est réalisée à $800\text{ }^\circ\text{C}$, sous atmosphère d'argon, dans un creuset en acier chauffé par des brûleurs. Après refroidissement du creuset, le mélange solide Ti / NaCl est extrait du creuset par dynamitage. Les morceaux obtenus sont broyés et le chlorure de sodium éliminé par dissolution par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. On récupère des granulés de titane appelés **éponge de titane**.



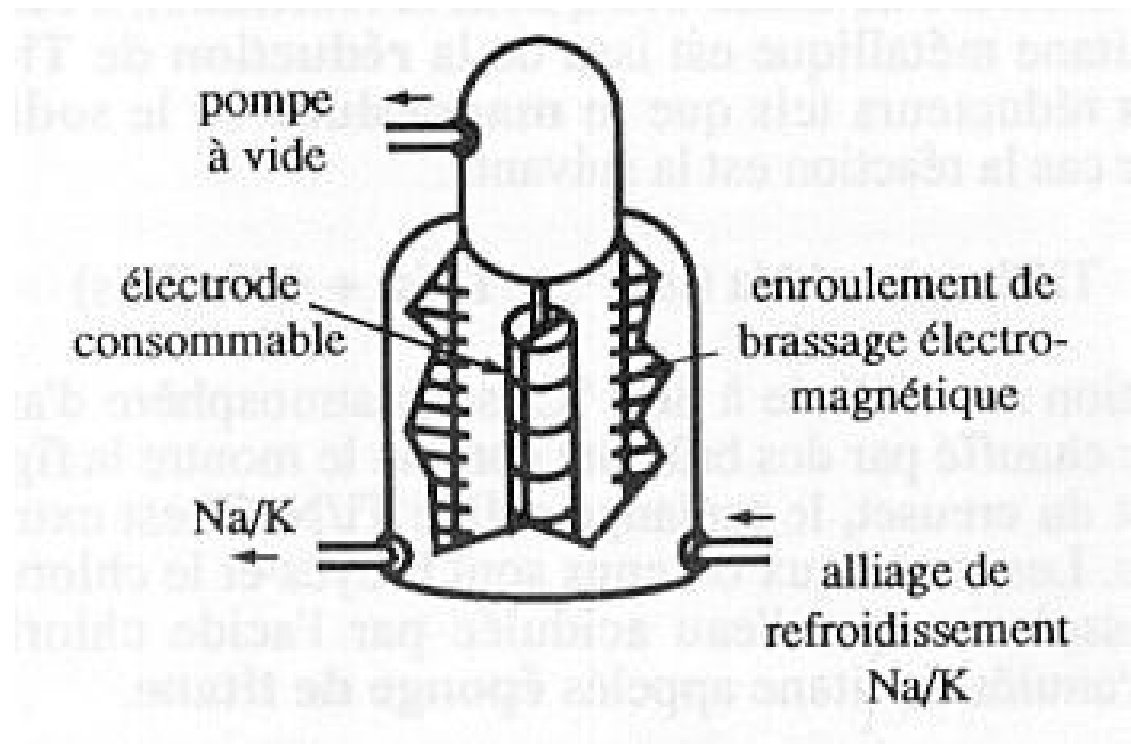
Purification de l'éponge de titane

La purification de l'éponge de titane est réalisée par fusion sous vide d'une électrode consommable dans un **four à arc électrique**.

Un **four à arc** est un type de four électrique utilisé en métallurgie. Il utilise l'énergie thermique de l'arc électrique établi entre une (ou plusieurs) électrode(s) de carbone et le métal pour obtenir une température suffisant à sa fusion.

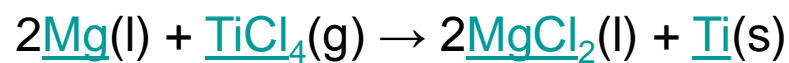


Cette électrode est réalisée par compactage dans une presse hydraulique des granulés d'éponge de titane sous forme approximative de demi-cylindres qui assemblés, par soudage sous argon ou sous vide, deux à deux puis bout à bout forment l'électrode consommable sensiblement cylindrique. L'électrode est introduite dans le four à arc où l'arc électrique assure sa fusion progressive. Les impuretés sont volatilisées et éliminées par le système de pompage. Lors d'une première fusion on peut ajouter avant compactage des chutes recyclables (copeaux) ou des alliages-mères. Une seconde fusion est effectuée avec une électrode consommable provenant des lingots de première fusion. Une troisième fusion suivant le même principe assure une pureté maximale.



Description du procédé

Le procédé Kroll consiste à réduire le rutile (ou l'ilménite) raffiné à partir du minerai, à l'aide d'un coke dérivé du pétrole dans un réacteur à lit fluidifié, à une température de 1000°C. Ce mélange est ensuite traité avec du chlore à l'état gazeux, produisant du tétrachlorure de titane TiCl_4 et d'autres chlorures volatils, qui en sont ensuite séparés par distillation fractionnée continue. Dans un réacteur séparé, le tétrachlorure de titane est alors réduit au moyen de magnésium liquide, à une température de 800 à 850 °C dans une cornue d'acier inoxydable pour assurer une réduction complète.



L'élément titane est plus utilisé comme dioxyde de titane, pigment blanc que comme métal titane même si le métal est promis à un brillant avenir.

Issus de minerais tels que l'**ilménite** ou le **rutile**, les oxydes de titane se sont imposés comme les plus performants et les plus utilisés des pigments blancs.

Généralités concernant le dioxyde de titane.

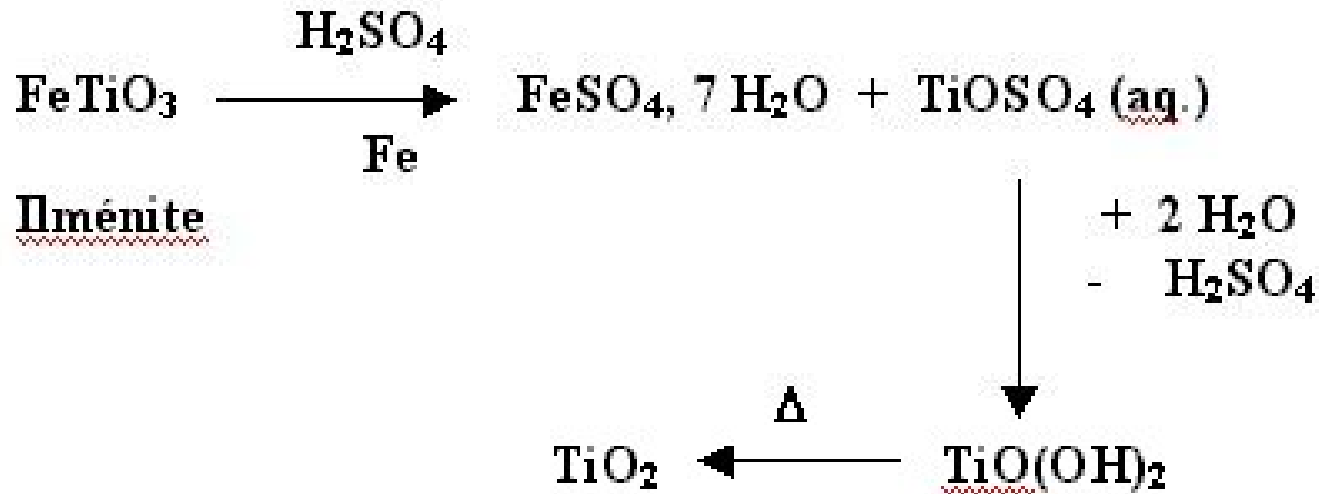
Le dioxyde de titane (TiO_2) est une poudre blanche lumineuse, obtenue à partir de minerais de titane, qui a de fait le pouvoir de tout pigmenter. Par l'éclat, l'opacité et la durabilité que le TiO_2 apporte, ce pigment blanc constitue un ingrédient crucial lors de la fabrication des peintures (57% de la consommation globale), plastiques (21%), papiers (14%), gommes, céramiques et fibres synthétiques (ECN12 2000). Il est aussi incorporé comme agent de blanchiment dans des cosmétiques et des dentifrices.

Le dioxyde de titane est un composé très stable et pratiquement insoluble, car très inerte chimiquement, sauf dans l'acide sulfurique concentré ou l'acide fluorhydrique chauds.

C'est un solide présentant au moins trois polymorphes : rutile, anatase et brookite. Seules les structures cristallines anatase et rutile sont employées techniquement et commercialement.

Principe des procédés d'obtention

- **Procédé " au sulfate"** (capacité mondiale installée fin 1988 et projets en démarrage : 1972 kt)



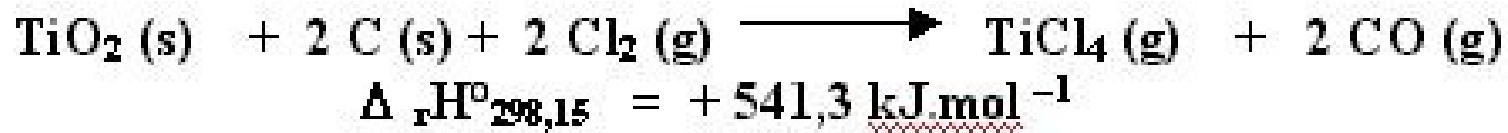
- **Procédé « au coke »**

L'ilménite n'étant en fait que l'association des deux oxydes FeO et TiO₂, de stabilité très différente, la réduction spécifique de FeO par voie ignée dans un four permet d'obtenir l'oxyde de titane :



Il suffit d'opérer à 1000°C par exemple pour que le coke réduise l'oxyde ferreux et non l'oxyde de titane

- Procédé "au chlore" (capacité mondiale installée fin 1988 et projets en démarrage : 1905 kt)



(TiO₂ (s) = forme rutile)

Matières premières

- Ilménite Fe^{II}Ti^{IV}O₃

Titanate de fer (II) constituant le plus abondant avec des teneurs en TiO₂ allant de 45 à 65 %. Ce minerai contient aussi du fer (III)

- Rutile TiO₂

- Etat naturel avec des teneurs en TiO₂ allant de 90 à 98 % ou obtenu synthétiquement (teneur en TiO₂ : 85 à 90 %) à partir de l'ilménite par élimination du fer qui est transformé suivant les divers procédés utilisés en FeCl₂ ; Fe(OH)₃ ; FeSO₄ ; et

- **Anatase TiO_2**

État naturel avec teneur en TiO_2 allant de 30 à 40 %
La forme rutile est beaucoup plus abondante que la forme anatase; l'anatase et le rutile sont quadratiques mais non isomorphes; le rutile est la forme stable à haute température et la maille cristalline peut être stabilisée à l'oxyde de zinc ZnO.

- **Slags (ou laitiers tétranifères)**

Il s'agit de minerais (ilménites) en provenance du Canada ou d'Afrique du Sud utilisés par les usines métallurgiques qui en extraient le fer par réduction par le carbone au four électrique à 1200-1600 °C. Les scories de ces minerais se trouvent donc enrichies en titane (à peu près 80 %) et contiennent encore environ 15 % de fer.

Magnésium Mg

La métallurgie du magnésium

En 1997, le Canada se classait au deuxième rang mondial pour la production de magnésium de première fusion, derrière les États-Unis. Il s'en consomme annuellement dans le monde environ 400 000 tonnes. Il est utilisé principalement dans des alliages légers à cause de sa faible masse volumique ($1,74 \text{ g/cm}^3$) : la fabrication d'alliage avec l'aluminium accapare environ 40 % de sa production. Fait étrange, les minéraux contenant du magnésium ne constituent pas la matière première principale de cet élément. Il est plutôt extrait de l'eau de mer, où sa concentration peut atteindre $0,05 \text{ mol/L}$ (figure 9).

Résumé

Le magnésium est produit soit à partir de **chlorure de magnésium brut** par **électrolyse** en sels fondus, soit par **réduction d'oxyde de magnésium avec du ferrosilicium ou de l'aluminium à haute température**, et aussi à partir de magnésium de récupération (par exemple des schlamms avec amiante).

L'addition de chlore ou de chlorures, la présence d'anodes en carbone et de hautes températures de procédé peuvent mener à la formation de produits chimiques listés en Annexe C de la Convention de Stockholm, ainsi qu'à leur rejet dans l'air et dans l'eau.

Des techniques alternatives peuvent éviter la source de carbone en employant des anodes non graphitées et du charbon actif. Cependant, les niveaux de performance associés aux meilleures techniques disponibles dépendent du type de procédé et des types de contrôles mis en œuvre pour ce qui concerne les rejets vers l'eau et l'air.

1.Description de procédé

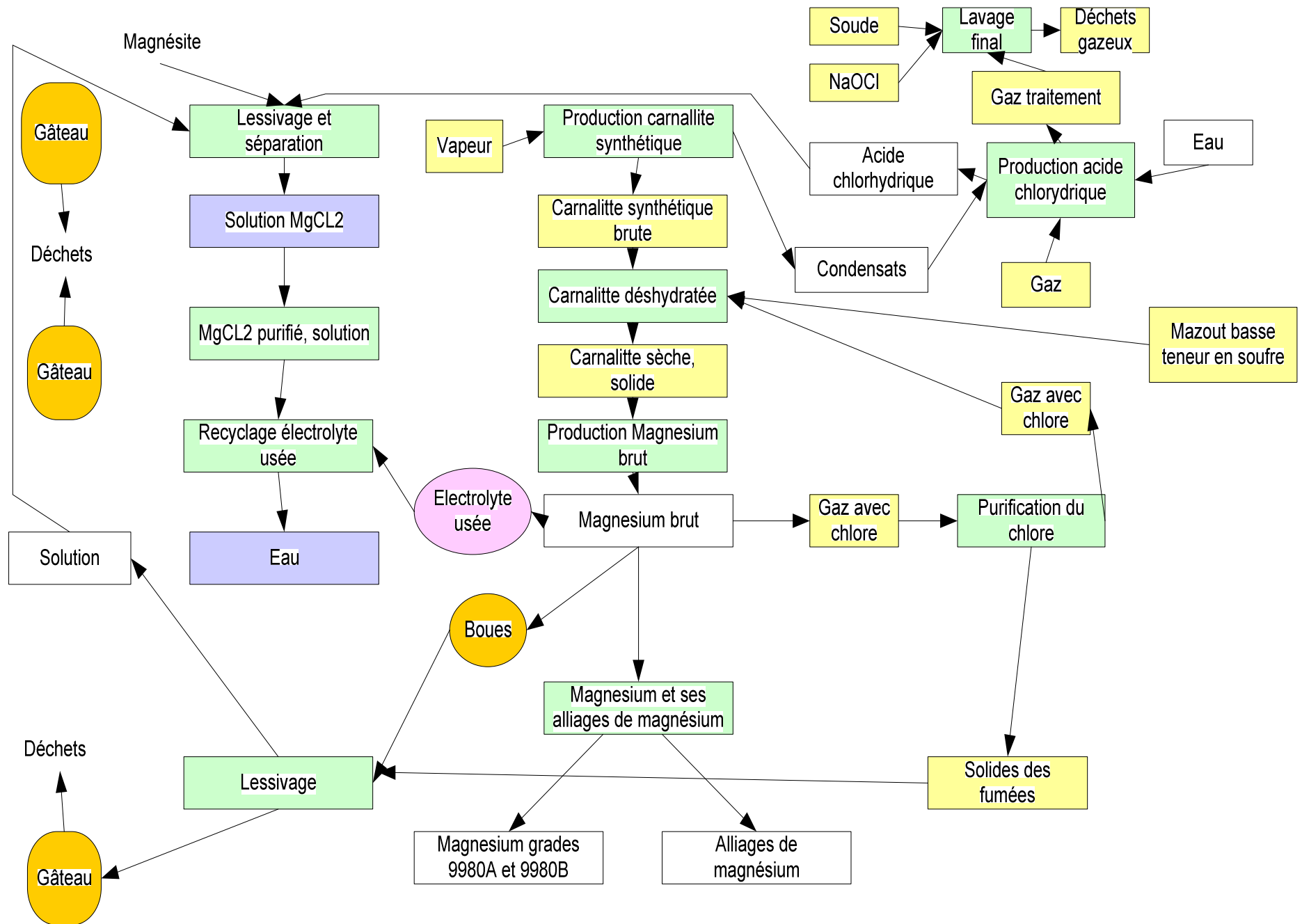
Il existe deux principaux procédés pour produire le magnésium métal. Le premier consiste à récupérer le chlorure de magnésium en provenance des matières premières et à le transformer en métal par une électrolyse en sel fondu. Le second type de procédé consiste à réduire l'oxyde de magnésium avec du ferrosilicium ou de l'aluminium à haute température. Des exemples de ces deux procédés sont décrits ci-dessous.

Le magnésium peut aussi être récupéré et produit à partir de matières secondaires, comme des ferrailles, contenant du magnésium (VAMI 2004).

1.1 Production de magnésium à partir de sources d'oxyde de magnésium

Le procédé permet de fabriquer du magnésium à partir de matières premières du type oxyde comme : magnésite, brucite, serpentines et autres. On peut aussi l'utiliser pour des matières premières contenant du sulfate de magnésium, mélangé ou non avec des chlorures, y compris de l'eau de mer. Dans tous les cas, le chlore qui est produit par électrolyse est recyclé et employé pour la transformation de l'oxyde ou du sulfate de magnésium, en chlorure de magnésium (VAMI 2004).

Le procédé de production du magnésium à partir d'oxydes de magnésium se fait avec les étapes suivantes (cf. Figure 4)



1. Lixiviation de la matière première avec de l'acide chlorhydrique, puis purification de la solution obtenue ;
2. Séparation du chlorure de magnésium sous forme de carnallite synthétique ou de mélange de chlorures, de cette solution ;
3. Déshydratation de ce produit dans un lit fluidisé à l'aide de gaz chauds, contenant du HCl, menant à un produit solide séché, ne contenant pas plus de 0,3% en poids de l'oxyde de magnésium et d'eau, chacun ;
4. Introduction de ce produit dans une cellule d'électrolyse ou dans le tout début de la ligne de production, suivi d'une électrolyse, avec production de magnésium et de chlore.

Le chlore produit par électrolyse passe alors dans les brûleurs de fours à lit fluidisé, où il est transformé en acide chlorhydrique (HCl). Les gaz venant des fours à lit fluidisé, contenant du HCl, sont soit traités à l'eau pour produire de l'acide chlorhydrique qui est utilisé pour la lixiviation des matières premières, soit neutralisés par une suspension aqueuse d'oxyde de magnésium pour produire une solution de chlorure de magnésium.

L'électrolyte usé produit au cours de l'électrolyse est utilisé pour la production de carnallite synthétique. Tous les déchets contenant du chlore sont employés pour la production d'oxydes neutres. C'est un avantage significatif du point de vue écologique.

1.2 Le procédé Pidgeon (procédé par réduction thermique)

Dans ce procédé, le magnésium est produit à partir de dolomite calcinée, sous vide et à haute température, en utilisant du silicium comme agent réducteur. Dans le procédé, la dolomite (carbonate de magnésium/calcium), finement broyée, est envoyée dans un four rotatif où elle est calcinée, faisant partir le dioxyde de carbone, laissant un produit appelé dolomite calcinée. Celle-ci est pulvérisée dans un broyeur à cylindre avant d'être mélangée avec du ferrosilicium et du spath fluor finement broyés. La dolomite fine calcinée, le ferrosilicium et le spath fluor sont pesés par lots, puis mélangés dans un mélangeur rotatif. Ce mélange est alors mis en forme de briques à l'aide d'une presse (site Internet Noranda Magnesium).

Les briquettes sont alors convoyées vers les fours de réduction. L'opération de réduction est un procédé discontinu, libérant le magnésium sous forme de vapeur qui se condense dans une zone refroidie par de l'eau, située à l'extérieur des parois du four. Après la sortie du four, la couronne de magnésium est retirée de la manche dans une presse hydraulique. Les résidus qui restent après cette réduction sont retirés de la cornue et expédiés en décharge.

La figure 5 illustre le procédé sous forme schématique.

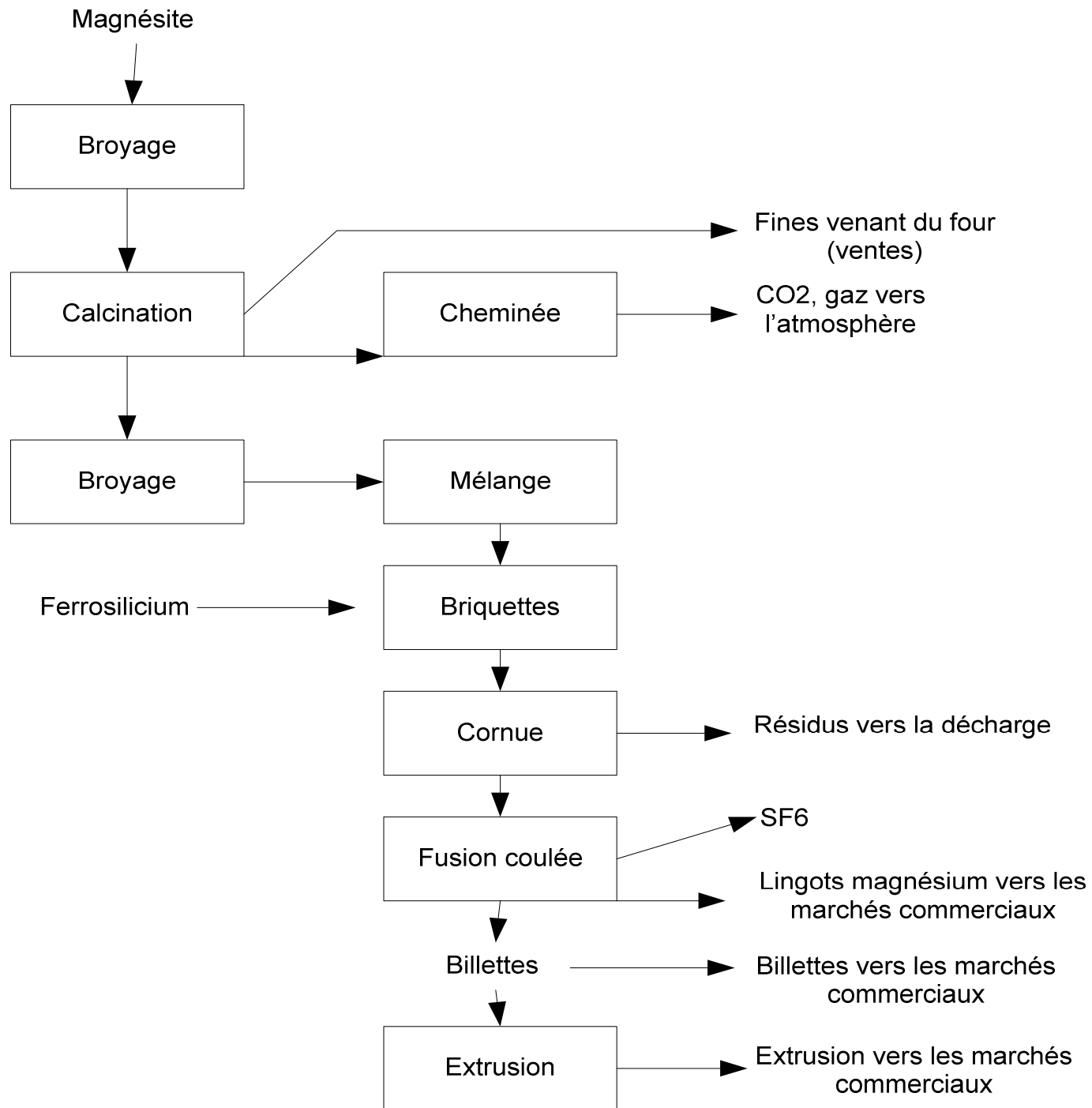


Figure 5. Schéma du cycle de procédé : usine de magnésium de Timmines.