



**TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR**

Réf. : **M2241 V1**

Pyrométallurgie et électroraffinage du cuivre

Date de publication :
10 décembre 2001

Cet article est issu de : **Matériaux | Élaboration et recyclage des métaux**

par **Pierre BLAZY, El-Aid JDID**

Pour toute question :
Service Relation clientèle
Techniques de l'Ingénieur
Immeuble Pleyad 1
39, boulevard Ornano
93288 Saint-Denis Cedex

Par mail :
infos.clients@teching.com
Par téléphone :
00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **30/03/2021**

Pour le compte : **7200048087 - ecole normale superieure de lyon // 140.77.246.13**

© Techniques de l'Ingénieur | tous droits réservés

Pyrométallurgie et électroraffinage du cuivre

par **Pierre BLAZY**

*Professeur honoraire
Ancien directeur de l'École nationale supérieure de géologie (ENSG)*

et **EI-Aid JDID**

*Docteur ès sciences
Ingénieur de Recherche au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM)
ENSG-INPL-CNRS UMR 7569*

1. Pyrométallurgie	M 2 241 - 2
1.1 Grillage des sulfures de cuivre	— 2
1.1.1 Grillage destructif	— 2
1.1.2 Grillage agglomérant	— 3
1.2 Fusion pour matte	— 3
1.2.1 Données de base	— 3
1.2.2 Fours de fusion pour matte	— 4
1.3 Convertissage	— 11
1.3.1 Données de base	— 11
1.3.2 Déroulement de l'opération de convertissage	— 11
1.3.3 Impact environnemental	— 12
1.3.4 Convertisseurs de matte de cuivre.....	— 13
1.3.5 Nouveaux procédés de convertissage des mattes	— 13
1.4 Fabrication des lingots et des anodes	— 15
1.4.1 Fours d'affinage	— 16
1.4.2 Coulée des anodes	— 16
1.5 Traitement des poussières et du SO ₂	— 16
2. Électroraffinage	— 17
2.1 Base théorique	— 17
2.2 Composition des anodes	— 17
2.3 Pureté des cathodes	— 18
2.4 Comportement des impuretés lors de l'électrolyse.....	— 19
2.5 Pratique du raffinage électrolytique.....	— 19
2.6 Utilisation du courant périodique inversé (PRC).....	— 19
2.7 Traitement de la saignée	— 20
2.8 Traitement des boues d'électroraffinage	— 20
2.9 Contrôle et automatisation de l'électroraffinage	— 20
Pour en savoir plus	Doc. M 2 244

Traditionnellement, et malgré une tendance qui s'est développée au cours de la deuxième moitié du XX^e siècle en faveur de la voie humide, la voie sèche continue à occuper une place prépondérante, car il existe une difficulté d'attaquer par voie chimique certaines espèces minérales. Cela est le cas par exemple de la chalcopryrite, le minerai de cuivre le plus répandu. De grandes innovations technologiques ont été apportées à la pyrométallurgie, notamment pour satisfaire les législations antipollution tout en maîtrisant les coûts de production.

L'usage du cuivre comme conducteur électrique et son aptitude à être tréfilé exigent un métal de haute pureté. Le cuivre blister, après avoir été affiné au feu et coulé en anodes, subit un raffinage électrolytique. Celui-ci consiste à oxyder les anodes, sous l'effet d'un courant électrique, pour libérer les ions Cu^{2+} qui vont se déposer sélectivement sur les cathodes, alors que les impuretés se partagent entre l'électrolyte et les boues anodiques.

L'étude complète du sujet comprend les articles :

- M 2 240 Cuivre : ressources, procédés et produits ;
- M 2 241 Pyrométallurgie et électrorefinage du cuivre (le présent article) ;
- M 2 242 Hydrométallurgie du cuivre ;
- M 2 243 Recyclage du cuivre et environnement ;
- Doc. M 2 244 Métallurgie du cuivre.

1. Pyrométallurgie

La voie thermique classique a pour but d'extraire le cuivre contenu dans les concentrés issus des opérations minéralurgiques. Elle comprend plusieurs étapes qui conduisent à l'obtention d'un cuivre non raffiné.

La **première étape** consiste à opérer par grillage une désulfuration, partielle ou totale, ou une production de sulfate de cuivre ou encore une élimination des éléments indésirables.

La **deuxième étape** consiste à fondre dans un four tous les composants de la charge à une température suffisante pour atteindre l'état liquide. Il se dégage suivant le procédé mis en œuvre des gaz de combustion et des gaz de réaction qui doivent être traités. Le type de fusion opéré avec les minerais de cuivre est une **fusion pour matte**, mélange de sulfures fondus, qui a pour but de rassembler le cuivre et tous les éléments chalcophiles (Ni, Co, Pb, Zn, métaux précieux, As, Sb, Se, Bi, Te...), en rejetant le fer et les éléments de gangue sous forme d'une scorie et en abaissant la teneur en soufre initiale par oxydation partielle en SO_2 .

La **troisième étape** consiste à convertir la matte en **cuivre métal**, ou *blister*, par oxydation du soufre restant par de l'air atmosphérique ou enrichi à l'oxygène. Le soufre est oxydé en SO_2 , qui est entraîné hors du convertisseur, et les métaux plus oxydables que le cuivre passent dans la scorie. Le blister ainsi obtenu titre 98 à 99,5 % de cuivre, et contient un peu d'oxygène et les éléments chalcophiles signalés précédemment. Il est coulé dans un four à anodes sous forme de plaques d'anodes ou de lingots devant être ensuite raffinés.

1.1 Grillage des sulfures de cuivre

Il existe deux types de grillage, le premier est un grillage destructif, qui s'opère sur le concentré à l'état pulvérulent et s'effectue soit au **four à soles multiples**, soit en **lit fluidisé** ; le second est un grillage agglomérant qui s'effectue sur **bande Dwight-Lloyd**.

1.1.1 Grillage destructif

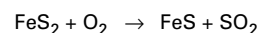
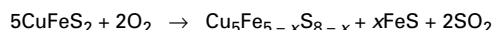
1.1.1.1 Données de base

1.1.1.1.1 Désulfuration partielle ou totale

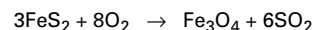
Elle n'intéresse évidemment que les concentrés sulfurés. Certains de ceux-ci contiennent beaucoup de soufre au départ (25 à 30 % par exemple) ; il est intéressant de l'éliminer en partie avant

la fusion afin d'obtenir une matte enrichie en cuivre. En effet, une partie du soufre du concentré, dit **soufre pyritique** ou **soufre labile**, aurait tendance à se dégager sous forme élémentaire et de manière irrégulière au cours de la fusion, notamment au four électrique. Le grillage confère une plus grande régularité de la composition, dont l'avantage s'ajoute à celui du simple enrichissement en cuivre. En conséquence, on opère à une température relativement basse (550 à 650 °C) avec la quantité d'air strictement nécessaire à la combustion du soufre labile.

Les réactions sont les suivantes :



Dans la pratique, ces réactions sont incomplètes : une certaine quantité de fer subit une oxydation complète en magnétite, lorsque l'élimination du soufre approche 50 % :



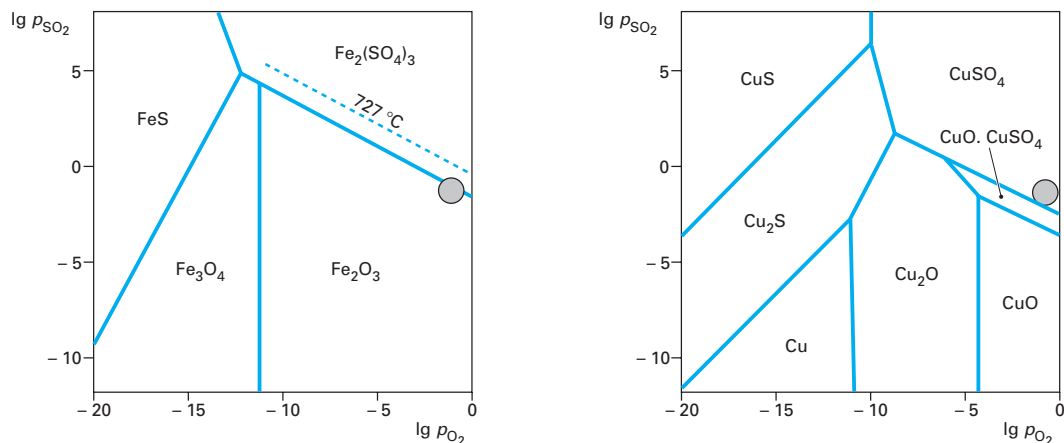
Cette réaction est gênante car elle s'accompagne de la formation de ferrites de cuivre Cu_2O , Fe_2O_3 , d'où le cuivre est plus difficile à extraire.

1.1.1.1.2 Grillage sulfatant

L'objectif du grillage sulfatant appliqué aux concentrés de cuivre est de rendre le cuivre soluble, en vue de son extraction ultérieure par les procédés hydrométallurgiques. Si l'on compare les diagrammes pour les systèmes Cu-O-S et Fe-O-S (figure 1), il est clair qu'à 677 °C le cuivre peut être sulfaté alors que le fer demeure sous forme de Fe_2O_3 . On choisit donc une température de grillage comprise entre 650 et 700 °C, pour éviter la formation de sulfate de fer insoluble.

1.1.1.1.3 Grillage épurant

Certains concentrés de sulfures de cuivre contiennent des impuretés comme l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, en proportion trop importante pour être utilisés directement dans la métallurgie conventionnelle. Afin de rendre ces minerais utilisables, on opère un grillage dans un four vertical à soles multiples, équipé de dispositifs spéciaux permettant l'ajustement du profil thermique aux conditions thermodynamiques précises permettant l'élimination de ces impuretés. Avec un concentré de cuivre arsénieux et antimonieux, on peut abaisser les teneurs en arsenic de 10 à 0,1 % et en antimoine de 1 à 0,3 %, en même temps que la teneur en soufre est diminuée et que la teneur en cuivre atteint 1,5 fois celle de l'alimentation.



Le cercle hachuré indique le domaine de composition des gaz de grillage (Gilchrist, 1989)

Figure 1 - Diagramme de prédominance pour les systèmes Fe-O-S et Cu-O-S à 677 °C (Gilchrist, 1989)

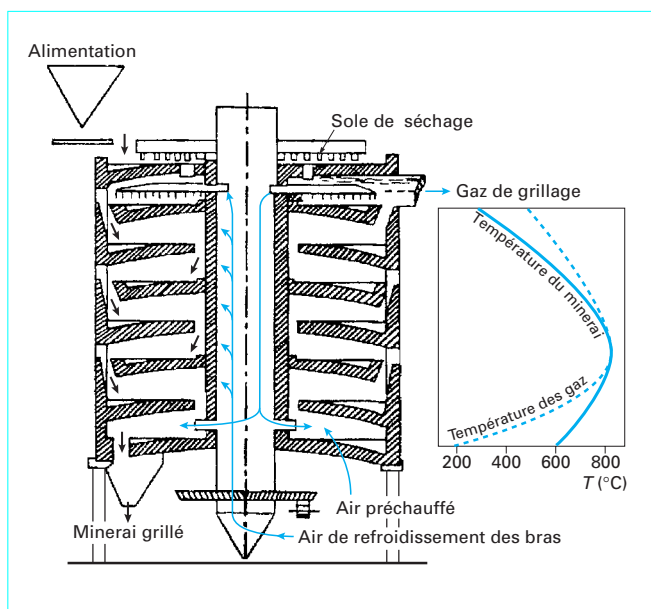


Figure 2 - Four de grillage à soles multiples

1.1.1.2 Fours de grillage

Les fours à soles multiples de type Nichols-Herreshoff sont constitués par des soles circulaires superposées, la matière étant brassée d'une sole à l'autre au moyen de râbles portés sur des bras fixés eux-mêmes sur un axe central vertical (figure 2). Circulant de l'extérieur d'une sole vers une ouverture centrale, puis du centre vers l'extérieur pour la sole suivante, la matière tombe par gravité d'une sole sur l'autre, progressant à contre-courant des gaz de grillage. L'axe central et les bras sont refroidis par circulation d'air. Le profil thermique du four fait l'objet d'un contrôle en continu.

Le grillage en lit fluidisé s'effectue dans un réacteur cylindrique vertical, dont le fond plat est percé d'un grand nombre de tuyères par où se fait l'insufflation d'air (Blazy et Jdid, 1998). La masse des grains est maintenue en suspension dans un courant turbulent de gaz ascendant, ce qui favorise de rapides échanges thermiques et une grande homogénéité de la température dans l'ensemble du four. L'alimentation se fait par injection du concentré, en pulpe ou à l'état sec, à l'aide d'air comprimé. Le matériau grillé s'écoule à l'état fluidisé par débordement (figure 3). Une partie du matériau grillé, quelquefois très importante, est entraînée avec les gaz de grillage, où elle est récupérée par cyclonage suivi d'un lavage humide, ou dans des précipitateurs électrostatiques. Un débit régulier de gaz riches en SO₂ est une condition favorable à la fabrication d'acide sulfurique, mais le procédé nécessite un contrôle très strict ; l'emballement des réactions d'oxydation ou une quantité insuffisante d'air pouvant s'avérer catastrophiques.

1.1.2 Grillage agglomérant

En vue de leur fusion dans un four à water-jacket, les concentrés fins doivent être agglomérés en gros morceaux pour permettre le passage du vent soufflé à travers la charge du four (Blazy et Jdid, 1998). Le grillage est réalisé sur bande Dwight-Lloyd (figure 4). Le soufre de la charge constitue le combustible nécessaire. On en profite pour éliminer une partie afin d'enrichir la matte. En recyclant plusieurs fois le courant gazeux produit par le grillage, on arrive à l'enrichir en SO₂ jusqu'à un niveau suffisamment élevé pour permettre la fabrication d'acide sulfurique.

1.2 Fusion pour matte

1.2.1 Données de base

La matte a une structure ionique et partiellement métallique. Son point de fusion est inférieur à celui des scories et sa densité plus élevée. Elle est immiscible dans les scories et le métal. Les pertes de matte dans les scories ne représentent en général qu'une proportion inférieure à 1 %.

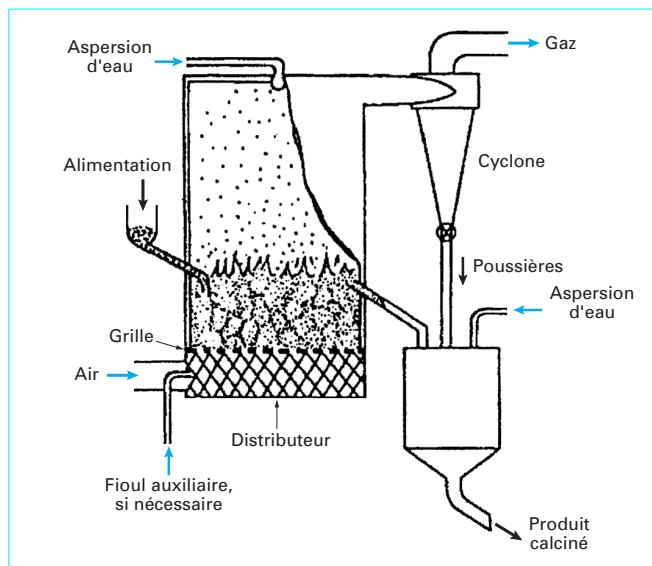


Figure 3 – Réacteur fluo-solide pour le grillage en lit fluidisé (Gilchrist, 1989)

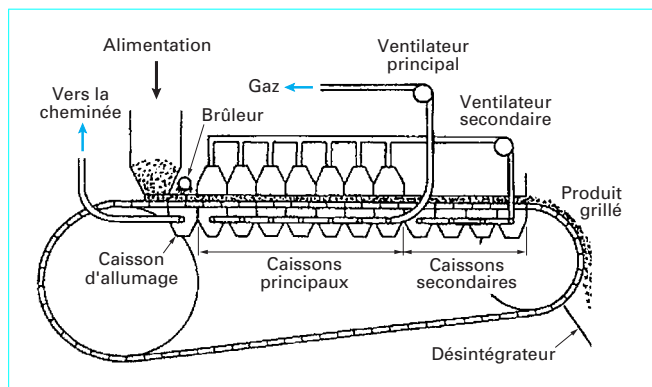
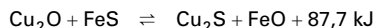


Figure 4 – Schéma d'un appareil Dwight-Lloyd

Le diagramme d'enthalpie libre pour les sulfures (Blazy et Jdid, 1997) montre que le cuivre a une affinité pour le soufre plus grande que le fer. Il arrive aussi qu'en métallurgie extractive, le soufre et l'oxygène entrent en compétition. L'équilibre résultant est basé sur le fait que l'oxygène réagit avec les métaux qui ont pour lui une affinité élevée, laissant au soufre les autres métaux selon la réaction suivante :



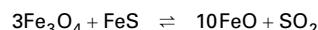
L'étude de la réaction d'équilibre montre une inversion du fer et du cuivre au-dessus de 600 °C qui donne lieu à un équilibre fortement déplacé vers la droite. Le cuivre passe donc dans la matte, et le fer ne suit que si la quantité de soufre est excédentaire à celle nécessaire pour former Cu₂S. Cependant, la réaction n'est pas totale. La loi d'action des masses appliquée au système s'écrit :

$$\frac{a_{\text{Cu}_2\text{S}} \times a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Cu}_2\text{O}} \times a_{\text{FeS}}} = K_p(T)$$

avec $K_p(T)$ constante d'équilibre à pression constante, a activité de l'espèce considérée.

À 1 200 °C, la constante d'équilibre est égale à 4 000 de sorte que la majeure partie du cuivre se trouve dans la matte. Le déplacement vers la droite est aussi fonction de FeO, qui est relativement soluble dans la matte et qui s'en sépare très mal. Cependant, ces données théoriques sont insuffisantes pour décrire la fusion pour matte. En effet, il existe un eutectique ternaire Fe-Cu-S à 915 °C, obtenu pour une pression de S vapeur supérieure à la pression atmosphérique (Gilchrist, 1989), mais en réalité les mattes industrielles contiennent un peu moins de soufre pour donner le mélange Cu₂S-FeS.

Les mattes, qui contiennent toujours de l'oxygène, et les scories de four peuvent titrer après solidification plus de 20 % de Fe₃O₄ avec une faible quantité de FeO. La solubilité de Fe₃O₄ dans la matte augmente avec de faibles teneurs en cuivre et, à l'inverse, elle décroît quand la teneur en cuivre augmente. Dans les scories de fours à réverbère (et de convertisseurs), la précipitation de magnétite augmente la viscosité et constitue la source de nombreux ennuis. Un ajout de pyrite peut apporter un remède à cet inconvénient selon la réaction :



La teneur en cuivre d'une matte dépend du rapport $\frac{\text{Cu}}{\text{Fe}}$ et du rapport $\frac{\text{O}}{\text{S}}$. Il est certes nécessaire de réduire par grillage la teneur en soufre du concentré avant la fusion pour matte, mais il faut qu'il reste suffisamment de fer et de soufre pour fournir suffisamment de FeS qui protège le cuivre de l'oxydation lors de la fusion. Dans ces conditions, la matte rassemble de nombreux métaux, particulièrement Ni, Co, Zn, Pb, Au, Ag et les platinoïdes.

Étant donné que les mattes ne sont aisément fusibles qu'à partir de 1 000 à 1 100 °C, un des problèmes de la fusion pour matte est d'obtenir une scorie fusible. La fusibilité dépend des éléments contenus dans la gangue, en particulier SiO₂, CaO et FeO, à partir desquels on construit le diagramme ternaire des scories ferrosocalciques (Blazy et Jdid, 1997). En conséquence, on ajoute à la charge du concentré le fondant siliceux, la chaux et le calcaire ou FeO pour obtenir une scorie fusible de masse volumique suffisamment faible (3 g/cm³ environ) pour assurer une bonne séparation par gravité de la matte, dont la masse volumique est de l'ordre de 5 g/cm³. En outre, la concentration en CaO de la scorie a un rôle effectif qui consiste à casser les chaînes de la fayalite par la liaison covalente Ca-O et en transformant en liaison ionique la liaison Si-O (Palacios *et al.*, 1991, Mitecska *et al.*, 2000).

1.2.2 Fours de fusion pour matte

La métallurgie du cuivre n'échappe pas aux évolutions modernes de la pyrométallurgie qui utilisent des réacteurs fonctionnant en continu, remplacent de l'air par de l'oxygène et pratiquent un contrôle de l'environnement dans l'usine et à l'extérieur. Selon Themelis (1990), plusieurs générations de procédés et de fours de fusion ont été développées au cours du temps : la première génération a vu l'utilisation des fours *water-jacket* et des fours à réverbère. La deuxième génération est représentée par les technologies de fusion éclair (*flash smelting*), type Outokumpu ou Inco, de fours électriques, type Mitsubishi, de bain en fusion avec de l'air enrichi en oxygène (*bath smelting*), type Noranda. L'incitation première de ce développement est venue de l'obligation de mieux contrôler l'environnement et de la nécessité de mieux utiliser l'énergie. Ces procédés atteignent actuellement leur maturité ; 80 à 95 % de la production de cuivre relève d'un procédé à l'oxygène, mais déjà apparaît une troisième génération de procédés de fusion dits à haute intensité (*high intensity processes*). Pour mesurer tout l'intérêt d'un procédé de fusion, il faut donc prendre en compte la capacité par unité de volume, le volume de gaz généré par unité de production, la consommation énergétique totale par tonne de métal produit et le coût unitaire pour maintenir une étanchéité efficace.

1.2.2.1 Fours de première génération

1.2.2.1.1 Four water-jacket

Le four à cuve *water-jacket* est un four en forme de puits vertical, formé de **caissons d'acier à circulation d'eau** (*water-jacket*). Sa section horizontale est de forme rectangulaire (Blazy et Jdid, 1998). La charge à fondre et le coke sont déversés à la partie supérieure, tandis que le vent et le combustible d'appoint éventuel sont injectés sur les côtés, dans le bas du four. Le fond du four, construit en réfractaires, constitue le creuset où sont recueillies et évacuées la matte et la scorie, après fusion. Ce type de four, utilisé d'une manière extensive au début du siècle pour traiter des minerais et concentrés en morceaux, a été remplacé progressivement par les fours à réverbère, lors du développement de la concentration par flottation donnant des concentrés fins. Son usage se cantonne aujourd'hui dans le domaine très particulier de la refusion de déchets de cuivre relativement pauvres, cela en raison de sa grande souplesse de conduite sur des matières extrêmement diversifiées.

1.2.2.1.2 Four à réverbère

Ce four classique de la fusion des concentrés de cuivre a connu sa grande expansion en même temps que la concentration par flottation par suite de son aptitude à traiter les charges fines non agglomérées.

Dans le cas de concentrés humides de sulfures pauvres en soufre (chalcosite, bornite), ou lorsque l'on vise à obtenir une matte pauvre (40 à 45 % Cu), on évite le grillage préalable. La charge est constituée par un concentré de flottation dont l'humidité évite des pertes par les poussières. La consommation en combustible est de l'ordre de $6,9 \times 10^6$ kJ/t (6,9 GJ/t).

Dans le cas de concentrés riches en soufre (chalcopryrite, pyrite), on peut opérer avec un grillage préalable partiel. Le four est alors alimenté avec une charge chaude. La consommation en combustible est de l'ordre de $3,35 \times 10^6$ kJ/t (3,35 GJ/t).

Le four à réverbère (figure 5) est constitué d'une chambre rectangulaire de grande longueur, jusqu'à 40 m, surmontée d'une voûte sensée réverbérer la chaleur vers le bain qu'elle surmonte et les talus de charge accumulés le long des piédroits. Les brûleurs sont disposés à une extrémité du four et les gaz brûlés sortent à l'autre extrémité par un ou plusieurs carneaux inclinés, d'où ils passent dans les installations de récupération de chaleur (chaudières et réchauffeurs d'air). En effet, comme le bain liquide s'étend sur toute la longueur du four, les gaz brûlés ne peuvent quitter celui-ci à une température inférieure à celle de la fusion de la charge. La récupération des chaleurs sensibles s'impose donc dans la plupart des cas.

Il existe de sérieux problèmes de corrosion étant donné que les scories sont ferrugineuses et que le fer n'est pas réduit (Blazy, 1979). Pour diminuer au minimum ce problème, on fait en sorte d'obtenir une valeur voisine de 2 pour l'indice de laitier N dont l'expression est la suivante :

$$N = \frac{\text{nombre de molécules acides (SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)}{\text{nombre de molécules basiques (CaO, FeO)}}$$

D'autres auteurs (Savovic *et al.*, 1997) proposent une valeur de 1,2 à 1,5 afin de réduire les pertes de cuivre dans la scorie. Différents matériaux réfractaires entrent dans la construction du four : la masse du four est en silice ou en réfractaire silicoalumineux, avec revêtement en brique de magnésie au niveau du bain, et la voûte du four est soit en silice, soit en magnésie ou chrome-magnésie, soit en briques basiques et acides en rangées alternées.

Les fours à réverbère présentent l'avantage de pouvoir utiliser n'importe quel combustible disponible : dérivés du pétrole, gaz naturel ou charbon pulvérisé. Les gaz s'échappent du four à 1 200 °C environ. La chaleur est récupérée soit pour le préchauf-

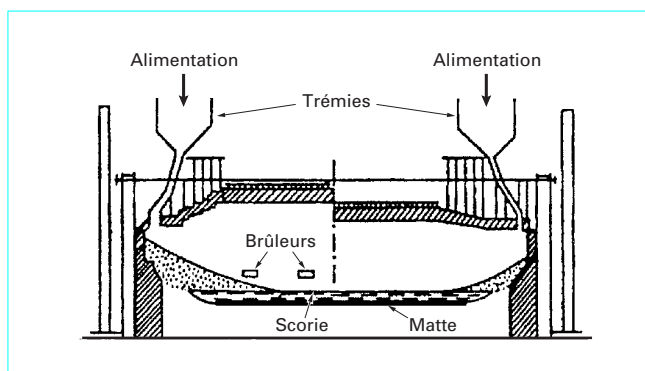


Figure 5 – Schéma du four à réverbère de fusion pour matte

fuge de l'air de combustion dans des récupérateurs métalliques ou en réfractaire, soit dans des chaudières de récupération. La quantité de chaleur récupérable est de 50 % avec des charges chaudes, et de 35 % avec des charges humides. Les scories sont généralement pauvres en Cu. Des améliorations successives ont permis de traiter des quantités croissantes de concentré. La qualité des réfractaires et les procédés de construction bien au point assurent des campagnes prolongées, sauvegardant la sécurité et la rentabilité des opérations de fusion.

Un désavantage majeur rend l'emploi de tels fours impossible dans bon nombre de régions habitées : il s'agit de l'énorme volume de fumées produites à la fois par la combustion et par l'oxydation des sulfures. Le dépolluissage des fumées est coûteux et souvent incomplet, en raison de leur volume. Elles contiennent du gaz SO_2 polluant, mais en concentration trop faible pour fabriquer de l'acide sulfurique. Toutefois, les fours à réverbère gardent encore la faveur de praticiens qui opèrent sur des concentrés mixtes de cuivre et de zinc dans une région peu habitée. C'est le cas de Hudson Bay Mining and Smelting Co (Flin Flon, Manitoba) où l'alimentation titrant 22 à 23 % Cu et 4 à 5 % Zn provient de concentrés et de résidus (McDonald et Verhelst, 1994). Les fumées du grillage, du four à réverbère et du convertisseur, sont traitées pour récupérer le zinc qui est volatilisé et les gaz d'exhaure sont évacués par une cheminée de 250 m de haut, étant donné les contraintes relativement faibles et exceptionnelles de l'environnement local sur la marche de l'usine.

1.2.2.2 Fours de deuxième génération

Ces fours répondent à la nécessité de fournir des gaz de réaction riches en SO_2 , de sorte qu'ils puissent être utilisés pour fabriquer de l'acide sulfurique et que les émissions de SO_2 et de NO_x dans l'atmosphère soient très limitées. Pour ce faire, on a privilégié des fours qui associent la fusion oxydante à une véritable combustion du concentré. Cependant, les fours électriques ont une place bien à part.

■ Les fours électriques de fusion fermés par une voûte furent les premiers à répondre à la nécessité de ne pas polluer l'atmosphère : en effet, en l'absence d'une combustion, les seules fumées émises proviennent des réactions internes de la charge et de quelques rentrées d'air résultant de la nécessité de maintenir le four en légère dépression.

■ Les fours à fusion éclair ou *flash smelting*, représentés par les procédés Outokumpu (Finlande) et Inco (Canada), consistent à disperser le concentré sec dans le comburant, air ou air enrichi à l'oxygène ou même oxygène industriellement pur. Dans ce dernier cas, les fumées contiennent alors plus de 80 % en volume de SO_2 qui est récupéré à l'état liquide par compression et refroidissement.

■ Les **fours à bain fondu** ou *bath smelting*, utilisés dans le procédé Noranda, utilisent de l'air atmosphérique ou enrichi en oxygène, qui est dispersé directement dans le bain fondu au moyen de tuyères ou au moyen de lances (procédé Mitsubishi).

1.2.2.2.1 Fours électriques

Le four électrique est un outil dont les utilisations sont très différentes selon qu'il s'agit soit de concentrés que l'on fond pour obtenir une matte, soit de scories de grillage ou de convertissage où l'on fond du métal. Dans les deux premiers cas (figure 6), les électrodes plongent dans la scorie (Gilchrist, 1989). Dans le troisième, il s'agit d'un four à formation d'arc (figure 7). Au début des années 2000, on assiste à un réel intérêt des fours électriques pour le traitement des scories cuprifères et des scraps.

Dans la **fusion pour matte**, la scorie agit comme résistance sans qu'il y ait de formation d'arc et de turbulence. Recouverte par une épaisse couche de charge, elle provoque une isolation thermique et minimise les pertes de chaleur à partir du bain fondu. De la sorte, 75 % de l'énergie sont utilisés pour la fusion alors que 25 % seulement le sont avec un four à réverbère. La consommation d'électrodes est de l'ordre de 3 kg/t de charge et il faut 200 à 300 g de tôle de gaine par tonne de charge. La puissance admissible est de l'ordre de 100 à 135 kWh/m² de surface horizontale au sol, selon la taille du four.

Exemple : à Malafira (Zambie), le four électrique de 36 MVA (Blair, 1976) a une trentaine de mètres de long et une dizaine de mètres de large, avec des murs latéraux de 5 m de haut. Les réfractaires utilisés sont des réfractaires magnésiens ou alumineux. Les électrodes sont des électrodes Söderberg qui s'usent à raison de 80 mm/jour. Chaque paire d'électrodes est alimentée par un transformateur à une phase de 12 MVA. La dépense énergétique est de 400 kWh/t et la capacité mensuelle en concentré préalablement séché est de 40 000 t. On utilise comme adjuvant du calcaire à raison de 4 500 t/mois pour complexer la silice, car le concentré titre 26 à 41 % Cu et 10 à 15 % SiO₂. La matte obtenue titre 55,6 % Cu. Les poussières du four sont collectées par des cyclones et retournées au four. On récupère ainsi 99,5 % du cuivre, les scories titrant seulement 0,5 % Cu alors que celles du four à réverbère sur le même produit dépassent 1 % Cu. Les coûts d'exploitation sont d'environ 60 % de ceux d'un four à réverbère. Il est préconisé diverses améliorations visant à la diminution des coûts, dont l'injection du concentré dans le four électrique pour une mise en contact plus rapide du concentré avec la partie supérieure de la scorie (Irons, 1991).

Le **four électrique à électrodes plongeantes** peut aussi être utilisé pour traiter des scories.

Exemple : à Atlantic Copper (Huelva, Espagne), les scories du grillage éclair, en four du type Outokumpu, sont réunies pour donner une alimentation titrant 7 à 8 % de Cu. Le four électrique donne une scorie définitive titrant moins de 0,8 % Cu et un produit titrant 30 à 40 % Cu, qui est envoyé au convertissage.

La **fusion de scraps de cuivre** est réalisée dans des **fours à arc** (figure 7), qui ont équipé, surtout lors des trente dernières années, des raffineries pour effectuer la fusion sans affinage. Mais le four à cuve, où la fusion permet de rectifier la composition du cuivre et l'élimination dans la scorie d'impuretés introduites par le combustible ou par les scraps, garde encore un nombre important de partisans. Pour les scraps ferreux contenant du cuivre, le problème est différent : il est dans ce cas nécessaire d'éliminer le cuivre qui provoquerait, pour des teneurs supérieures à 0,1 % Cu, une fragilisation de l'acier. Avant le traitement du scrap ferreux en four à arc, on immerge le scrap solide dans de l'aluminium fondu à 950 °C. Le cuivre passe dans l'aluminium fondu pour donner un alliage Al-Cu, car la solubilité de Fe dans Al est très faible. La séparation Al/Cu est réalisée en convertisseur, Al₂O₃ passant dans la scorie (Tokinori et al., 1991).

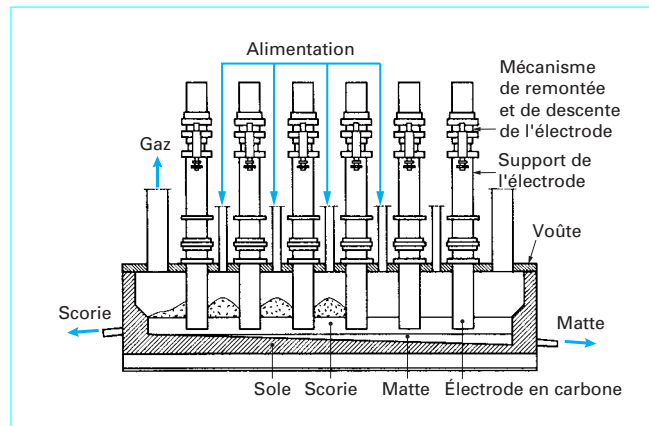


Figure 6 - Schéma du four électrique de fusion

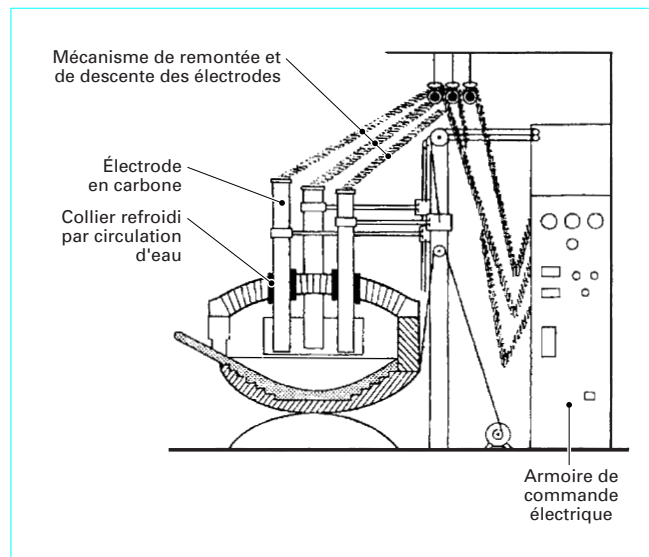


Figure 7 - Schéma du four à arc électrique (Gilchrist, 1989)

1.2.2.2.2 Fours de fusion éclair et de fusion en bain fondu

■ Les **mécanismes mis en jeu** sont de deux types (Mackey, 1990).

● Pour les **procédés de fusion éclair**, les étapes sont les suivantes :

- aux environs de 900 °C, s'opère l'oxydation de la surface des sulfures ;
- à 1 400 °C, une couche de fer poreuse entoure les grains de sulfures et des bulles de gaz (air ou air enrichi en oxygène) pénètrent dans le sulfure fondu ;
- à 1 500 °C, les grains éclatent et libèrent le sulfure fondu qui donne la matte.

● Pour le **procédé en bain fondu**, quatre étapes sont possibles :

- la charge et les additifs se dirigent à l'intérieur du four vers la surface du métal en fusion où éclatent les bulles gazeuses ;
- la charge entrant en contact avec le métal fondu donne un mélange triphasique (solide-liquide-air) avec oxydation des grains de sulfures ;

— la charge est absorbée par le liquide en fusion. La fusion et les réactions ont lieu, toujours en mélange triphasique avec dégagement des gaz réactionnels ;

— la matte et les scories se séparent en deux phases.

■ Tous les **procédés de deuxième génération** utilisent de l'air enrichi en oxygène et mettent à profit la chaleur de combustion du soufre pour opérer la fusion de la charge.

● Le **procédé Outokumpu** est très répandu puisqu'il produit 1/3 du cuivre mondial. Le four Outokumpu (figure 8) est constitué d'une partie cylindrique verticale, appelée réacteur, au sommet de laquelle pénètrent le concentré sec et le comburant (air ou air enrichi) additionnés éventuellement d'un peu de combustible et de fondant. Porté instantanément à haute température, le concentré s'oxyde et fond au cours de sa chute dans le réacteur. Ce dernier communique par le fond avec la chambre de décantation ou *settler*, de forme rectangulaire allongée, où sont recueillies les matières fondues et où s'opère la liquation. Les fumées s'échappent à l'autre extrémité du *settler* par un panneau vertical, appelé *uptake*, d'où elles entrent horizontalement dans la chaudière de récupération, suivant l'axe du *settler* ou à 90° sur le côté de celui-ci.

L'enrichissement en oxygène de l'air permet de produire une matte à teneur élevée.

Exemple : à Harjavalta, à partir d'un concentré à 23 % Cu la matte obtenue titre 64 % Cu et les fumées contiennent 11 à 14 % en volume SO₂.

Le plus grand four en 1996 était celui de San Manuel qui traitait 1,2 Mt/an et dont la capacité peut être augmentée encore de 40 % au prix de modifications et d'optimisation (Carter, 1996). Le coût de la fusion ne s'élève qu'à 67,21 \$/t de concentré.

Si l'on compare la capacité du four Outokumpu à celle d'un four à réverbère, elle est multipliée par quatre pour une même surface. Quant à la consommation énergétique, elle est divisée par deux pour un tonnage identique.

● Le **procédé Inco** est un procédé de fusion éclair (figure 9). Le concentré entrant dans le four par des tubes horizontaux est entraîné par un courant d'oxygène, qui le projette à l'intérieur de la chambre de combustion où il s'allume instantanément. Les fumées s'évacuent verticalement à travers une ouverture dans la partie centrale de la voûte. La matte a une teneur en cuivre de 45 % et la scorie de fusion peut être rejetée directement.

Exemple : à Copper Cliff, on obtient une matte à 45 % Cu-Ni, une scorie à 0,75 % Cu-Ni et des gaz à 75 % SO₂. Tout le nickel quitte ultérieurement le circuit du cuivre avec les scories de convertissage. Après broyage et flottation du cuivre, elles vont ensuite dans le circuit de récupération du nickel (Queneau et Marcuson, 1996).

● Le **procédé Noranda** est un procédé continu, qui fait appel aux techniques de convertissage, c'est-à-dire soufflage au moyen de tuyères groupées le long d'une génératrice d'un cylindre horizontal tournant suivant un angle de 48° par rapport à l'axe vertical (figure 10). Les systèmes d'alimentation sont placés à une extrémité tandis que le système de coulée des produits est situé à l'autre extrémité. Le soutirage des fumées se fait à travers un gueulard et une hotte refroidie à l'eau, qui se trouve à l'aplomb de la coulée du cuivre. La partie inférieure du revêtement comprend une zone basse pour recueillir le métal ou la matte riche et un seuil de coulée pour l'écoulement de la scorie. Des brûleurs à gaz naturel sont placés aux deux extrémités. L'extraction des produits fondus se fait à intervalles réguliers, mais l'alimentation et la fusion oxydante se poursuivent sans interruption.

Un réacteur de type Noranda a 5,15 m de diamètre et 21,2 m de long. Sa capacité correspond à celle de deux fours à réverbère de 9,25 m de diamètre et de 40 m de long. Il produit le « métal blanc », qui est une matte riche en cuivre (70 % Cu) et pauvre en soufre (21 % S) et une scorie titrant 20 à 30 % de magnétite et 10 % Cu. Après broyage de cette dernière, le cuivre est récupéré par flottation pour être ensuite recyclé. On en est venu rapidement à enri-

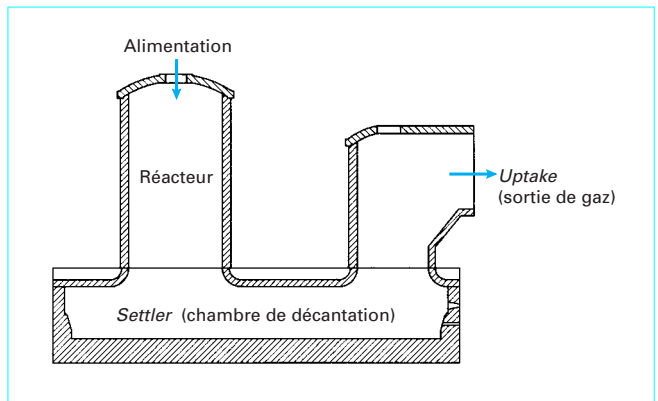


Figure 8 – Four flash smelting Outokumpu

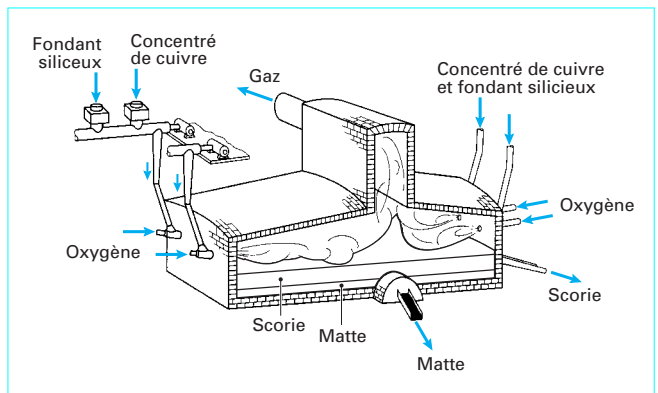


Figure 9 – Schéma du four flash Inco

chir en oxygène aussi bien l'air soufflé aux tuyères que l'air comburant aux brûleurs. Il en résulte une nette augmentation de la capacité de fusion, une diminution considérable des besoins en combustibles et la production de gaz à 13 % en volume de SO₂. Toutefois, on ne peut éviter la recirculation importante d'un concentré de cuivre extrait de la scorie par flottation, ce qui entraîne un surcoût de consommation énergétique.

● Le **procédé mixte Mitsubishi** combine la fusion dans des fours fermés avec un four électrique d'épuration (figure 11). Il s'agit d'un procédé se rattachant aux procédés de bain en fusion modifié. La fusion s'opère dans un four fixe de forme ovale. L'alimentation en concentré et fondant s'effectue par des lances verticales passant à travers la voûte. Un brûleur entretient la température dans l'enceinte du four. Tous les produits fondus s'écoulent ensemble dans un four électrique fixe, par un seuil de coulée, où s'achèvent la séparation entre matte et scorie et l'épuration de cette dernière. La scorie rejetée s'écoule en continu par l'ouverture, tandis que la matte passe sous le barrage vers un four de convertissage fixe, pourvu de lances en acier inoxydable pour le soufflage de l'oxygène. Les gaz sont collectés dans leur totalité et sont envoyés vers l'usine d'acide sulfurique.

Exemple : à Naoshima, le four de convertissage reçoit une matte à 64 % Cu, 10,6 % Fe et 22,6 % S. La scorie du convertisseur contenant 15,5 % Cu est recyclée, mais elle ne représente que 8 % de la charge totale. On obtient un cuivre *blister* titrant 99,4 % Cu et 0,1 à 0,5 % S, qui est évacué par siphon (Goto et Kanamori, 1979). Les gaz qui titraient auparavant 1 à 2 % SO₂ à la sortie du four à réverbère titrent avec le nouveau procédé 12 à 15 % SO₂.

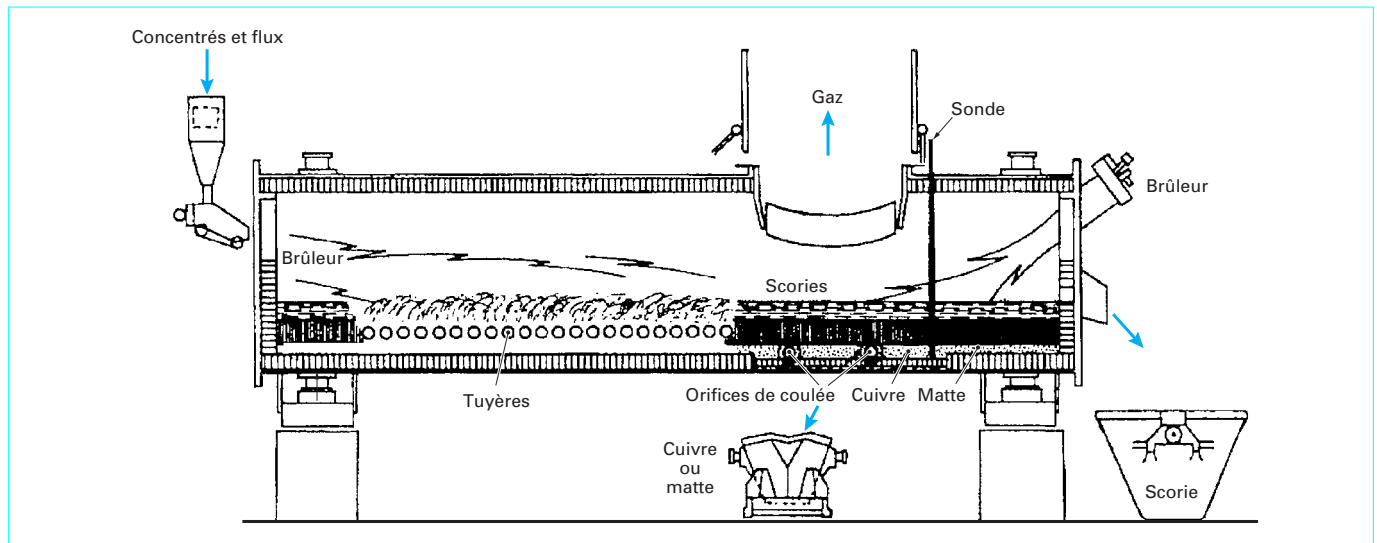


Figure 10 - Schéma du réacteur Noranda

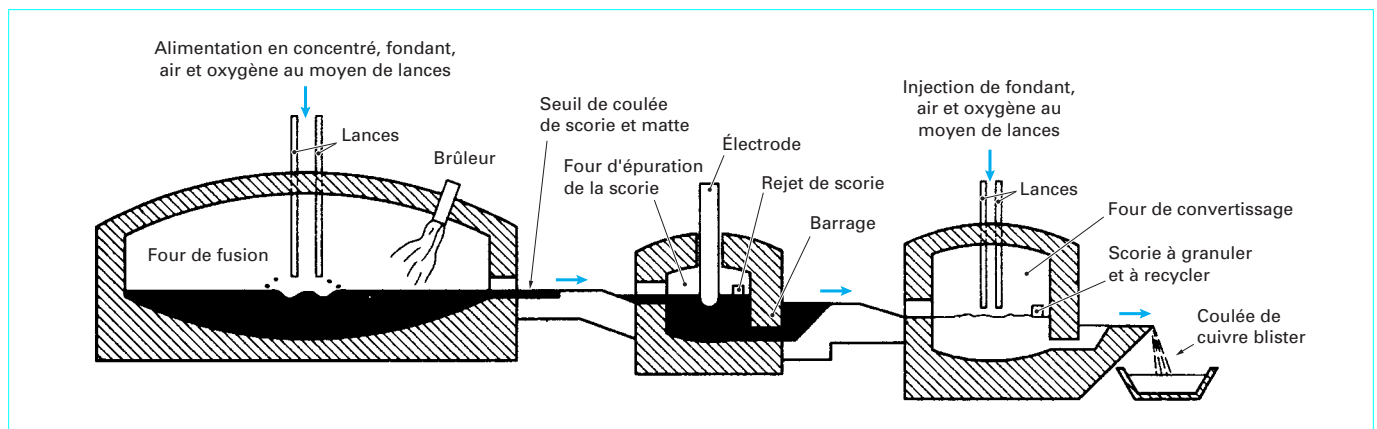


Figure 11 - Procédé Mitsubishi

1.2.2.3 Procédés et fours de nouvelle génération

Le procédé *Oxygen Sprinkle Smelting* est une amélioration des procédés de première génération ; il consiste à transformer un four à réverbère déjà existant en réacteur de fusion éclair à l'oxygène (Cormak, 1985). On remplace les brûleurs à fioul par des brûleurs multiples à oxygène et concentrés, montés sur le toit du four à réverbère (figure 12). Trois brûleurs sont utilisés pour la fusion des concentrés de chalcopirite et le quatrième pour la fusion éclair d'un concentré de pyrite cuprifère avec du charbon. Ce dernier brûleur a pour rôle de nettoyer en continu la scorie avant son écuimage. La température, qui reste uniforme, abaisse la vitesse de décantation de la matte, permettant ainsi de produire en continu une matte à haute teneur et une scorie propre dans un seul four (ce qui n'est pas réalisé par les procédés Outokumpu et Inco), et de faire une économie substantielle sur les investissements (Johnson et Jackson, 1983).

Le procédé *Siros melt*, inventé par les ingénieurs du CSIRO (Australie) puis le *procédé Isasmelt*, qui en dérive, font appel à un système de four à lance submergée (figure 13) par laquelle sont injectés l'air, l'oxygène (ou l'air enrichi en oxygène), le combustible

(fioul, gaz, charbon pulvérisé) ainsi que les particules fines, les poussières recyclées, les flux (calcaire et silice) et les réactifs. Étant donné que l'alimentation peut subir des variations en quelques minutes, un contrôle précis est obligatoire pour assurer une grande flexibilité, au point qu'un même appareil peut être conduit à transformer une matte en cuivre blister ou en cuivre de qualité anodique. L'alimentation est constituée par des morceaux et des grains fins. La taille maximale des morceaux acceptables est de 50 mm ; il s'agit généralement d'agglomérés directement approvisionnés au four. Les lances en acier, qui approvisionnent les fines, ont un diamètre maximal de 200 à 250 mm pour un four de 48 t/h. Ce procédé a permis d'augmenter à 250 000 t/an la production de cuivre de Mount Isa (Suttill, 1990 ; Player, 1998 ; Edwards, 1998). Le système est robuste, facilement réalisable et réparable, bien adapté à de petites installations et à la fusion de concentrés mixtes ou contenant des impuretés (Zn, Sn, As) qui sont volatilisées. Lorsque les concentrés de cuivre sont aurifères et que le tonnage est trop peu important pour justifier une raffinerie, on recherche la production d'un blister à teneur élevée et on assure alors, en permanence, l'alimentation et la coulée, réalisée par siphonage (Floyd et Lightfoot, 1985).

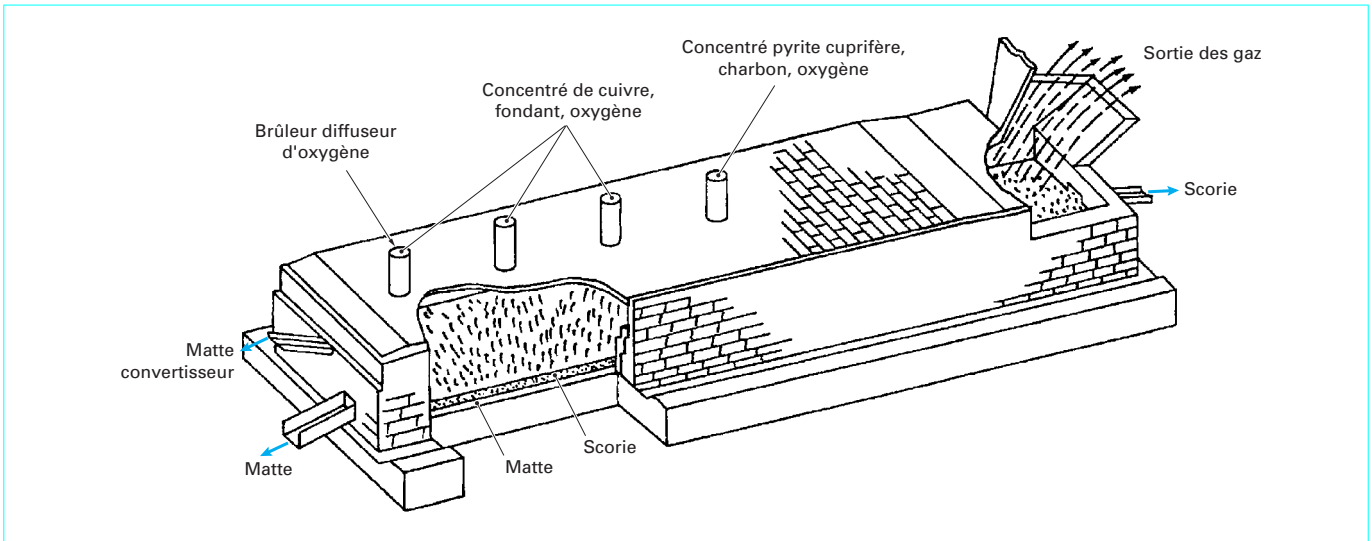


Figure 12 – Schéma du four *Oxygen Sprinkle Smelting*

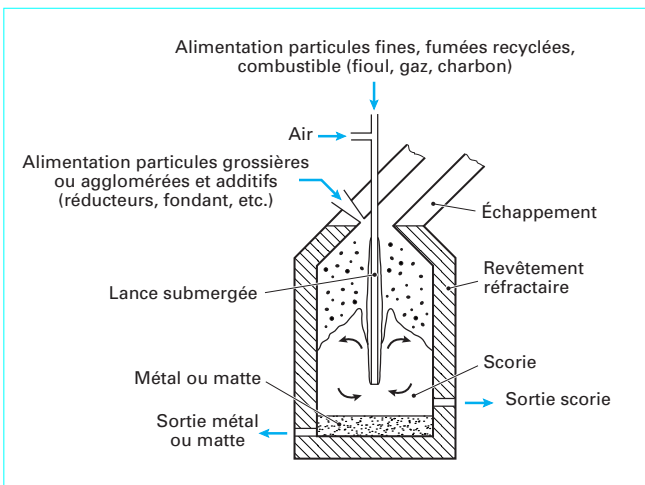


Figure 13 – Réacteur *Siromelt*

Les progrès actuels, tel que le **procédé QSL (Queneau-Schuman-Lurgi)**, dans la fusion éclair à oxygène visent à accomplir la fusion pour matte et le convertissage en une seule étape et dans un seul appareil, afin de supprimer le transport des poches de matte et de scories entre deux fours (Norman, 1996). Les sulfures de fer et de cuivre avec le flux de silice et l'oxygène sont alimentés par des brûleurs en plusieurs endroits, de sorte que l'on obtienne une complète oxydation et des gaz de combustion contenant 80 % de SO_2 . Le blister en fusion s'écoule à une extrémité du four et la scorie très appauvrie en cuivre à l'autre extrémité.

Dans le but de volatiliser les impuretés contenues dans la matte, Lurgi a développé le **procédé FCR (Flame Cyclone Reactor)**. Le procédé s'applique à des mattes très riches en cuivre (70 %). On opère en réacteur cyclone : le flux du concentré en suspension, dont les grains sont de dimensions inférieures à 50 μm , passe à travers un premier diffuseur où on admet de l'air enrichi en oxygène, puis au travers d'un deuxième diffuseur où on admet le gaz combustible et l'oxygène, l'ensemble donnant un air enrichi à 70 %

en O_2 . L'oxydation, la réduction et la volatilisation ont lieu dans un réacteur vertical. Le métal fondu, la matte, les scories sont séparés des gaz de combustion dans une chambre cyclone horizontale.

Il existe enfin le **procédé LSV (Lift Spray Vacuum)** qui, travaillant sous vide partiel, permet d'éliminer 97 % du plomb, 96 % du bismuth, 100 % de l'arsenic et 56 % de l'antimoine, contenus dans des mattes à 35-45 % de cuivre. On opère pendant une heure à 1 200 °C et sous une pression de 100 Pa (Harris et Allaire, 1989).

1.2.2.4 Comparaison des divers procédés

La comparaison est limitée aux principaux procédés utilisant l'oxygène (tableaux 1 et 2), procédés de fusion éclair et en bain fondu, en analysant les avantages et les inconvénients de chacun des procédés. De plus, un élément de comparaison très important est la qualité des émissions gazeuses.

Dans le choix d'un procédé, on privilégie en particulier les critères suivants :

- le degré d'enrichissement en oxygène et l'emploi d'oxygène industriel pur, qui influencent le bilan thermique et les volumes de matières traitées ;
- la nature de l'énergie, électrique ou thermique, et le coût comparé des combustibles ;
- la nature du concentré, la richesse en cuivre pouvant permettre de fondre jusqu'au métal avec de l'oxygène pur ou de l'air très enrichi ;
- la composition des gaz influençant à la fois le choix du procédé de fusion et le type de convertisseur.

1.2.2.5 Contrôle des paramètres physiques et chimiques des procédés

Au fur et à mesure que se banalise la pyroméallurgie à l'oxygène, les vitesses de réaction et la complexité des procédés augmentent. L'utilisation générale de réacteurs fermés condamne les techniques classiques telles que l'observation de la flamme ou l'aspect du bain. On doit donc faire appel à de nouveaux capteurs, au traitement des signaux et des données (Queneau et Marcusson, 1996). Les algorithmes qui prennent en compte les masses et les effets thermiques dans des réacteurs autogènes ou semi-autogènes exigent une information intelligible sur les entrées et les sorties.

Tableau 1 – Comparaison entre les procédés utilisant l’oxygène

Procédé	Enrichissement en O ₂ (% en volume)	Volume du concentré/ volume du réacteur	Flux de concentré [t/(h × m ² de surface du réacteur)]	Production de chaleur [kW/(t × m ³ de réacteur)]
Outokumpu (Harjavalta)	49	0,01	3,2	507
Outokumpu (Ashio)	40	0,01	3,1	517
Outokumpu (pilote Pori)	94	0,02	3,9	2 200
Noranda (Québec)	38	0,30	6,9	500
Isasmelt (Miami)	30	0,33	4,3	1 400

Tableau 2 – Avantages et inconvénients des procédés Outokumpu et Noranda

Comparaison	Procédé Outokumpu	Procédé Noranda
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Longue durée de vie • Volume de gaz de procédé assez faible • Grande expérience du procédé 	<ul style="list-style-type: none"> • Pas de préparation de la charge • Grande inertie thermique et chimique • Débit de concentré élevé
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> • Alimentation sèche et broyée • Contrôle sévère du réacteur • Faible débit de concentré 	<ul style="list-style-type: none"> • Durée limitée des réfractaires • Grand volume de gaz de procédé

Tableau 3 – Procédés de post-traitement des scories de cuivre

Procédé	Teneur en Cu de la scorie (% en masse) non traitée	Post-traitement	Teneur en Cu de la scorie (% en masse) traitée
Four à réverbère et convertisseur	0,41	Inutile	
Flash Outokumpu	1,0	Four électrique et flottation	0,32
Inco Flash	0,75	Flottation	0,5
Noranda	10 à 12	Flottation	0,5
Mitsubishi	Four électrique (inclus dans le procédé)	0,5

Il est essentiel de savoir opérer un mélange de concentré, de scraps et de résidus pour obtenir une opération stable. En conséquence, les trémies d'alimentation posent un problème difficile à résoudre : elles sont soumises à des cycles de remplissage et de vidage, de sorte qu'une mesure portant sur la variation de masse n'est pas possible. Le problème réside plutôt dans la détermination en continu de la composition des solides entrants. La technique d'analyse employée est basée sur la spectroscopie gamma par neutrons rapides. Les solides sont irradiés par des neutrons et émettent en réponse un spectre gamma caractéristique des noyaux présents et indépendant des effets de matrice ; la mesure convient à des analyses en continu sur une bande transporteuse.

Les hautes températures, ainsi que l'action simultanée des solides, des liquides et de l'atmosphère corrosive, rendent vulnérables les capteurs. Des pyromètres optiques sont généralement immergés manuellement pendant l'écumage et la coulée. Noranda a développé un périscope rétractable placé sur les tuyères pour mesurer la température ; étant muni d'une fibre optique, il transmet la lumière à des pyromètres extérieurs au réacteur (Pelletier *et al.*, 1988).

Les niveaux de la matte et des scories sont mesurables par des jauges gamma, un transmetteur étant situé sur un côté du four, un récepteur sur le côté opposé, mais on est limité par la largeur du four. On utilise peu les systèmes basés sur le laser ou les ultrasons par suite de la présence de poussières et de fumée. On préfère actuellement utiliser des microsondes électromagnétiques moins sensibles (Zeewy *et al.*, 1993).

Enfin, pour mesurer la concentration en oxygène dans le bain, on peut utiliser des zircons dopées, comme dans les aciéries à l'oxygène. Les gaz à l'intérieur et à l'extérieur du réacteur (O₂, CO, CO₂, H₂, SO₂) sont analysés à partir de prélèvements *in situ*.

1.2.2.6 Pertes de cuivre dans les scories

Les scories contiennent généralement 0,1 à 1,3 % Cu. Les pertes dans les scories de four à réverbère dépendent de la température, de la quantité de réducteur et de la composition de la charge du four. Les deux premiers paramètres sont liés et l'optimum se situe à une température de 1 250 à 1 300 °C pour une quantité de réducteur égale à 5 % de la charge. En pratique courante, on recycle au four à réverbère les scories du convertisseur qui contiennent une

teneur en cuivre élevée. Dans ce cas, les conditions réductrices de la fusion pour matte doivent être adaptées, afin que le four à réverbère délivre une scorie définitive. Il est évident que, dans les fours flash, un tel recyclage est impossible. Il existe dans ce cas des procédés de post-traitement des scories, résumés dans le tableau 3 (Premchand *et al.*, 1989 ; Fontana *et al.*, 1989).

1.3 Convertissage

Le convertissage de la matte est une opération nécessaire pour obtenir le **cuivre métal non raffiné** ou *blister* (appelé ainsi à cause de son aspect poreux).

La conversion consiste à oxyder la matte liquide par insufflation d'air ou d'air enrichi à l'oxygène. Elle a pour effet d'éliminer dans une scorie les métaux plus oxydables que le cuivre (et par conséquent le fer), tandis que la totalité du soufre, oxydé en SO_2 , est entraînée dans les gaz du four. La réaction est fortement exothermique et aucun apport en combustible n'est nécessaire. Le cuivre ainsi obtenu titre 98 à 99,5 % Cu et est allié aux métaux précieux. Il est ensuite coulé en anode en vue du raffinage électrolytique ou en lingot de cuivre blister.

Le convertisseur est actuellement considéré comme un réacteur produisant des gaz riches en SO_2 , valables pour la fabrication d'acide sulfurique, et capable de fondre des matériaux de récupération et des scraps. Dans certains cas, on alimente du concentré directement au convertisseur selon des quantités variant de quelques dizaines à plusieurs centaines de kilogrammes par tonne de matte (Johnson *et al.*, 1979).

Le convertissage d'une matte de cuivre, en dépit des progrès dans le domaine de la théorie, est encore une opération dont les résultats dépendent directement de l'opérateur. Des travaux de base ont eu pour but de simuler l'opération de convertissage, de l'optimiser en augmentant le rendement du soufflage et la quantité d'oxygène, et en optimisant le rapport FeO/SiO_2 (Themelis *et al.*, 1969).

1.3.1 Données de base

Parmi les composants de la matte et de la scorie de convertissage, SiO_2 détermine la teneur en fer de la scorie. La composition de la matte, de la scorie et des gaz d'un convertisseur sont les données de base des calculs thermodynamiques, des bilans et des programmes de simulation (Goto, 1979).

1.3.1.1 Vitesse de dissolution de SiO_2

La vitesse de dissolution de SiO_2 (complexant de Fe) conditionne la cinétique de complexation du fer. L'équation de base exprimant la vitesse de dissolution de la silice s'écrit :

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{kS}{c}$$

avec m moles de SiO_2 dissoutes dans la scorie,
 S surface d'une particule,
 c fraction de SiO_2 dans la scorie,
 k constante de vitesse.

Cependant, à partir de résultats expérimentaux, Goto (1979) propose l'équation générale suivante :

$$r = r_0 - 0,091 t/c$$

avec r_0 rayon de la particule de SiO_2 avant la dissolution,
 r rayon de la particule de SiO_2 après un temps réactionnel t .

1.3.1.2 Bilan thermique

On suppose que tous les composants de la matte, de la scorie et des gaz sont en équilibre très rapidement, étant donné la température interne élevée du convertisseur. À la quantité de chaleur produite, on doit ajouter celles des chaleurs sensibles des matériaux au démarrage, des chaleurs de transition et de fusion des composants, et de la chaleur sensible des briques, des matériaux et des éléments du convertisseur, pour obtenir H_e (**enthalpie à l'entrée**). Après avoir calculé les chaleurs sensible et latente de tous les composants à l'équilibre et après en avoir fait la somme des enthalpies, on obtient H_s (**enthalpie à la sortie**). Le bilan thermique est la différence ($H_e - H_s$). Si cette valeur est positive, la température du convertisseur augmentera jusqu'à ce qu'elle atteigne la température d'équilibre.

1.3.1.3 Programmes de simulation

Dans n'importe quel procédé de convertissage suivant des conditions opérationnelles différentes, les températures, les compositions, la durée et les quantités d'air peuvent être traitées comme données du programme. Les variations de températures du convertisseur, la composition de la matte, de la scorie et des gaz, les moments où on stoppe l'injection d'air peuvent être calculés. On peut ainsi prévoir à quel moment on doit effectuer l'ajout de la silice, qui joue sur la quantité de magnétite de la scorie (§ 1.3.2.1). Un agent réducteur peut aussi s'avérer efficace.

1.3.2 Déroulement de l'opération de convertissage

Le convertissage des mattes s'effectue en deux temps à partir de mattes à haute teneur en cuivre. C'est une opération délicate, qui consiste à séparer le fer par la scorie sous forme de fayalite, Fe_2SiO_4 .

Le **soufflage scorifiant** ou **soufflage pour la matte blanche** vise à former le silicate de fer par addition de fondant siliceux (70 à 98 % SiO_2). Le fer s'oxyde préférentiellement au cuivre, car son oxyde est extrêmement stable, et le soufre, lié au fer, est oxydé en SO_2 . Lorsque l'on a un déficit de SiO_2 , il se produit une certaine quantité de Fe_3O_4 , produit fatal de l'oxydation de la matte, conférant une viscosité élevée à la scorie et nuisant ainsi à la séparation du métal et de la scorie. La scorie est décaissée régulièrement et le volume est reconstitué par de nouveaux apports de matte. Après l'élimination de scories ferrifères, il ne subsiste pratiquement plus de fer et le produit restant est constitué par Cu_2S , c'est la matte blanche qui contient 80 % Cu et 20 % S.

Le **soufflage pour le cuivre** consiste à l'oxyder. Tant qu'il reste du soufre, le cuivre oxydé est reconverti en sulfure de cuivre jusqu'au moment où tout le soufre ait été oxydé. Il ne reste alors que le cuivre métal légèrement chargé en oxygène. L'opération exothermique produit des gaz chauds très riches en SO_2 .

Les mattes ont des teneurs en cuivre très variables, mais la tendance est à une augmentation notable des teneurs. Cette tendance est le résultat soit de la calcination des concentrés avant le four à réverbère, soit de la fusion en four électrique et en four flash. Des teneurs de 50 et 60 % de Cu ne sont pas actuellement exceptionnelles.

Les teneurs en zinc peuvent être de plusieurs pour-cent, de même que les teneurs en plomb. Ces deux éléments sont éliminés dans les scories de convertissage ou volatilisés sous forme d'oxydes.

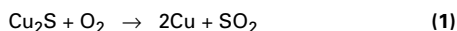
Lorsque la matte contient du nickel comme à Falconbridge (14,8 % Ni), ou à Empress (9,5 % Ni), on n'effectue qu'un soufflage scorifiant et on obtient une matte blanche cupronickelifère déferée. La séparation du Ni et du Cu est réalisée par flottation différentielle, après refroidissement lent, ou par hydrométallurgie.

Les impuretés métalloïdiques comme l'arsenic, l'antimoine et le bismuth se volatilisent en partie au cours de la première phase de

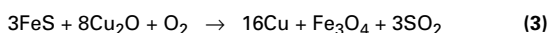
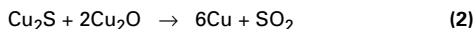
l'opération, mais, dès qu'apparaît le cuivre métallique, elles se dissolvent dans le métal et restent dans le blister. Elles sont éliminées ensuite lors du raffinage électrolytique, dans les boues anodiques.

1.3.2.1 Formation de Fe₃O₄

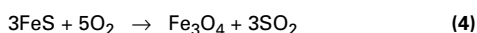
Un ensemble de réactions concourt à la formation gênante de Fe₃O₄ et coexiste avec la réaction d'oxydation de Cu₂S :



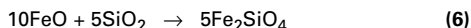
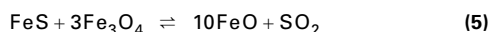
Lorsque l'alimentation du convertisseur est relativement éloignée du soufflage dans les systèmes opérant avec une lance notamment, on assiste à une réaction entre matte et scorie qui produit du blister et du Fe₃O₄ :



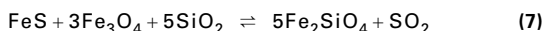
Dans les convertisseurs classiques, on a simultanément la réaction (1) et la réaction (4) d'oxydation de FeS :



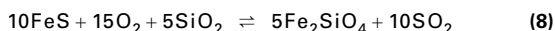
En présence de silice et à température élevée ont lieu les réactions suivantes :



Soit encore, par addition des réactions (5) et (6) :



Mais on peut encore avoir par oxydation directe :



En considérant les réactions (4) et (7), il apparaît que le ratio de la quantité de FeS réagissant pour former la magnétite à la quantité de FeS nécessaire pour donner la fayalite, après formation de la magnétite, est de 9/1. Pour que le procédé soit autosuffisant sur le plan énergétique, on constate que ce ratio doit être supérieur à 9, ce qui entraîne la production d'importantes quantités de Fe₃O₄ (Bailey *et al.*, 1972). Afin d'éviter cette difficulté, on est amené à traiter des mattes à haute teneur en cuivre, en utilisant de l'air enrichi en oxygène et en modifiant la fluidité des scories.

1.3.2.2 Emploi de mattes à haute teneur en cuivre

Lorsque l'on traite des mattes à haute teneur en cuivre (> 60 %) et à faible teneur en fer (< 10 %), on opère un soufflage scorifiant à l'air pendant 50 à 90 min et un soufflage pour le cuivre pendant 300 min environ. La teneur des gaz en SO₂ est de 12 à 17 % à l'entrée du refroidisseur des gaz de convertissage. Dans ce cas, il est inutile d'utiliser de l'air enrichi en oxygène pour suppléer au déficit énergétique.

1.3.2.3 Emploi d'oxygène

La production massive d'oxygène a permis d'enrichir l'air soufflé dans les buts évidents d'augmenter la capacité des usines et d'accélérer les cinétiques réactionnelles. Cette utilisation de l'oxygène permet d'atteindre une marche autosuffisante sur le plan énergétique. Pour éviter les surchauffes au nez des tuyères, on effectue des additions au convertisseur :

— les additions directes de concentrés, qui entraînent une consommation d'oxygène ;

— les additions « froides », qui représentent 10 à 15 % de la charge fondue et qui sont constituées par des scories des fours à anodes et à barres à fils (*wire-bars*), des scories du convertissage, des scraps de cuivre, etc. Les additions froides conduisent à utiliser le convertisseur simultanément pour le convertissage et pour la fusion et elles sont utilisées maintenant de façon quasi générale.

1.3.2.4 Fluidité des scories

Les scories de convertissage sont du type silicate ferrosferriques (Blazy et Jdid, 1997), formées en atmosphère oxydante grâce à l'utilisation d'un flux riche en SiO₂ (quartzite par exemple). Elles sont souvent recyclées au four de fusion pour matte. Pour une teneur de matte constante, la quantité de silice a pour action de diminuer la formation de Fe₃O₄ dans la scorie en abaissant son activité et la température du four (tableau 4). De même, une addition d'hydrocarbures en fin d'opération de soufflage a un effet analogue au précédent.

Tableau 4 – Exemple illustrant l'action de la silice sur la formation de Fe₃O₄ et sur la température pour une matte riche (75 % en masse Cu)

Ajout de silice (t/t de matte)	Activité de Fe ₃ O ₄ calculée	Teneur en Fe ₃ O ₄ de la scorie (% en masse)	Température du four (°C)
0,08	0,9	29,0	1 270
0,16	0,7	25,0	1 215

Certains praticiens (Goto et Kanamori, 1992) ont comparé la fluidité de la scorie à partir des diagrammes de température des systèmes Cu₂O-Fe₂O₃-SiO₂ et Cu₂O-Fe₂O₃-CaO. Ils concluent que dans certaines opérations une scorie calcique abaisse la température et la teneur en cuivre des scories. L'abaissement de la quantité de scorie recyclée au four de fusion entraîne des teneurs de plusieurs dixièmes de pour-cent de soufre dans le blister, ce qui implique par la suite un raffinage thermique du blister dans le four à anode.

1.3.3 Impact environnemental

Une usine d'acide sulfurique est généralement située à proximité du convertissage pour traiter des gaz titrant au moins 6 à 7 % de SO₂. Les problèmes qui se posent sont des problèmes de corrosion et d'infiltration, lorsqu'il y a une aspiration insuffisante dans la hotte du convertisseur afin de ne pas diluer le SO₂. Lorsque l'on suspend les opérations pendant plusieurs heures, on maintient seulement l'agitation du convertisseur. Cette interruption entraîne un ralentissement de la conversion, mais provoque la corrosion de l'appareil et induit des infiltrations d'air dues à l'abaissement inéluctable de la température dans l'appareil. Pour répondre à ces inconvénients, un effort est effectué pour pouvoir accepter à l'usine d'acide sulfurique des gaz titrant en moyenne moins de 3 % de SO₂. Les émissions fugitives lors du décrassage des scories ou de l'alimentation en matte posent aussi des problèmes difficiles à régler et toujours très coûteux. L'appareil Hoboken constitue un sérieux progrès en la matière (§ 1.3.4).

Les émissions de SO₂ sont très variables suivant les pays comme le montrent les moyennes établies en 1992 pour certains d'entre eux (Carter et Suttill, 1992) :

- Canada 718 kg/t Cu ;
- États-Unis..... 115 kg/t Cu ;
- Europe..... 30 kg/t Cu ;
- Japon 4 kg/t Cu.

Si l'on compare les productions de gaz de combustion pour de nouvelles et anciennes installations, on constate qu'actuellement l'émission horaire de gaz est très réduite (tableau 5). De plus, la consommation d'énergie est réduite de 75 à 76 % avec les nou-

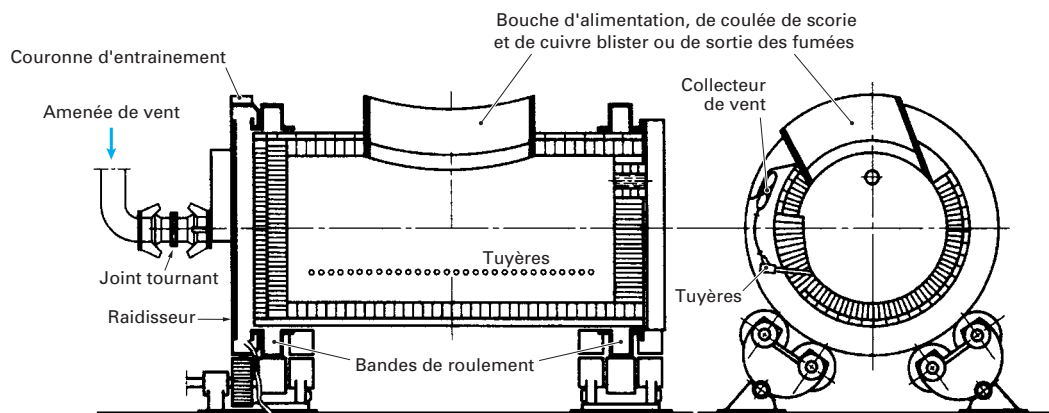


Figure 14 - Convertisseur Pierce-Smith

veaux procédés de fusion. En effet, en récupérant pratiquement toutes les émissions de soufre, le gaz émis ne titre que 100 p.p.m. de SO_2 . On arrive par cogénération à atteindre 85 % des besoins en énergie (§ 2).

Tableau 5 - Comparaison entre la capacité et les émissions gazeuses dans les installations nouvelles et anciennes

Caractéristiques	Nouvelle usine	Ancienne usine
Capacité..... (t de concentré/an)	1 215 000	610 000
Émission SO_2(kg/h)	91	2 132
Émission NO_x(kg/h)	4,1	9,5

1.3.4 Convertisseurs de matte de cuivre

Les convertisseurs sont des appareils de forme cylindrique, afin de privilégier le rapport surface/volume, diminuant par leur configuration les pertes de chaleur. Ces pertes sont également limitées par des vitesses de réaction élevées correspondant au brûlage du soufre de la matte. Les convertisseurs à cuivre sont les héritiers directs des convertisseurs d'aciérie. Toutefois, opérant sur le cuivre, il a fallu placer leurs tuyères latéralement pour souffler dans le bain de matte, hors du cuivre qui se concentre au fond de l'appareil.

Cette invention française de Pierre Manhès des Eguilles date de 1880. Elle fut suivie trente ans plus tard par l'emploi d'un revêtement réfractaire basique préconisé par Peirce et Smith aux États-Unis, en même temps qu'ils préconisaient la forme cylindrique horizontale du convertisseur en lieu et place des appareils verticaux dits *Great-Falls*, dont la forme était imitée de celle des convertisseurs à acier, mais élargie horizontalement.

Un perfectionnement a été apporté à l'appareil cylindrique horizontal en l'équipant d'un siphon latéral pour l'évacuation permanente des gaz de réaction, avec un minimum de dilution. Cela permet de capter ces gaz et de les traiter en totalité dans une usine d'acide sulfurique, ce qui évite toute pollution. La capacité des tuyères d'injection est élevée (800 Nm^3/h par tuyère), mais, malheureusement, on observe une tenue médiocre du revêtement à la corrosion. Le procédé mis au point aux usines de Hoboken près

d'Anvers en Belgique, est appliqué dans plusieurs fonderies de cuivre importantes : Glogow et Legnica en Pologne (White, 1986), Inspiration aux États-Unis (Dayton, 1977), Paipote au Chili (Gomez, 1979).

Les figures 14 et 15 représentent respectivement un convertisseur classique Peirce-Smith et un convertisseur Hoboken. Les gaz sont captés par une hotte fixe pour les convertisseurs de type Peirce-Smith en limitant leur dilution. On évite aussi leurs émissions fugitives avec un système de rideau d'air : en effet, pourvu seulement d'une hotte fixe, le convertisseur Peirce-Smith projette dans le hall de travail des gaz polluants lors du déchargement des scories et du chargement de la matte liquide. Ces émissions fugitives sont collectées par un ventilateur de grande capacité, mais leur captage a toujours pour effet une dilution de SO_2 . Aussi, le captage des gaz dans le convertisseur Hoboken est-il résolu par une aspiration constante des gaz.

1.3.5 Nouveaux procédés de convertissage des mattes

Bien que relativement ancien, le **procédé Top Blown Rotary Converter** (TBRC) reste toujours d'actualité. Il a été mis au point, dans les années 1950, par Inco's Copper Cliff Nickel Refinery (CCNR) pour la fusion des concentrés de nickel et de cuivre [M 2 240]. L'appareil est un convertisseur rotatif de 40 t/h de capacité. Il est incliné de 18° sur l'horizontale lorsqu'il est en fonctionnement normal (figure 16). Après la phase de chargement, la charge est portée à 1350°C par une lance alimentant par le haut du gaz naturel et de l'oxygène. À cette phase succède la phase de soufflage qui, grâce à de l'oxygène sous pression, permet d'atteindre une température de 1600°C sans nécessiter l'apport de combustible. Enfin, on termine par une phase de réduction obtenue par du coke de pétrole. Les fortes températures mises en œuvre nécessitent l'emploi d'un revêtement en briques chromomagnésite. Malheureusement, l'usure du revêtement est considérable : pour éviter qu'il passe en solution dans la scorie, on améliore sa tenue en ajoutant de la magnésie et en abaissant la température de coulée. L'émission des poussières lors du chargement des concentrés ou du soufflage est fonction de la vitesse de rotation du convertisseur (10 à 25 tr/min). Entre les techniques utilisant le soufflage par le haut et le soufflage par le fond, la préférence de certains praticiens va au soufflage par le fond qui permet une meilleure efficacité de l'oxygène que le soufflage par le haut (Holt *et al.*, 1986).

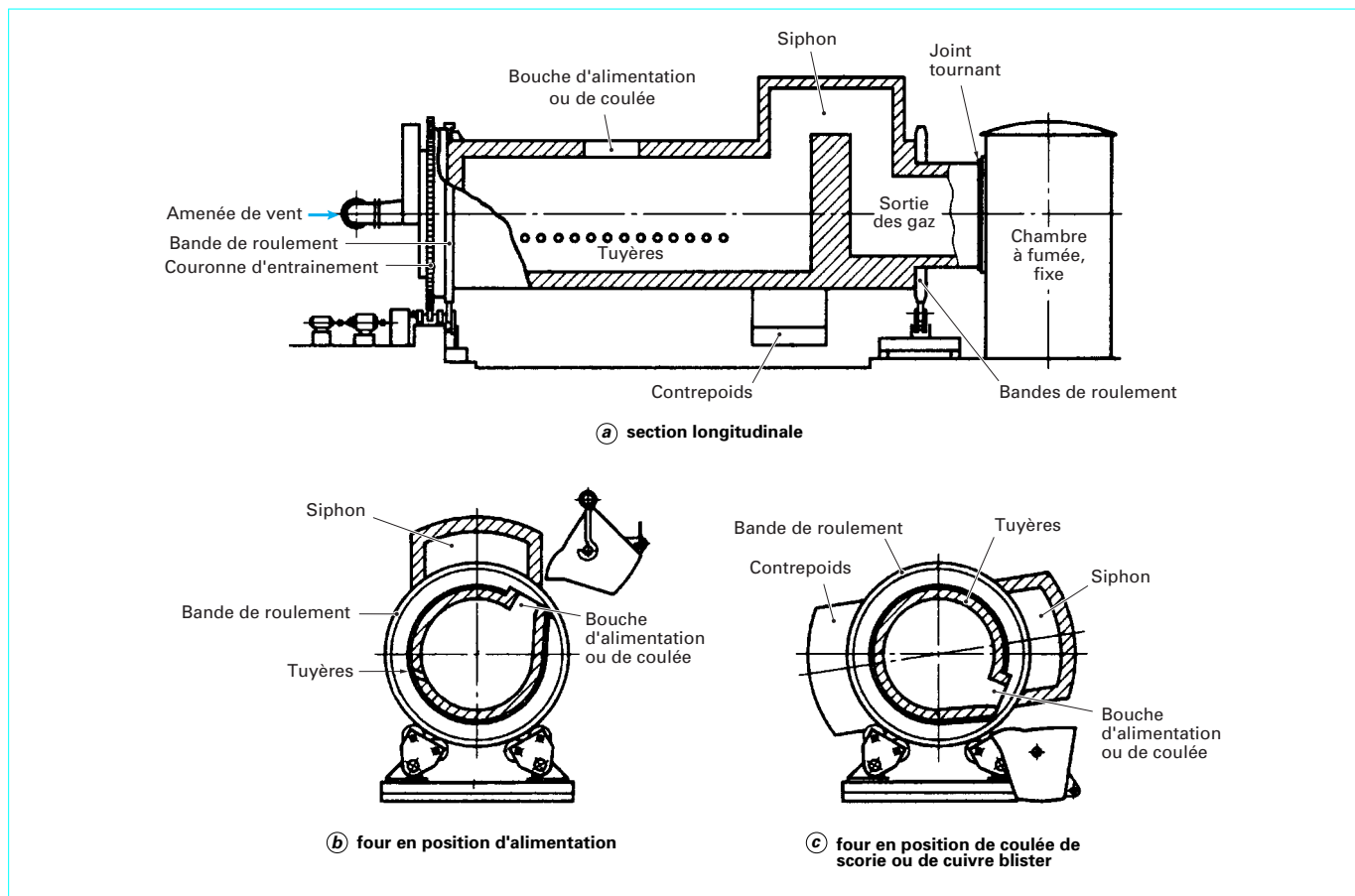


Figure 15 - Convertisseur Hoboken

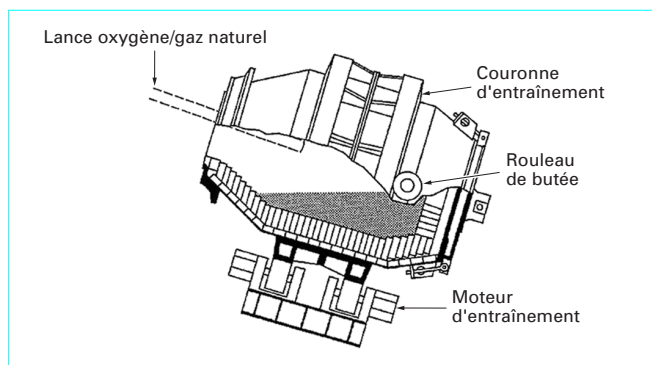


Figure 16 - Convertisseur TBRC

Un autre procédé est le **procédé de conversion Codelco** où le convertissage est réalisé en deux étapes [M 2 240]. L'appareil est alimenté par une matte liquide à 48 % Cu provenant d'un four à réverbère, par du concentré de cuivre riche (39 % Cu) et par un ajout de silice. On extrait du métal blanc, titrant 73,77 % Cu, et une scorie sans interrompre l'injection d'air enrichi à l'oxygène (Campos et Queriolo, 1979). Le métal blanc est envoyé ensuite à un convertisseur conventionnel pour donner un blister. Le gaz extrait contient 6 à 12 % SO₂.

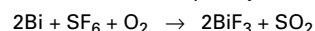
De nombreux appareils récents, qui sont à l'origine de procédés nouveaux (figure 17), sont apparus dans les années 1980. Suivant Phelps (1991), on distingue en priorité les procédés suivants :

Le **procédé Kennecott-Outokumpu** utilise l'oxygène pur pour produire du cuivre métallique et une scorie titrant 15 à 20 % Cu, à partir d'une matte solide broyée, refroidie afin d'éviter les émissions de SO₂ pendant le transport. La teneur en cuivre de la scorie dépend de sa nature fayalitique ou ferritique et elle est fonction du soufre contenu dans le blister, une basse teneur ne pouvant être atteinte que par oxydation très poussée. Le four de convertissage Outokumpu est un four flash de taille plus réduite que celui utilisé dans la fusion pour matte des concentrés.

Le **procédé Inco Flash** traite une matte solide broyée et peut aussi traiter du sulfure de cuivre. Le four est horizontal avec une injection horizontale de l'oxygène et du fioul. La matte est convertie directement en un semi-blister. Ce procédé nécessite un courant gazeux très fort pour l'évacuation des gaz.

Le **procédé Noranda Continuous bath converting** consiste à ajouter la matte au produit en fusion. Des tuyères submergées soufflent de l'air enrichi en oxygène. La phase cuivre contient des inclusions de Bi, As, Sb. La récupération de Cu est comparable à celle des autres méthodes. Les impuretés peuvent être enlevées par deux méthodes :

— la première vise à éliminer Bi par injection de SF₆ :



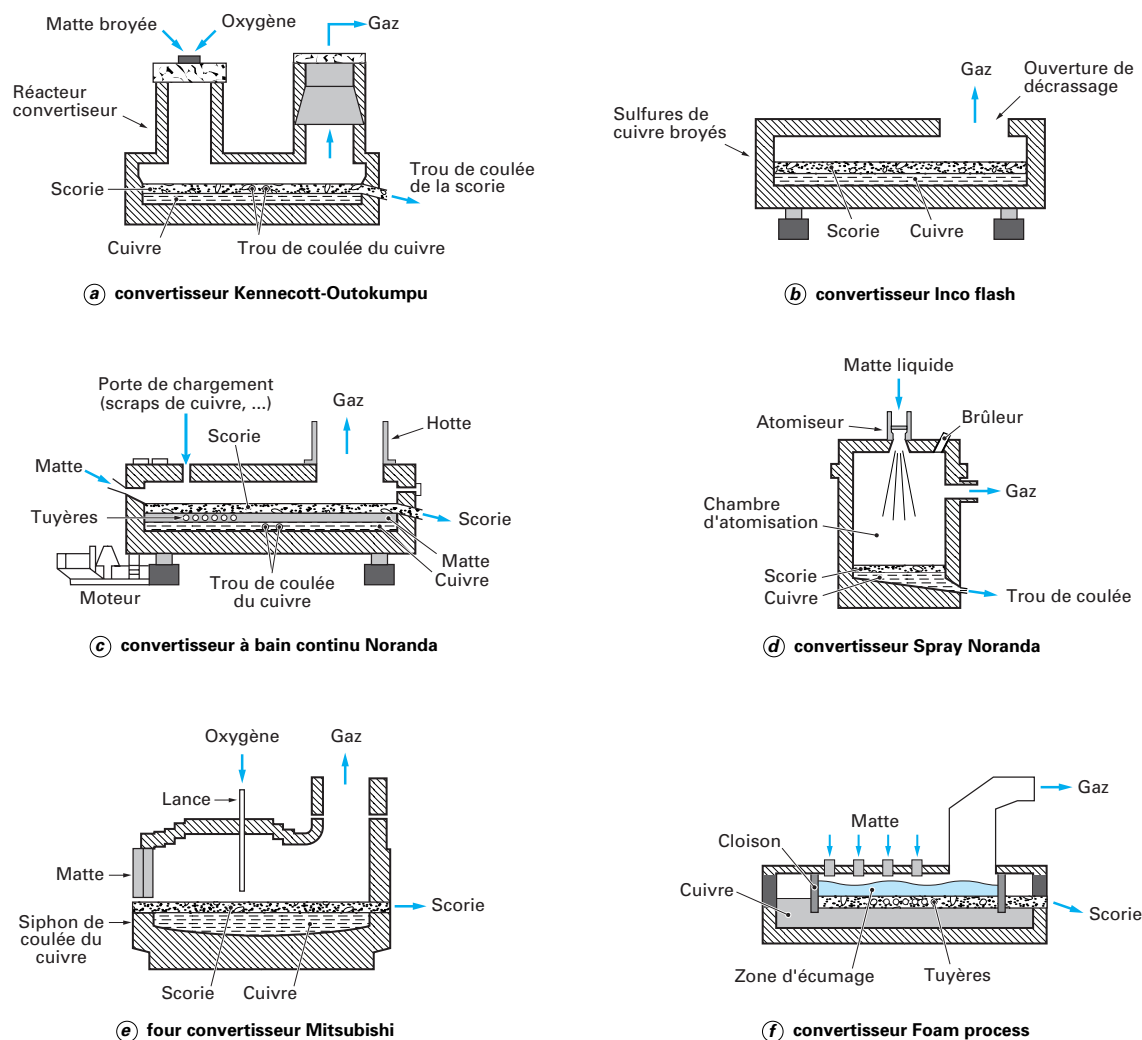
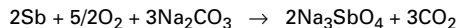


Figure 17 – Procédés de convertissage en continu

— la deuxième permet d'éliminer Sb (et As), par injection de carbonate de soude et d'oxygène :



Il existe encore des procédés consistant à atomiser de la matte liquide (**Noranda Spray Converter**) ou à provoquer une écume (**Foam Process**) en multipliant les tuyères d'injection de O₂ (16 tuyères pour un four de 10 m × 2,5 m avec un débit horaire de 20 000 Nm³ correspondant à un débit de matte de 1 500 t/j).

Tous les procédés nouveaux répondent au souci d'éviter la production de grands volumes de gaz à basse teneur en SO₂, provoqués par les infiltrations d'air et les émissions fugitives dues au convertissage en discontinu.

1.4 Fabrication des lingots et des anodes

Le **cuivre blister**, qui sort des convertisseurs à l'état liquide, est épuré avant d'être soumis au raffinage électrolytique. Il en est de même pour le **cuivre noir** qui est un cuivre brut contenant du fer

et un peu de soufre provenant en grande partie du recyclage des déchets, ou des procédés Noranda et Mitsubishi, ou encore de la fusion réductrice d'oxydes de cuivre.

Avant leurs coulées pour fabriquer des lingots, le cuivre blister ou le cuivre noir subissent un affinage au feu en deux étapes.

La **première étape** consiste à oxyder les impuretés plus oxydables que le cuivre. Le fer est ainsi scorifié et le soufre est éliminé sous forme de SO₂. L'arsenic, le plomb et l'antimoine sont en partie éliminés avec le fer. Pendant la fusion, si la charge de départ est à l'état solide, on règle la flamme des brûleurs avec de l'air enrichi à l'oxygène pour donner une flamme oxydante (marche dite en oxyfuel). Lorsque le bain liquide est réalisé, on souffle de l'air comprimé dans le bain lui-même avec des lances en acier inoxydable. Cette opération provoque un jaillissement de cuivre liquide qui multiplie l'aire de sa surface réactionnelle. Elle peut être aussi réalisée dans un four rotatif en soufflant à travers le revêtement réfractaire. Une partie de l'oxygène donne de l'oxyde Cu₂O qui reste dans le cuivre métallique. Il existe à 1 060 °C un eutectique (Cu + Cu₂O)_{liquide} à 0,38 % O₂. La saturation est atteinte pour

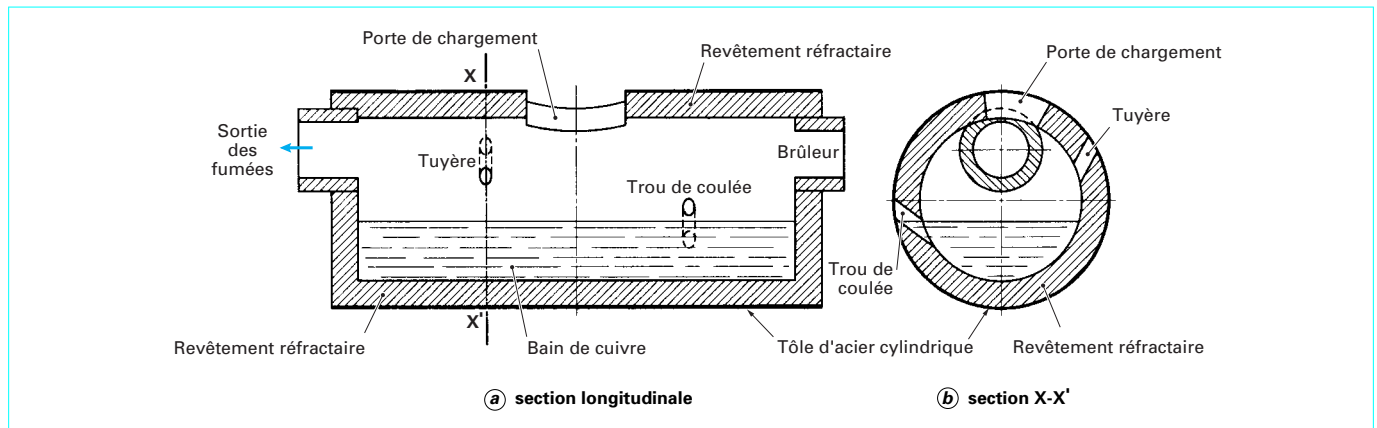


Figure 18 – Four à anodes rotatif horizontal

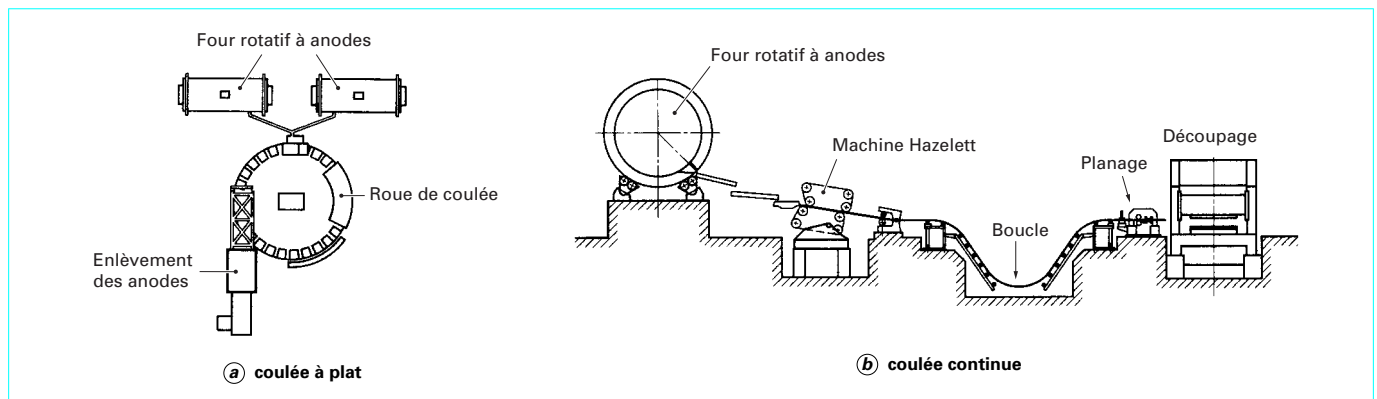


Figure 19 – Coulée des anodes

0,9 % O₂ à 1 150 °C. À la fin de l'oxydation, on obtient un cuivre à 0,6 % O₂ et 0,001 % S.

La **deuxième étape** est une réduction qui a pour but de chasser l'oxygène qui, à la solidification, donnerait du Cu₂O. Cette très ancienne technique s'appelle le *perchage* car elle peut être réalisée avec du bois vert, dont l'immersion provoque un dégagement brutal de CO et H₂ lors de sa carbonisation. Actuellement, on emploie de préférence des produits pétroliers et des réducteurs.

1.4.1 Fours d'affinage

L'affinage est effectué dans deux types de fours :

- les **fours rotatifs horizontaux** (figure 18), qui reçoivent une charge liquide de blister. La rotation sert à faciliter la coulée et convient bien pour des quantités très réduites à affiner (quelques tonnes à 10 t/h) ;

- les **fours à reverbère** qui peuvent recevoir une charge liquide ou une charge solide, la charge étant fondue par fournées interrompues. La fusion est rapide et cette technique convient bien pour le traitement de lots importants de cuivre solide.

1.4.2 Coulée des anodes

On coule les anodes en vue du raffinage électrolytique du cuivre obtenu par convertissage. Le plus ancien procédé est la **coulée à plat** dans des moules en cuivre disposés sur une roue horizontale de coulée. Une des grandes faces de l'anode est constituée par la surface libre supérieure du liquide, qui doit être aussi plane que

possible et qui sera nécessairement un peu plus chargée en oxyde que la masse du métal. On enduit le moule de sulfate de baryum qui facilite le démoulage. La quantité de métal approvisionné dans chaque moule et la rotation de la roue sont automatisées afin d'obtenir une grande régularité de l'épaisseur des anodes. Deux fours à anodes alimentant une roue de coulée à grande vitesse automatisée peuvent convenir dans une usine de 150 000 t/an (figure 19a).

Une méthode plus récente est la **coulée en continu** d'un ruban entre les deux bandes métalliques d'une machine spéciale. Ce sont les procédés Hazelett et Contilnode, dont les réalisations modernes atteignent une capacité de 65 t/h. Les anodes sont découpées à la cisaille à la sortie de la bande continue (figure 19b).

Exemple : à l'usine de Gresik (Papouasie, Nouvelle Guinée), le procédé Hazelett de coulée en continu produit un ruban de 90 cm de large et de 43 mm d'épaisseur (Phelps, 2000).

1.5 Traitement des poussières et du SO₂

Les opérations de fusion et de conversion donnent lieu à l'émission de gaz chargés de poussières de SO₂ et de NO_x. Il faut éviter de diluer les gaz, car la concentration en SO₂ des gaz traités à l'usine d'acide sulfurique doit être supérieure en moyenne à 4 % SO₂. Cette limite, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.2.2, a été d'ailleurs une des causes du développement de la fusion éclair et de la fusion en bain fondu, de l'emploi de l'oxygène, des améliorations apportées au convertissage.

Dans un système moderne de traitement de gaz, on relève toute une suite d'opérations très coûteuses.

■ Les **gaz de convertissage** sont collectés et envoyés à un système d'épuration. Cependant, on est obligé de les diluer pour réguler leur température dont le maximum admissible est 650 °C. Cette obligation a cependant un avantage, car on évite ainsi la formation de SO₃ qui rend les poussières collantes pour de fortes concentrations d'acide sulfurique. Les gaz passent ensuite dans une chaudière où leur température décroît de 650 °C à 300-325 °C. On produit ainsi de la vapeur. Enfin, les gaz refroidis à 120 °C passent dans un séparateur électrostatique qui capte les poussières avec un rendement de 98 à 99 %. À l'issue du dépeussierage, les gaz sont lavés dans une tour où on les humidifie par un contre-courant de solution acide à 1-2 % de H₂SO₄. À leur sortie, ils sont mélangés avec les gaz de la fusion éclair et le mélange passe dans un précipitateur électrostatique d'humidité. Après séchage dans une tour où l'on utilise de l'acide sulfurique à 95 % pour enlever toute trace d'humidité, les gaz secs sont envoyés à une tour d'absorption où le rendement de conversion de SO₂ en SO₃ est de l'ordre de 99,8 % pour un gaz entrant à 6,5 % SO₂. Le gaz à la sortie de la tour d'absorption titre environ 140 p.p.m. SO₂.

Exemple : à Tamano (Nakamura *et al.*, 1979), les teneurs en SO₂ des gaz sont les suivantes :

- gaz de la fusion éclair : 6,5 à 8,0 % SO₂ ;
- gaz du convertisseur : 6 à 10 % SO₂ ;
- entrée de la désulfuration : 6 à 7,5 % SO₂ ;
- sortie de la désulfuration : 100 à 180 p.p.m.

À la sortie de la désulfuration, les gaz sont mélangés avec les émissions fugitives des convertisseurs pour être évacués par la cheminée dont la hauteur est conditionnée par les contraintes de la protection de l'environnement. Le calcul de la **hauteur minimale de la cheminée** (*H* en mètre) est basé sur la formule suivante (Brice, 1990 ; Leygonie, 1993) :

$$H = S^{1/2} \times (R \times \Delta T)^{-1/6}$$

avec $S = (b \times q) / Cm$,

b constante égale à 340 pour les oxydes de soufre et d'azote, et 680 pour les poussières,

q débit des poussières (en kg/h),

Cm valeur admissible des retombées en poussières en (mg/Nm³) ou des teneurs admissibles des gaz rejetés dans l'atmosphère (en mg/Nm³ de SO₂ et NO_x),

R débit de combustion (en m³/h),

ΔT différence entre la température des gaz à la sortie de la cheminée et la température ambiante.

La constante *Cm* varie selon que la fonderie se situe en zone fortement, moyennement ou faiblement urbanisée et industrialisée. Pour les poussières en milieu moyennement industrialisé, une valeur de *Cm* admissible est de l'ordre de 0,1 mg/m³.

■ Une autre voie pour se débarrasser du SO₂ est la **fabrication de SO₂ liquide**. Le gaz doit être séché en utilisant le procédé à l'acide sulfurique, dont l'étape de déshydratation utilise un acide à 96-97 %. Le gaz sec dont la pression est de 0,06 bar passe par une tour de pré-refroidissement où il est lavé avec du SO₂ liquide. Il est ensuite liquéfié dans un condenseur qui utilise un réfrigérant circulant dans un système interne de réfrigération. Dans une première étape, la liquéfaction s'opère à -45 °C et dans une seconde à -62 °C. SO₂ liquide sort à -50 °C et est collecté puis pompé vers le circuit du réfrigérant et enfin stocké à 0-10 °C. Il contient moins de 2 p.p.m. d'acide et moins de 50 p.p.m. d'eau.

Exemple : il faut citer l'installation de Rönnskar (Suède) dont la description est faite par Rönnskar *et al.* (1981).

■ Les **poussières**, une fois recueillies et suivant les quantités qu'elles représentent, sont recyclées au four de fusion ou inertées. Le retour au four de fusion peut avoir des conséquences fâcheuses

à la suite d'accumulation d'impuretés qui tournent en rond et qui finissent par venir polluer le métal. C'est le cas de Sb et Bi que l'on retrouve dans le blister, puis dans les boues anodiques, mais aussi dans les cathodes (Hoffmann, 1994 ; Pirit, 1994 ; Serrano *et al.*, 1994).

Exemple : la fonderie de Chino (Nouveau Mexique) est à citer pour le recyclage des poussières, des boues et le traitement de SO₂ (figure 20).

Lorsque les quantités de poussières sont faibles et que l'on consent à la perte en métal qu'elles contiennent, on peut les inertes en utilisant le procédé *Cashman* (anonyme, 1987) qui est basé sur une acidification à chaud et une oxydation ayant pour effet de mobiliser l'arsenic sous forme de scorodite (FeAsO₄·2H₂O), que l'on recueille dans un gâteau de filtration. La stabilité de la scorodite n'est cependant assurée que pour des pH compris entre 3 et 7.

2. Électrorefinage

L'usage du cuivre comme conducteur électrique et son aptitude à être tréfilé exigent un cuivre à haute pureté supérieure à 99,95 % Cu. Le cuivre blister, après avoir été coulé et affiné au feu, constitue l'anode soluble qui donne des ions Cu²⁺ en solution sulfurique. Ces derniers se déposent à l'état métallique sous l'action d'un courant électrique continu sur une cathode en cuivre.

2.1 Base théorique

Selon la loi de Faraday, la quantité déposée *Q* (en g) est fonction de l'intensité de courant *I* (en A) et du temps *t* (en h). L'opération s'effectue avec un certain rendement η et la relation s'écrit :

$$Q = 1,186 \eta I t$$

Il suffit d'une force électromotrice faible, de quelques dixièmes de volts, à appliquer entre anode et cathode ; l'énergie consommée étant compensée par celle de l'oxydation à l'anode. En pratique, la chute de tension dans une cuve de raffinage est de 0,2 à 0,3 V, de sorte que l'énergie consommée par tonne est de l'ordre de 250 kWh.

2.2 Composition des anodes

La teneur en cuivre des anodes se situe aux environs de 99 % Cu. Pour des teneurs supérieures, l'anode est considérée comme très pure. En pratique, un grand nombre d'impuretés de métaux et de métalloïdes subsiste en faibles quantités dans le cuivre anodique et suivant leurs teneurs, elles induisent ou non des pénalités (tableau 6).

Tableau 6 – Impuretés contenues dans les anodes
(teneurs en masse)

Élément	Niveau moyen	Niveau maximal
Ni	0,3 %	0,5 %
Pb	0,1 %	0,3 %
As	0,2 %	0,4 %
Sb	–	500 p.p.m.
As + Sb	0,2 %	0,4 %
Bi	10 p.p.m.	500 p.p.m.
Se	< 400 p.p.m.	400 p.p.m.
Te	< 100 p.p.m.	200 p.p.m.
Sn	–	0,4 %

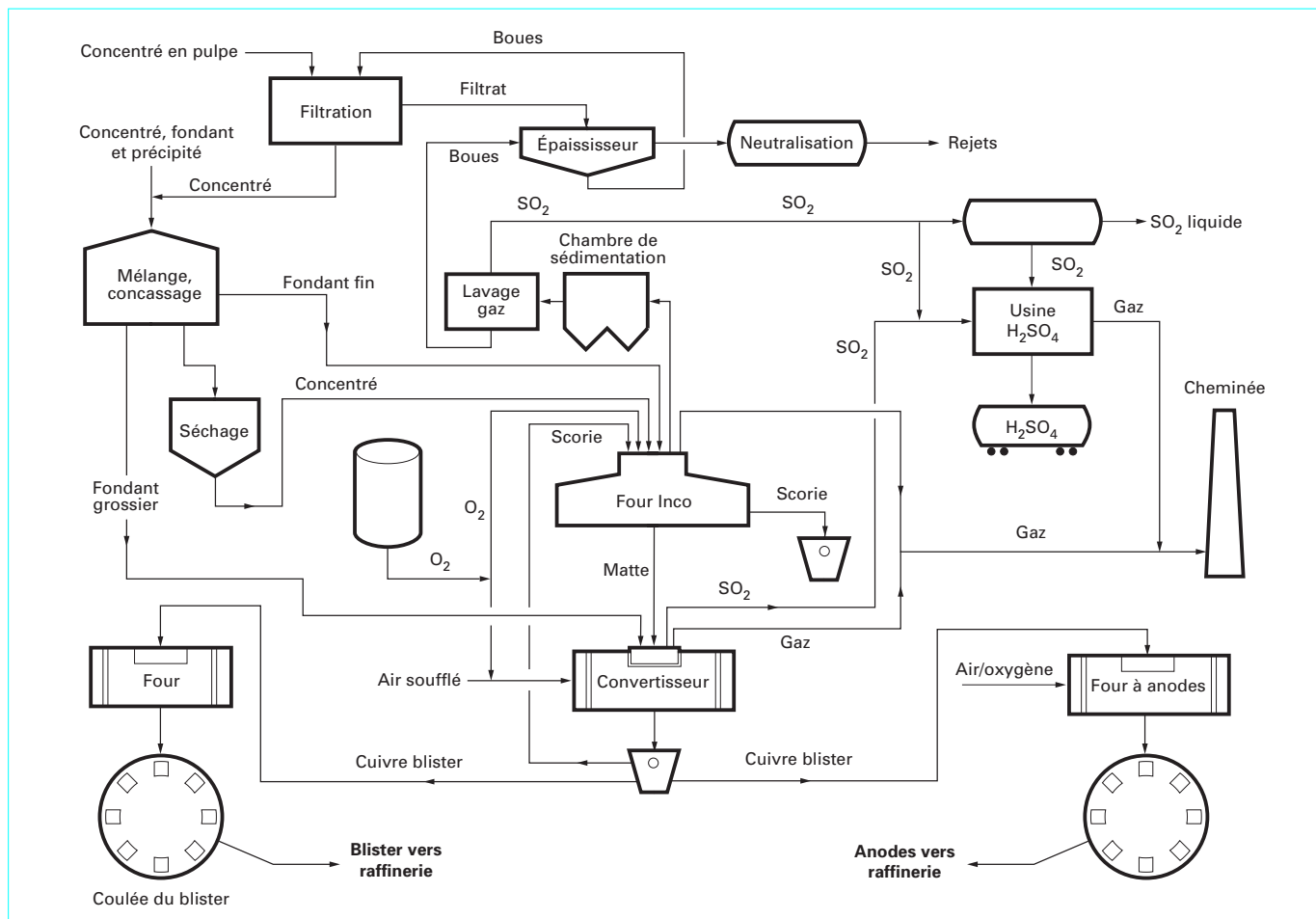


Figure 20 – Schéma d'installation de la fonderie de cuivre de Chino (New Mexico, États-Unis)

Les composés les plus fréquents qui ont été identifiés sont les suivants : [PbHAsO₄] ; [8PbO. As₂O₃] ; [3PbO. As₂O₅] ; [PbSb₂O₆] ; [Pb₂Sb₂O₇] ; [Cu₃(SbO₄)₂] ; [Cu₃(AsO₄)₂] ; [3Cu₂O. 4NiO. Sb₂O₅] ; [Cu₈Al₂(AsO₄)₃(SO₄)₃(OH)₂₇. 33H₂O] ; [As₂O₃] ; [Sb₂O₃] ; [Sb₂O₅. xH₂O] ; [Bi₂O₃] ; [SbAsO₄] ; [BiAsO₄] ; des oxydes binaires de As et Sb ; des sulfures complexes Ag-Pb-Bi ; des arséniures et antimoniures.

Les métaux précieux ne sont pas considérés comme des impuretés, leur récupération étant assurée lors du raffinage électrolytique.

2.3 Pureté des cathodes

La contamination des cathodes est le principal facteur qui nuit à la qualité du cuivre électroraffiné. Le recuit est affecté négativement par certains éléments, qui dans l'ordre sont les suivants : le tellure, le sélénium, le bismuth, l'antimoine et l'arsenic. Paradoxalement, les procédés de fusion éclair, qui ont fortement diminué les coûts énergétiques et les charges dues aux contraintes environnementales, ont créé des pollutions au niveau des cathodes, exigeant un contrôle très strict, surtout en ce qui concerne le bismuth (Hoffmann, 1994 ; Piret, 1994).

Les impuretés des cathodes sont données dans le tableau 7.

L'incorporation de As, Sb, Bi dans le dépôt cathodique a des origines diverses : codépôt électrolytique, inclusions de boues ano-

Tableau 7 – Impuretés des cathodes obtenues par électroraffinage (en p.p.m. en masse)

Élément	Qualité nouvelle (tréfilage, lingots)	Première qualité (tréfilage, fils fins, électronique)
Ni	2 à 5	1
Pb	3 à 5	1
Ag	10 à 15	9
As	3	2
Sb	0,3	0,1
Bi	0,2 à 2	0,05
Se	2	0,2
Te	0,5 à 1	0,1
Fe	3 à 6	3
S	3 à 6	3

diques, précipitation directe d'impuretés à partir de la solution à la surface de la cathode. La précipitation d'arsenic et de bismuth dépend de la composition de l'anode et des conditions opératoires. Les boues anodiques flottantes dans l'électrolyte sont également à l'origine de la pollution des cathodes. Deux principaux procédés ont eu pour objectif de réduire cette contamination :

— le **procédé Boliden** consiste à éliminer les boues flottantes en empêchant l'oxydation de Sb^{III} en Sb^V ou de Bi^{III} en Bi^V en ajoutant As^{III} , car l'oxydation de As^{III} en As^V est plus rapide que celle de Sb^{III} en Sb^V ;

— le **procédé Norddeutsche** est basé sur l'absorption sélective de As, Sb et Bi contenus dans l'électrolyte par de l'acide stannique. Non seulement les boues flottantes sont éliminées en réduisant la concentration de Sb, mais les équilibres de $SbAsO_4$ et $BiAsO_4$ sont rompus. En pratique, on peut ainsi maintenir dans l'électrolyte Sb à une faible concentration et As au-dessous de la limite de saturation.

L'**incorporation de l'argent** dans les cathodes a plusieurs origines : l'argent est en partie sous forme de séléniures et de tellures, de composition voisine de Ag_2M , $(AgCu)_2M$ (où $M = Se$ ou Te). On remarque que le rapport atomique $Ag/Se+Te$ est inférieur à deux lorsque le principal mécanisme de contamination est une occlusion physique dans la cathode, ce qui est le cas le plus fréquent. L'argent peut encore être électrodéposé à partir de l'électrolyte où il existe sous forme cationique.

Enfin, il peut y avoir **codépôt du sélénium et du tellure**. Le sélénium peut être complexé par de la thiourée pour un rapport $Se/thiourée = 1/4$. La formation du complexe accroît la solubilité de certains séléniures et la combinaison du sélénium avec un surfactant permet sa désorption de la surface de la cathode.

2.4 Comportement des impuretés lors de l'électrolyse

Les impuretés contaminent donc les cathodes bien qu'elles n'y figurent qu'à l'état de traces. La grande masse des impuretés est récupérée sous forme de **boues anodiques** lors de l'électrolyse, mais certaines d'entre elles restent dans l'électrolyte. Le devenir des impuretés est très variable :

— Au et Pt sont insolubles dans la solution électrolytique d'acide sulfurique et forment des boues de fond de cuve ;

— les métalloïdes S, Se et Te forment des composés insolubles avec le cuivre et l'argent et sont entraînés sous cette forme dans les boues dans lesquelles on a pu identifier les composés Cu_7Te_5 , $(Ag, Cu)_2Se$, $AgCuSe$, $AgAsSe_2$, Ag_2Se , Ag_2Te , $AuAgTe$ (Jdid *et al.*, 1996) et des composés complexes de type $Ag-Se-Cu-S$ et $Cu-As-Sb-Se-S$;

— Pb et Sn forment des sulfates et des oxydes insolubles avec l'électrolyte et tombent dans les boues. $PbSO_4$ et SnO ont été identifiés par les auteurs précédents ;

— Ni, Fe et Co se dissolvent dans l'électrolyte mais ne se déposent pas à la cathode au-dessous d'un certain niveau de concentration. Toutefois, ils peuvent entrer dans la cathode par occlusion d'électrolyte. On limite leur concentration par des saignées ;

— As, Sb et Bi se dissolvent partiellement, une partie formant des composés insolubles qui rejoignent les boues (Jdid *et al.*, 1996). On a pu mettre en évidence BiO_3 et des composés complexes de type $Ag-Cu-As-Sb-S$. Les concentrations en As, Sb et Bi restantes en solution sont maintenues au-dessous d'un certain niveau par saignée de la solution électrolytique.

2.5 Pratique du raffinage électrolytique

On intercale les anodes et les cathodes dans des cuves rectangulaires en ciment revêtues de plomb antimonieux (Sb 6 %) ou de matière plastique (PVC), de 4 à 5 m de long sur 1 à 1,5 m de large. Chaque cellule contient n anodes de dimensions voisines de $0,9 \times 0,9$ m et de 40 mm d'épaisseur et $(n+1)$ cathodes alternées constituées par des feuilles de cuivre de 1×1 m appelées feuilles de départ, de sorte que chaque anode produit deux cathodes. La durée de vie des anodes est de 21 à 28 jours.

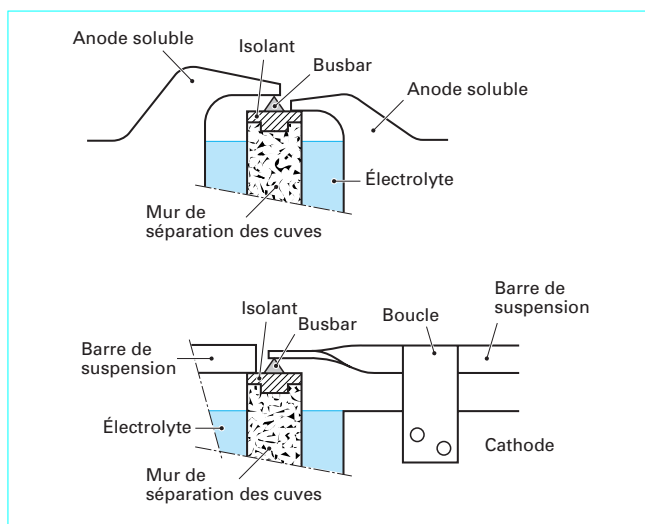


Figure 21 - Dispositif de passage du courant d'une cuve à l'autre

Les feuilles de départ sont obtenues dans un circuit séparé par dépôt électrolytique de cuivre sur des **feuilles épaisses de cuivre ou de titane** appelées *blanks*. Toutes les 24 h, on retire les *blanks* pour en **arracher les feuilles de départ**. L'opération dite de *stripping* est effectuée sur un circuit différent.

Les cuves sont accolées par sections de 10 à 20, le courant passant des cathodes de l'une aux anodes de la suivante (figure 21), chaque section pouvant être isolée afin d'assurer la vidange ou le remplissage. Les électrodes sont maintenues par des ponts roulants spécialisés, déplaçant les charges correspondant à une cuve. Après fixation des boucles de suspension aux feuilles de départ, des machines les disposent à intervalles voulus. Les solutions circulent dans les cuves d'où elles ressortent par débordement au-dessus d'un seuil. Elles passent ensuite dans un réchauffeur qui les maintient à $60^\circ C$. À la fin d'un cycle de consommation d'anodes, les cuves sont vidées et rincées, et les boues et les squelettes d'anodes sont récupérés pour être traités.

Les modifications actuelles portent sur l'adoption de cuves géantes revêtues de PVC. On préfère automatiser les manipulations d'électrodes et diminuer la durée de vie des anodes. Le *stripping* des cathodes ainsi que le lavage des *blanks* est entièrement automatique.

2.6 Utilisation du courant périodique inversé (PRC)

Pour éviter la limitation de densité de courant justifiée par la passivation de l'anode au-delà d'une certaine limite et une croissance dendritique ou nodulaire sur la cathode, on adopte une inversion périodique de courant (*periodic reverse current* ou PRC) qui s'opère généralement à intensité égale. Elle permet d'employer des densités de courant de 250 à $350 A/m^2$. Les périodes sont de l'ordre de 200 s en courant direct et de 10 s en courant inversé. On arrive à une très forte augmentation de la productivité des cuves au prix, cependant, d'une forte augmentation de la consommation électrique. Une comparaison avec l'électrolyse normale est donnée dans le tableau 8. Dans cet exemple, le gain de productivité est de 35 % environ et compense largement l'augmentation de la consommation électrique, conséquence du procédé PRC.

Tableau 8 – Comparaison d'un électrorefinage normal et avec inversion de courant

Caractéristiques	Électrolyse normale	Électrolyse avec inversion
Densité de courant (A/m ²)	220	326
Consommation électrique par tonne de cuivre électrolytique (kWh)	250	377
Nombre d'anodes par cellule	45	45
Nombre de cathodes.....	46	46
Concentration en Cu(g/L)	40 à 45	40 à 45
Concentration en H ₂ SO ₄(g/L)	185	185 à 195
Température(°C)	65	64

2.7 Traitement de la saignée

Les teneurs en Ni et As de l'électrolyte croissent progressivement au point qu'il est nécessaire d'effectuer des **ponctions d'électrolyte** appelées *saignées*.

Le traitement consiste à récupérer le cuivre par électrolyse. On effectue une électrolyse poussée en plusieurs étapes avec anode insoluble en plomb antimonifié (6 % Sb).

Exemple : on décuivre dans une première étape avec une densité de courant de 165 A/m² pour obtenir un électrolyte à 10 g/L Cu, puis dans une deuxième étape, avec une densité de courant de 65 A/m² pour obtenir finalement un électrolyte à 0,5 g/L Cu.

À la fin de l'électrolyse, on ne recueille plus qu'un composé impur formé de cuivre et d'arsenic, et il y a un risque grave de production d'arsine (AsH₃). Toutefois, l'inversion périodique du courant apparaît un facteur favorable pour éviter, en partie, ce dégagement gazeux. Le cuivre récupéré est de mauvaise qualité et on le recycle au convertisseur ou au four de fusion. D'autres techniques d'extraction telle que l'extraction par solvant sont en mesure d'apporter une solution.

Sur l'électrolyte décuivré et désarsenié, on peut récupérer le nickel par cristallisation fractionnée du sulfate de nickel (NiSO₄, 7H₂O). Il ne reste plus alors qu'une solution acide sulfurique, qui peut être recyclée ou rejetée. On peut être aussi amené à récupérer Cu₂O contenu dans les squelettes d'anodes par mise en solution et cristallisation du sulfate de cuivre (CuSO₄, 5H₂O).

2.8 Traitement des boues d'électrorefinage

Les boues sont récupérées en principe à chaque fin de vie des anodes. Elles contiennent beaucoup de cuivre (15 à 50 %), ainsi que l'or, l'argent, le sélénium, le tellure, l'arsenic, l'antimoine, le nickel, le fer, le plomb, la silice, le soufre et, parfois, Sn et Zn provenant de la fusion de bronze et de laiton contenus dans des déchets de récupération.

Exemple : les boues anodiques de la raffinerie de Huelva (Espagne) ont les teneurs suivantes : 23,8 % Cu, 11,8 % Ba, 8,3 % Ag, 8 % Se, 3,7 % Pb, 3,2 % Sb, 2,9 % As, 0,9 % Te, 0,3 % Au.

Le traitement combine des opérations de pyrométallurgie et d'hydrométallurgie.

Le **décuivrage** est réalisé par un grillage à l'air suivi d'un lavage à l'acide sulfurique. Se et Te sont mis en solution avec le cuivre et récupérés suivant les conditions du marché dans un circuit qui rassemble les purges, scories et poussières.

La **récupération des métaux précieux** est effectuée aussi à partir des **boues de décuivrage** : une fusion pour « Doré » (alliage des métaux précieux) avec Na₂CO₃ et KNO₃ donne une première scorie, qui est renvoyée à la pyrométallurgie de départ, et des poussières contenant Se et Te, qui partent au circuit Se-Te. C'est à ce stade que l'on récupère la majorité de Se et Te (Hoffmann, 1989). Les anodes « Doré » sont traitées par électrolyse dans des cellules Moebius qui donnent des cristaux d'argent, fondus ensuite en barres à 999,5 %, et des boues anodiques qui contiennent de l'or. L'électrolyte est constitué par HNO₃, la tension est de 2 V et la densité de courant est de 4,5 A/cm². La consommation énergétique est de 1 kW/kg d'argent.

Les **boues anodiques**, résidus des anodes « Doré », sont fondues en anodes (enrichies à 800-900 millièmes) et électrolysées dans des cellules Wohlwill avec un électrolyte composé de 5 à 7 % HCl et 50 à 80 g/L de Au, sous une tension de 1 V environ. L'or se dépose sous forme de feuilles qui, après fusion, donnent des barres à 999,5-999,9 %.

Les boues anodiques de cette électrolyse de l'or contiennent l'argent restant sous forme d'AgCl et les platinoïdes (Pd, Pt).

Le **circuit Se-Te** est basé sur la différence de solubilité de Se et Te après que les poussières et les boues des déboueurs ou « scrubbers » aient été grillées. La condensation et le lavage à l'eau chaude des produits permettent de séparer Te et Se.

2.9 Contrôle et automatisation de l'électrorefinage

La salle de contrôle surveille toutes les installations de manutention de l'usine de raffinage en suivant et en enregistrant le déroulement des opérations.

La manutention des anodes et des cathodes, ainsi que celle des scraps d'anodes, est entièrement automatisée et est effectuée par grue ou pont roulant, sans intervention humaine. L'action de la grue s'effectue sans à-coup. Elle s'approche des cellules où doit s'opérer la manutention. Un œil électronique bloque son mouvement quand elle arrive à hauteur de l'extrémité de la cuve, le grappin descend et accroche la file de cathodes qu'elle amène à la machine de *stripping* et repart avec un chargement de *blanks*. Les mouvements de la grue sont synchronisés avec l'activité de la machine de *stripping*.

Exemple : à Mesco Cie (Japon), la récupération des cathodes et leur *stripping* s'effectuent à une cadence de 500 cathodes/h, et la récupération des squelettes d'anodes est de 450 squelettes/h. Ces machines ont atteint une capacité de 600 cathodes/h (Carter, 1997).

La machine préparant les anodes rejette automatiquement les anodes dont la masse est supérieure aux limites de tolérance, redresse les anodes pour qu'elles aient une position bien verticale dans les cellules et assure un bon alignement en rectifiant le système des « oreilles » de suspension.

Le contrôle du voltage est particulièrement important pour les circuits courts. Quand il se forme un nodule, on est averti par une alarme et l'on peut casser le nodule avec un crochet sinon un palan retire la cathode défectueuse pour une inspection ou un nettoyage. Après chaque phase de dépôt cathodique, le voltage augmente par suite de l'augmentation de la nouvelle distance interélectrodes.

Des réactifs organiques sont ajoutés afin de contrôler et de stabiliser le dépôt cathodique.

Exemple : on utilise de la glue qui recouvre sélectivement des protubérances qui se forment dans la cathode. Sa concentration est en permanence mesurée par méthode électrochimique avec une sensibilité de 20 p.p.b (20 × 10⁻⁹).

GAGNEZ DU TEMPS ET SÉCURISEZ VOS PROJETS EN UTILISANT UNE SOURCE ACTUALISÉE ET FIABLE

Techniques de l'Ingénieur propose la plus importante collection documentaire technique et scientifique en français !

Grâce à vos droits d'accès, retrouvez l'ensemble des **articles et fiches pratiques de votre offre, leurs compléments et mises à jour,** et bénéficiez des **services inclus.**



RÉDIGÉE ET VALIDÉE
PAR DES EXPERTS



MISE À JOUR
PERMANENTE



100 % COMPATIBLE
SUR TOUS SUPPORTS
NUMÉRIQUES



SERVICES INCLUS
DANS CHAQUE OFFRE

- + de **350 000 utilisateurs**
- + de **10 000 articles de référence**
- + de **80 offres**
- **15 domaines d'expertise**

- Automatique - Robotique
- Biomédical - Pharma
- Construction et travaux publics
- Électronique - Photonique
- Énergies
- Environnement - Sécurité
- Génie industriel
- Ingénierie des transports
- Innovation
- Matériaux
- Mécanique
- Mesures - Analyses
- Procédés chimie - Bio - Agro
- Sciences fondamentales
- Technologies de l'information

**Pour des offres toujours plus adaptées à votre métier,
découvrez les offres dédiées à votre secteur d'activité**

Depuis plus de 70 ans, Techniques de l'Ingénieur est la source d'informations de référence des bureaux d'études, de la R&D et de l'innovation.

www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com

LES AVANTAGES ET SERVICES compris dans les offres Techniques de l'Ingénieur

ACCÈS



Accès illimité aux articles en HTML

Enrichis et mis à jour pendant toute la durée de la souscription



Téléchargement des articles au format PDF

Pour un usage en toute liberté



Consultation sur tous les supports numériques

Des contenus optimisés pour ordinateurs, tablettes et mobiles

SERVICES ET OUTILS PRATIQUES



Questions aux experts*

Les meilleurs experts techniques et scientifiques vous répondent



Articles Découverte

La possibilité de consulter des articles en dehors de votre offre



Dictionnaire technique multilingue

45 000 termes en français, anglais, espagnol et allemand



Archives

Technologies anciennes et versions antérieures des articles



Impression à la demande

Commandez les éditions papier de vos ressources documentaires



Alertes actualisations

Recevez par email toutes les nouveautés de vos ressources documentaires

*Questions aux experts est un service réservé aux entreprises, non proposé dans les offres écoles, universités ou pour tout autre organisme de formation.

ILS NOUS FONT CONFIANCE



www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com