



HAL
open science

Extractive metallurgy Hydrométallurgy

Alexandre Chagnes

► **To cite this version:**

Alexandre Chagnes. Extractive metallurgy Hydrométallurgy. Les Techniques de l'Ingenieur, 2022, pp.2235v4. <hal-05464069>

HAL Id: hal-05464069

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-05464069v1>

Submitted on 18 Jan 2026

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Métallurgie extractive

Hydrométallurgie

Extractive metallurgy

Hydrometallurgy

par **Alexandre CHAGNES**

Professeur des Universités – Directeur Scientifique du LabEX RESSOURCES21

Université de Lorraine – GéoRessources – UMR CNRS 7359, 2 Rue du Doyen Marcel Roubault, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy (France)

Résumé (~500 - 700 signes) : Résumé du texte - Résumé du texte

L'hydrométallurgie a été initialement développée pour extraire des métaux contenus dans des minerais (ressources primaires). Depuis plusieurs décennies, l'hydrométallurgie a dû s'adapter à la nature de plus en plus complexe des minerais et elle est la technologie de choix pour traiter les ressources secondaires (résidus miniers et déchets à recycler). Elle permet d'extraire et de séparer efficacement des éléments métalliques contenus dans des matières premières ou secondaires complexes, et de produire des sels métalliques ou des métaux ultra-purs pour faire face à la demande dans de nombreux domaines stratégiques. Cet article présente les différentes opérations unitaires des procédés hydrométallurgiques et la physicochimie impliquée dans ces opérations.

Abstract (~500 – 700 signs) : Text abstract - Text abstract

The hydrometallurgy was initially developed to extract metals from ores (primary resources). For several decades, hydrometallurgy has had to adapt to complex ores-bodies. Hydrometallurgy is also the technology of choice for processing secondary resources (tailings and waste to recycle). It makes it possible to efficiently extract and separate metals contained in complex raw materials and secondary resources, and to produce metallic salts or ultra-pure metals requested in many strategic applications. This article presents the different unit operations of hydrometallurgical processes and the physicochemistry involved in these operations.

Mots-clés (~ 3-4) : Hydrométallurgie, ressources primaires et secondaires, recyclage

Keywords (~ 3-4) : Hydrometallurgy, primary and secondary resources, recycling

Les procédés de la métallurgie extractive reposent sur une première étape minéralurgique qui a pour but de concentrer les métaux contenus dans les ressources à traiter (ressources primaires issues de la mine, ressources secondaires issues des activités minières ou de recyclage) afin de faciliter les étapes mises en œuvre en aval et de réduire le volume de flux à traiter, donc la dimension des installations industrielles, et ainsi le coût de traitement (CAPEX et OPEX). Les étapes en aval du procédé minéralurgique peuvent faire intervenir soit une voie pyrométallurgique soit une voie hydrométallurgique ou encore une

La pyrométallurgie a été la première voie employée pour valoriser les métaux contenus dans les ressources primaires dès l'Antiquité. L'hydrométallurgie, quant à elle, n'a vu le jour qu'à partir de la fin du XIX^e siècle. On peut par exemple citer le procédé de cyanuration de l'or qui a été développé en 1887 et celui de l'argent en 1900 ou encore l'électrolyse du zinc réalisée industriellement à partir de 1916. L'hydrométallurgie s'est fortement développée depuis le début du vingtième siècle et elle continue de prendre le pas sur des procédés pyrométallurgiques pour la production de nombreux métaux contenus dans les ressources primaires (Zn, Ni, Cu, terres-rares) mais aussi plus récemment pour le recyclage (récupération des terres-rares dans les aimants permanents, recyclage des déchets d'équipement électriques et électroniques dont les batteries lithium-ion, etc.).

Par rapport à la pyrométallurgie, l'hydrométallurgie est moins coûteuse en énergie du fait que les opérations sont effectuées à des températures bien inférieures. Le facteur de taille est aussi à considérer car de petites unités peuvent être conçues à des coûts réduits. Elle permet aussi le traitement de minerais plus pauvres tout en améliorant le raffinage et le rendement d'extraction.

Nous verrons tour à tour, dans cet article, les diverses étapes d'un traitement hydrométallurgique, des éléments de dimensionnement ainsi que des exemples de traitements de minerais et de déchets.

1 Principe de l'hydrométallurgie

L'hydrométallurgie consiste en une succession d'opérations chimiques caractérisées par la mise en solution d'un métal et son élaboration à partir de cette solution. Elle comprend principalement les étapes suivantes qui sont séparées par des opérations de séparation solide/liquide :

- lixiviation : mise en solution du métal ;
- purification : extraction de la solution des impuretés autres que le métal désiré ;
- élaboration du métal désiré.

La purification de la solution n'est pas forcément nécessaire si le minerai ou le déchet traité contient peu ou pas d'impuretés solubles. Bien souvent, un raffinage du métal produit est nécessaire afin de conditionner le métal sous une forme commercialisable (lingots, sels métalliques...). La solution, après élaboration du métal, est, d'une manière générale, recyclée dans l'étape de lixiviation.

A ces opérations doivent s'ajouter, dans la plupart des cas, des opérations de prétraitement pour conditionner le métal sous une forme lixiviable ou pour le concentrer.

La figure 1 reprend ces étapes principales.

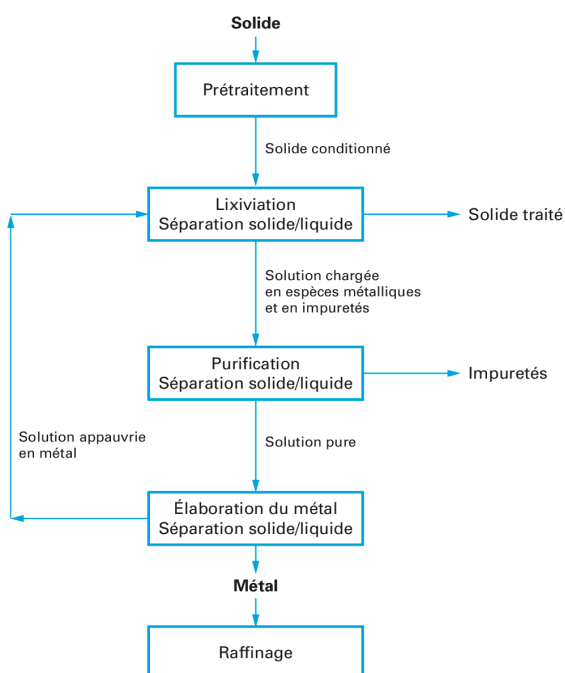


Figure 1 - Schéma de traitement par hydrométallurgie

À retenir

- La métallurgie extractive repose soit sur des opérations sous haute température (pyrométallurgie), soit sur des opérations plus douces capables de séparer plus efficacement des métaux contenus dans des matériaux complexes (hydrométallurgie)
- L'hydrométallurgie fait intervenir des étapes de lixiviation, d'extraction-séparation-purification et de mise en forme du produit semi-fini ou fini.
- Les opérations unitaires combinées dans le schéma de procédé sont mises en œuvre pour réduire l'impact environnemental et la consommation de réactifs, et donc le coût de fonctionnement du procédé en favorisant le recyclage des flux

2 Prétraitement

Cette opération consiste à concentrer le métal ou les métaux à extraire de façon à améliorer les performances de l'étape de lixiviation tout en réduisant la consommation des réactifs. Divers types de traitement peuvent être effectués [1-4]:

- une **séparation physique**, durant laquelle le métal reste sous une forme chimique inchangée, permet un enrichissement du minerai par élimination aussi complète que possible de la gangue inerte ;
- un **grillage** du solide permet d'obtenir des oxydes plus solubles ;
- un **lavage** à l'eau permet d'éliminer les sels solubles dans la solution de lixiviation.

2.1 Séparations physiques

Dès qu'un transport du minerai, d'un sol ou d'un déchet à traiter est nécessaire, deux séparations mécaniques sont tout d'abord réalisées afin de séparer les stériles des parties contenant le métal à extraire :

- un tri grossier par des méthodes optiques ou par criblage pour éliminer les blocs stériles (gangue) ;
- un concassage, un broyage par voie sèche ou humide et une séparation granulométrique par trommel (trieur rotatif servant à classer les minerais et les cailloux, selon leur grosseur), par tamis ou par classificateur hydraulique ou pneumatique permettent de constituer des fractions homogènes en séparant les fines des matières grossières exemptes de métal. Les fines peuvent se présenter sous forme pulvérulente ou sous forme de pâte.

Par la suite, des opérations mettant en jeu les différences de propriétés physiques du métal et de la gangue sont employées.

- La **séparation par densité** est réalisée en milieu fluide dans de l'eau, des liqueurs denses (enrichissement des minerais de manganèse) ou, éventuellement, dans un courant d'air. Cette technique est parfois employée pour les sables aurifères et l'étain.
- La **flottation**, fondée sur la différence de mouillabilité des minéraux (différence de tension superficielle), est très largement employée. La tension superficielle des solides par rapport à l'eau est modifiée par des agents mouillants, collecteurs... ajoutés à l'eau.

Exemple

Des minerais de cuivre à quelques pour-cent de cuivre sont concentrés à 27 % de cuivre alors que les stériles n'en contiennent que des traces. Des flottations différentielles permettent de séparer différents sulfures les uns des autres : pyrite, blende, galène.

- La **séparation magnétique** est fondée sur le fait que le champ d'un aimant permet de séparer les matériaux ferromagnétiques (Fe) ou ferrimagnétiques (magnétite, titanomagnétite...), des matériaux paramagnétiques (FeCO_3 ...).
- La **séparation électrostatique** est fondée sur la différence de conductivité électrique des minéraux.

2.2 Grillage

Cette opération est réalisée en présence ou absence d'air ou d'autres réactifs ; elle permet :

- de désulfurer presque totalement le minerai par la formation d'oxydes. Les minerais sulfurés tels que la blende (ZnS) et la galène (PbS) sont grillés pour former des oxydes et du dioxyde de soufre (SO₂) qui sera transformé en acide sulfurique employé, par la suite, comme agent de lixiviation ;
- de réduire certains oxydes (MnO₂ en MnO) ;
- de décomposer certains sels (FeAsS).

De nombreux procédés de grillage ont été mis au point en fonction du type de minerai traité. Les types de four sont nombreux (four de grillage par fluidisation, four de grillage à soles multiples, fours *flash roasting*, *waterjacket*).

2.3 Lavage

Une opération de lavage à l'eau du solide à traiter permet de lessiver les sels solubles tels que (NaCl, KCl, CaCl₂, Na₂SO₄, K₂SO₄...). Ces derniers peuvent, en effet, se concentrer dans la solution de lixiviation recyclée et perturber la lixiviation ou l'élaboration du métal en modifiant entre autre la viscosité de la solution.

Cette technique est souvent nécessaire dans le cas de traitement de déchets métalliques.

À retenir

- Les procédés de prétraitement en amont de l'hydrométallurgie sont appelés procédés minéralurgiques.
- Ils permettent de concentrer la matière en jouant sur des différences de propriétés physiques entre les phases.
- Ils sont essentiels car ils permettent de réduire la quantité de matière à traiter par voie hydrométallurgique ou pyrométallurgique en écartant la matière sans intérêt, et donc de réduire la taille des usines, la consommation de réactifs et la production de déchets industriels.

3 Lixiviation

La lixiviation consiste à mettre en solution, sous forme ionique, le ou les métaux recherchés. Le but est de déterminer le type de lixiviant optimal en termes de consommation et de coût de réactif, de solubilisation minimale d'impuretés et d'entretien du matériel. La lixiviation fait intervenir les étapes suivantes comme illustré dans la Figure 2 :

- le réactif diffuse de la solution vers la surface du matériau où il s'adsorbe ;
- la réaction chimique ayant lieu à la surface du matériau conduit à la formation d'une espèce soluble en solution ;
- le produit de la réaction se désorbe de la surface et diffuse vers la solution.

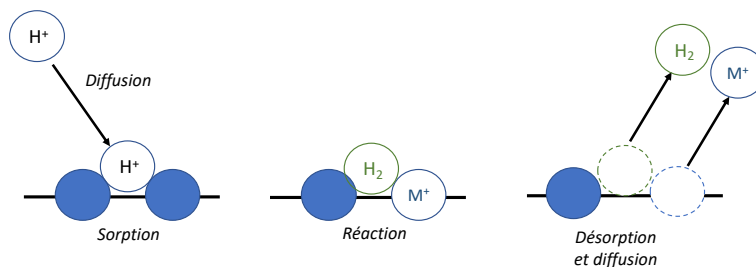


Figure 2 - Étapes au cours de la lixiviation.

3.1 Agents de lixiviation

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

- l'eau ;

- les acides ;
- la soude ;
- des complexes ;
- des solutions oxydantes ;
- des solutions bactériennes.

3.1.1 L'eau

Elle permet de solubiliser les sulfates (ZnSO₄) ou les chlorures formés après des opérations de grillage. Le Tableau 1 rassemble quelques minéraux solubles dans l'eau pour lesquels l'eau peut effectivement être utilisés comme agent de lixiviation. L'eau a l'avantage d'être peu coûteuse et d'être non corrosif mais elle ne peut lixivier que quelques minéraux. L'eau est aussi utilisée pour laver des résidus afin d'éliminer des sels avant l'étape de lixiviation. Le lavage de cendre produites lors de l'oxydation thermique de sulfure de molybdène riches en oxyde de rhénium permet de valoriser le rhénium contenu dans ces cendres sous forme d'acide perrhénique :

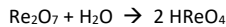


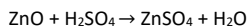
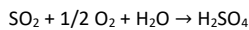
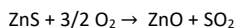
Tableau 1 – Minéraux lixiviable par l'eau		
Catégorie	Minéraux	Formule chimique
Chlorure	Halite	NaCl
	Sylvite	KCl
	Sylvinite	NaCl+KCl
	Carnallite	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O
Sulfate	Langbeinite	K ₂ SO ₄ ·2MgSO ₄
	Schonite	K ₂ SO ₄ ·2MgSO ₄ ·6H ₂ O
	Polyhalite	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·2CaSO ₄ ·2H ₂ O
	Thenardite	Na ₂ SO ₄
Carbonate	Natron	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O
	Trona	Na ₂ CO ₃ · NaHCO ₃ ·2H ₂ O
	Thermonatrite	NaHCO ₃ ·H ₂ O

3.1.2 Les acides

▪ Acide sulfurique

Du fait de son faible coût et de sa faible corrosivité, l'acide sulfurique est l'acide le plus couramment utilisé en tant qu'agent de lixiviation. Il limite ainsi les coûts de réactifs, d'investissement et d'entretien.

Il sert pour solubiliser les oxydes de zinc obtenus par grillage de blende et est, dans ce cas, généré lors du grillage selon les réactions :



Il trouve aussi de nombreuses applications dans l'hydrométallurgie du cuivre (CuCO₃, Cu(OH)₂), du nickel, du titane (ilménite FeTiO₃) et de l'uranium.

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

▪ Acide chlorhydrique

Du fait de son caractère corrosif et de son coût, l'acide chlorhydrique est peu employé. Il trouve cependant des applications dans :

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

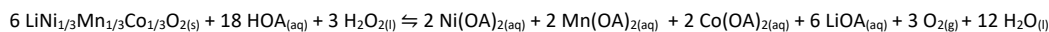
Dans certains cas, il est utilisé pour lixivier au préalable les impuretés présentes dans les minerais. Pour les minerais de tungstène (CaWO₄ ou [Fe,Mn]WO₄), l'acide chlorhydrique dissout le calcium, le fer et le manganèse et produit de l'acide tungstique qui est traité, par la suite, par l'ammoniac.

Il présente le désavantage de dissoudre la chaux souvent présente dans les déchets, ce qui provoque une surconsommation de réactifs et une production importante de sels. Le traitement des phases gazeuses est aussi indispensable.

▪ Acide carboxylique

Dans la littérature, les acides carboxyliques ont récemment été étudiés pour lixivier les électrodes positives des batteries lithium-ion [5-7]. Le faible pouvoir corrosif et le caractère biodégradable des acides carboxyliques sont des propriétés intéressantes. Par contre, leur faible acidité par rapport aux acides forts conduit à des rendements de lixiviation plus faibles que ceux obtenus avec les acides forts. Cependant, l'ajout de peroxyde d'hydrogène augmente significativement les rendements de lixiviation. Ce sont également des acides qui présentent, pour certains, une sélectivité élevée vis-à-vis d'autres métaux comme l'aluminium qui est utilisé comme collecteur de courant dans les batteries lithium-ion.

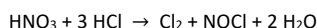
Voici la réaction de lixiviation typique du matériau d'électrodes positives de batteries lithium-ion usagées NMC111 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) par un acide organique monoproté (HOA) en présence de peroxyde d'hydrogène :



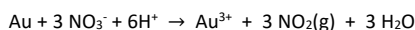
L'utilisation de peroxyde d'hydrogène comme réducteur permet d'améliorer l'efficacité de la lixiviation en réduisant le Co(III) en Co(II) et d'éviter que l'acide carboxylique (qui est un réducteur) ne soit consommé en s'impliquant dans la réduction du Co(III). Les acides suivants ont été étudiés pour la lixiviation de NMC : acide citrique, acide malique, acide tartrique, acide acétique, acide trifluoroacétique.

▪ Eau régale

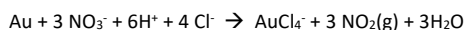
L'eau régale est un mélange d'acide chlorhydrique (1 volume) et d'acide nitrique (3 volumes) qui peut dissoudre les métaux nobles (or, palladium, platine, etc.). Elle est employée pour lixivier les minerais de platine à l'état natif. Le mélange doit être préparé fraîchement car il a tendance à se dégrader rapidement en formant du chlore et du chlorure de nitrosyle selon la réaction suivante :



L'acide nitrique est un puissant oxydant mais il n'est pas suffisant pour dissoudre efficacement l'or selon la réaction chimique ci-dessous :



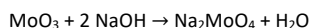
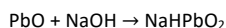
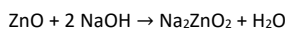
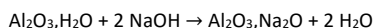
L'acide chlorhydrique fournit les anions nécessaires à complexer l'or sous forme d'anion AuCl_4^- :



La solubilisation de l'or grâce au pouvoir oxydant des ions nitrate est ainsi favorisée par la complexation de l'or par les anions chlorure en déplaçant l'équilibre précédent vers la droite.

3.1.3 La soude

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



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

Exemple

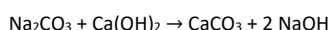
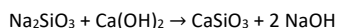
Les hydroxydes, oxydes et carbonates de zinc sont très fortement solubles dans la soude ; les silicates et les sulfures sont, par contre, peu solubilisés.

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

Exemple

Pour la production de zinc, le principal handicap provient de l'étape d'élaboration du métal par électrolyse qui produit de la poudre de zinc plus difficile à manipuler que du zinc massif formé par électrolyse en milieu sulfurique.

La soude présente toutefois de nombreux avantages grâce à son faible pouvoir de corrosion et à sa sélectivité. Le fer et le calcium, présents de manière quasi systématique dans les déchets, sont peu lixiviés. Un ajout de chaux dans une solution de soude permet de précipiter les silicates et les carbonates qui peuvent avoir été lixiviés et de régénérer la soude selon les réactions suivantes :



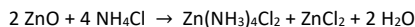
Du fait de ces deux avantages, l'utilisation de soude dans les procédés de traitement de déchets zincifères tels que les poussières d'aciéries électriques ou encore les boues d'hydroxydes métalliques a été étudiée.

3.1.4 Les complexes

De nombreux milieux composés d'un ou de plusieurs complexants peuvent être employés dont les principaux sont décrits ci-dessous :

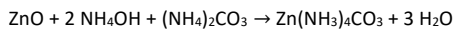
▪ Milieu ammoniacal

Des métaux tels que le zinc, le cuivre, le nickel et le cobalt forment des ions complexes solubles en milieu ammoniacal. Ce milieu peut être composé d'un seul complexant. Le zinc donne, par exemple, des ions complexes solubles dans une solution de chlorure d'ammonium selon la réaction :



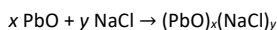
Ce peut aussi être un mélange de plusieurs complexants :

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



Le nickel contenu dans des minerais latéritiques peut également être extrait par cette solution.

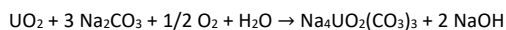
- soit pour **extraire différents métaux**. L'ajout de chlorure de sodium dans une solution de chlorure d'ammonium permet, par exemple, de solubiliser l'oxyde de plomb insoluble dans une solution de chlorure d'ammonium suivant la réaction suivante :



Un procédé d'extraction du nickel, du cuivre et du cobalt présents dans les nodules des océans a été mis au point avec l'emploi d'une solution d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium.

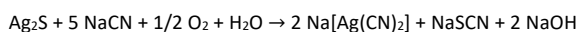
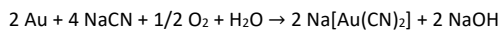
▪ Milieu carbonate

Cette lixiviation est employée pour le minerai d'uranium dans le cas où le traitement entraînerait des consommations excessives d'acide sulfurique. L'uranium donne des complexes solubles selon la réaction :



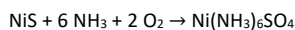
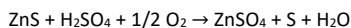
▪ Milieu cyanure

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

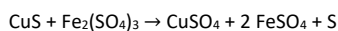
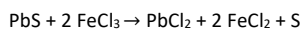


3.1.5 Solutions oxydantes

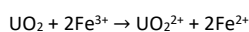
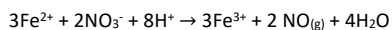
D'une manière générale, l'**oxygène** est employé comme oxydant pour le traitement de minerais sulfurés. C'est le cas des minerais de sulfure de nickel ou de sulfure de zinc selon les réactions suivantes :



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



Il est également employé pour la lixiviation des minerais d'uranium. L'uranium dans les minerais uranifères est sous forme d'uranium(IV). Il n'est pas soluble dans les acides. Il est donc nécessaires de l'oxyder sous forme d'uranium(VI) à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique (qui apporte l'acidité) et de nitrate d'ammonium. Les ions nitrates apportés par le nitrate d'ammonium oxydent le fer(II) présent dans le minerai sous forme de fer(III), qui a son tour oxyde l'uranium(IV) en uranium(VI). L'uranium est ensuite complexé par les anions sulfates de l'acide sulfurique pour former des sulfates d'uranyle qui sont fortement soluble en phase aqueuse. Les réactions suivantes illustrent le processus de lixiviation de l'uranium :



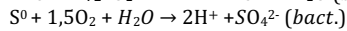
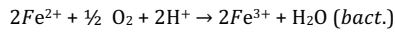
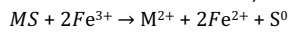
3.1.6 Solutions bactériennes

L'emploi de bactéries est adapté aux minerais pauvres ou complexes [8]. Des applications dans l'hydrométallurgie du cuivre, du nickel et de l'uranium ont été mises en œuvre. Les investissements sont peu coûteux et la consommation en réactif est faible. Cependant, les réactions sont lentes et doivent se dérouler dans le domaine d'existence des bactéries.

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

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

Lors de la biolixiviation acidophile de minerais sulfurés, trois principales réactions ont lieu : la dissolution du minerai sulfuré avec mise en solution du métal associé M, l'oxydation du fer Fe(II) et l'oxydation des composés réduits du soufre :



Les micro-organismes jouent un rôle de catalyseur de la deuxième et/ou la troisième réaction ci-dessous selon qu'ils sont ferro-oxydants, sulfo-oxydants ou les deux. La mise en solution se fait à la fois par contact direct des micro-organismes, par action indirecte du Fe(III) et par corrosion galvanique. De nouvelles applications pour le traitement de minerais de nickel sont en cours de développement, comme par exemple l'utilisation des microorganismes pour la biolixiviation des cartes électroniques.

3.2 Types de lixiviation

La lixiviation peut être réalisée de quatre manières différentes en fonction de critères tels que les conditions opératoires ou encore les coûts d'investissement.

▪ Lixiviation in-situ

Cette technique est essentiellement employée pour le traitement des minerais de cuivre à très basse teneur en cuivre. Elle s'applique directement au minerai en place sans opération d'extraction ou de transport. Pour cela, il est nécessaire que le minerai soit très fragmenté pour assurer une surface de contact importante et qu'il soit isolé du réseau hydrographique pour empêcher toute contamination de ce dernier.

Elle consiste en un arrosage à l'eau en présence d'air ; il se produit alors une oxydation de la pyrite (FeS₂) qui forme du sulfate ferrique qui oxyde CuS en sulfate de cuivre. Ces réactions sont très lentes (plusieurs mois, voire plusieurs années). La solution est ensuite pompée en fond de mine avant de subir des étapes de purification/extraction décrites ci-après.

Des lixiviations bactériennes in situ peuvent aussi avoir lieu avec le cuivre. Ce type de réaction est parfois involontaire et rend alors nécessaire le traitement des eaux d'infiltration de la mine.

▪ Lixiviation en tas

Le principe est le même que celui de la lixiviation in-situ mais, cette fois, le minerai est extrait, concassé et mis en tas sur un sol étanche muni d'un système de collecte des eaux d'infiltration.

Cette opération peut être réalisée sur une aire naturelle si le milieu s'y prête ou sur une aire recouverte d'un revêtement étanche. La durée de la lixiviation est très longue (plusieurs mois) et variable selon la nature du minerai ; les rendements d'extraction varient entre 50 et 90 %. Après épuisement du minerai, ce dernier est abandonné en l'état.

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

▪ Lixiviation en réacteur agité

Cette technique est la plus employée dans le cadre du traitement de minerais riches ou de déchets. Elle peut être réalisée en continu ou en discontinu, un contre-courant à plusieurs étages peut aussi être mis en place. Le solide, sous forme pulvérulente, est mis en suspension dans la solution de lixiviation. La densité de pulpe est fonction du solide traité, du type de solution employé et de l'agitation (cette dernière permet d'accélérer les phénomènes de transfert et de diminuer le temps de séjour). Différents moyens d'agitation sont employés :

- agitation mécanique par le biais d'agitateurs ou de turbines ;
- agitation par barbotage d'air comprimé (idéale quand un apport d'air est nécessaire à la réaction) ;
- agitation mixte mécanique combinée à l'insufflation d'air comprimé.

▪ Lixiviation en autoclave

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

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

Exemple

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

3.3 Séparation solide/liquide après lixiviation

Cette étape permet de séparer le résidu inerte de la solution de lixiviation. Il est important que la séparation soit la plus complète possible afin que :

- la solution de lixiviation contienne, après séparation, le minimum de résidu, ce dernier représentant en effet une impureté pour la suite du procédé ;

- le résidu contienne le minimum de solution de lixiviation. Cela signifierait, dans le cas contraire, une perte de métal et une pollution du résidu. L'élimination de la solution de lixiviation du résidu est par ailleurs fondamentale dans le cadre du traitement de déchets. En effet, pour que ces derniers ne soient plus considérés comme des déchets ultimes et pour qu'ils soient banalisés ou recyclés, il est indispensable qu'ils soient débarrassés de leurs substances polluantes. Or les solutions de lixiviation et les métaux qu'elles contiennent sont considérées comme telles.

Trois techniques sont principalement mises en œuvre.

- La **décantation** est la technique la plus employée ; elle permet un fonctionnement en continu des installations. Elle consiste en un déplacement dans un milieu fluide de particules solides sous l'action du champ de pesanteur. Elle nécessite des décanteurs de grand volume ainsi que l'ajout au préalable de flocculant ou de coagulant. Les particules sont extraites au fond des décanteurs sous forme de boues qui sont alors filtrées.
- La **filtration** est effectuée en continu sur des filtres à bande ou en discontinu sur des filtres presses. Cette technique est la plus appropriée pour éliminer la plus grande partie de la solution de lixiviation présente dans les résidus. La siccité (masse de matières sèches/masse totale) des gâteaux obtenus est parfois élevée (20 à 70 %). Les gâteaux peuvent être lavés sur les filtres afin d'extraire la solution de lixiviation contenue dans le liquide interstitiel des gâteaux.
- La **centrifugation** consiste à appliquer aux particules en suspension un champ de forces centrifuges infiniment plus grand que le champ de la pesanteur. Du fait du coût d'entretien élevé et des contraintes exigées par l'appareillage, cette technique n'est utilisée que si la décantation ou la filtration sont impossibles. Le procédé est très sensible aux variations des conditions opératoires (température, type de particules...). Un ajout de flocculant avant centrifugation est généralement nécessaire. La siccité excède rarement 30 %.

À retenir

- La lixiviation est la première opération unitaire des procédés hydrométallurgiques.
- La lixiviation consiste à mettre en solution la matière à traiter afin de pouvoir mettre en œuvre des étapes ultérieures d'extraction-purification-concentration.
- Des acides en présence ou non d'agent oxydant sont utilisés la plupart du temps comme l'acide sulfurique, ou l'acide chlorhydrique (à moindre mesure du fait de ses propriétés corrosives). Une opération de filtration permet de récupérer un jus de lixiviation riche en métaux qui subira ensuite des étapes d'extraction et de purification afin d'extraire les éléments métalliques cibles

4 Purification et Élaboration du produit (semi)-fini

La lixiviation est rarement sélective. La solution contient des impuretés qui peuvent perturber l'élaboration de métal désiré ou nuire à sa pureté. Il est donc nécessaire soit de purifier la solution issue de l'étape de lixiviation dans une étape de purification, soit d'extraire sélectivement les espèces métalliques d'intérêt en laissant en solution les impuretés au cours d'une étape d'extraction sélective. Au cours de cette étape, les espèces métalliques peuvent être extraites tour à tour afin de les séparer et produire un sel métallique pur par précipitation par exemple. Les techniques mises en place pour extraire, séparer ou purifier sont la plupart du temps les mêmes que celles utilisées pour élaborer le produit semi-fini ou fini. Dans cette partie, nous présenterons les principales opérations unitaires utilisées pour extraire, séparer, purifier et pour élaborer le produit (semi)-fini sans distinction particulière.

4.1 Cémentation

Cette opération qui n'a rien à voir avec la cémentation des aciers (enrichissement superficiel en carbone pour augmenter la dureté) est la plus couramment mise en œuvre en hydrométallurgie. Elle consiste en la précipitation d'un métal à partir d'une solution aqueuse d'un de ses sels par un autre métal par le biais d'une réaction d'oxydo-réduction. Un métal déplace donc un autre métal moins électro-négatif présent sous la forme d'un sel. Plus le potentiel d'un métal en solution est élevé, plus il est noble et plus sa réduction par un autre métal sera aisée (cf. § 5.3 pour une étude théorique de ce phénomène).

Cette technique permet des rendements d'extraction élevés et est particulièrement employée dans l'hydrométallurgie du zinc. La solution de lixiviation subit deux cémentations successives. La première permet d'extraire le cuivre par ajout de poudre de zinc grossière. Cette opération nécessite un rapport stœchiométrique Zn/Cu proche de 1. La deuxième est réalisée par ajout de poudre de zinc fine et d'un catalyseur (antimoine). Le maintien des conditions opératoires dans une fourchette très serrée permet d'extraire le cadmium et le cobalt.

Le fer sous forme de billes ou de limailles est aussi couramment employé pour cémenter le cuivre ou pour réduire le chrome VI à l'état de chrome III. Cette opération est effectuée en réacteur agité ou dans des lits fluidisés soumis à des champs magnétiques.

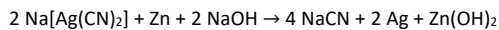
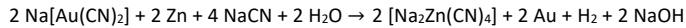
L'extraction des impuretés de cuivre dans les solutions de lixiviation de cobalt est effectuée par ajout de limailles de fer.

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

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

Exemple

Dans le cas de l'industrie de l'or et de l'argent impliquant une lixiviation en milieu cyanure, la sélectivité permet en effet de se passer de purification préalable. L'ajout de poudre de zinc réalisée pour cette opération met en oeuvre les réactions suivantes :



Un affinage est généralement nécessaire. Pour l'or, une attaque à l'eau régale suivie d'une électrolyse par dépôt cathodique sur plaque d'or permet d'éliminer les traces d'argent et de cuivre.

4.2 Cristallisation et précipitation

Cette méthode d'extraction est basée sur l'abaissement de la solubilité de sels en fonction de la température dans le cas de la précipitation et par ajout d'un réactif dans le cas de la précipitation (plus d'information est disponible dans les Techniques de l'Ingénieur abordant ce sujet [9, 10]).

Par un refroidissement de la solution, la cristallisation de certains métaux sous forme de sels s'effectue comme l'illustre la Figure ci-dessous :

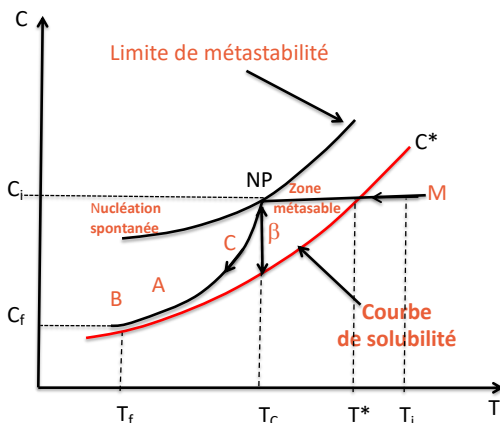


Figure 3 – Cristallisation : sursaturation et métastabilité. T* : température à laquelle le premier cristal se forme si le système n'est pas sursaturé ; Tc : Température à partir de laquelle la cristallisation débute dans un système sursaturé (limite de métastabilité) ; NP : point de nucléation ; C : croissance des cristaux ; A : Agglomération des cristaux ; B : Brisure des cristaux.

Dans la Figure 3, la solution M est refroidie jusqu'à la température T*. Dans le cas d'un système qui admet une nulle ou très faible sursaturation, les premiers cristaux vont se former à la température T*. Dans le cas contraire, aucune cristallisation n'est observée lorsque la température diminue en deçà de T* et on dit alors que le système est métastable. Au fur et à mesure que la température diminue, la sursaturation β augmente. Celle-ci est définie par :

$$\beta = C/C^*$$

où C est la concentration du soluté en solution et C* et la solubilité du soluté. Pour $\beta < 1$, aucune cristallisation n'est observée puisque la concentration du soluté en solution est inférieure à sa solubilité, pour $\beta = 1$, la cristallisation est observée si le système n'est pas métastable, et pour $\beta > 1$, le système est dit métastable. La cristallisation peut commencer à tout moment.

A partir de la température Tc, la sursaturation est trop élevée et la nucléation de cristaux peut être observée (NP) puis la croissance (C). Les cristaux peuvent alors subir des phénomènes d'agglomération (A) et de brisure (B).

La cristallisation fractionnée a été employée pour la séparation des lanthanides (terres rares). Elle est basée sur les différences de solubilité dans l'eau des sels de lanthanides. Une cristallisation partielle est effectuée par évaporation ; on obtient ainsi des cristaux riches en sels insolubles et une solution composée principalement de corps solubles. Cette opération doit être répétée jusqu'à l'obtention de composés purs. Elle nécessite donc une succession d'opérations qui rend son coût prohibitif et a été remplacée par l'extraction par solvant ou l'échange d'ions.

Exemple

La cristallisation est parfois employée pour la purification de composés enrichis en thorium afin d'extraire les impuretés d'uranium et de terres rares.

Alors que la cristallisation nécessite un apport d'énergie, la précipitation nécessite l'addition de réactif pour observer la formation d'une phase solide. Le réactif de précipitation réagit avec l'espèce à précipiter pour former une autre espèce dont la solubilité est plus faible. La séparation des impuretés par précipitation est couramment employée, et cette opération est généralement effectuée par l'ajout d'hydroxydes ou de sulfures à une température avantageusement choisie.

En milieu sodique, l'ajout d'eau oxygénée permet de précipiter les traces de fer et de manganèse, l'ajout de chaux de précipiter les carbonates et les silicates. Dans la métallurgie de l'uranium, un uranate de calcium est attaqué par de l'acide sulfurique ; l'adjonction de nitrate de calcium permet d'éliminer le sulfate de calcium présent et de former du nitrate d'uranyle. La précipitation fractionnée est une technique employée pour la séparation des lanthanides ; elle est basée sur la différence de solubilité de certains composés de lanthanides en présence de quantités limitées de réactifs précipitant (les hydroxydes précipitant dans l'ordre de leur basicité croissante, les premiers précipités étant enrichis en éléments lourds).

Comme pour la cristallisation, on peut définir le degré de sursaturation β . D'une manière générale, les solutions caractérisées par des degrés de sursaturation élevés conduisent à la formation de nombreuses particules solides de petites tailles car la vitesse de nucléation l'emporte sur la vitesse de croissance. Au contraire, des solutions caractérisées par des faibles degrés de sursaturation engendreront des particules de plus grandes tailles lors de la précipitation ou la cristallisation car les la vitesse de croissance l'emporte sur la vitesse de nucléation sous ces conditions. La morphologie des particules est également affectée par le degré de sursaturation.

Exemple

Industriellement, la séparation des terres cériques des terres yttriques est obtenue par la précipitation des sulfates cériques puis yttriques par addition progressive de sulfate de sodium.

Dans le cadre du traitement des minerais de nickel, l'ajout de carbonate ou d'hypochlorite de sodium permet de précipiter le nickel présent sous forme de sulfate dans les solutions de lixiviation à base d'acide sulfurique.

Dans le cadre du traitement des minerais de bauxite contenant de l'alumine, la solution de lixiviation est diluée et refroidie à l'aide des eaux de lavage successives des résidus de lixiviation. L'ajout d'alumine hydratée au minerai de bauxite provoque la précipitation de l'alumine trihydratée qui est séparée sur des filtres rotatifs.

4.3 Extraction Solide/liquide

Il existe des matériaux capables d'extraire des métaux par des processus d'adsorption ou d'insertion en mettant en contact la solution d'alimentation contenant les espèces métalliques avec un matériau en poudre. Dans le cas de l'adsorption, ce matériau est de façon privilégiée à forte surface spécifique afin d'adsorber des quantités élevées d'espèces métalliques à sa surface comme par exemple du charbon actif qui est connu pour absorber tous types d'ions sans sélectivité. Les opérations d'absorption à l'échelle industrielle se font dans des colonnes (Figure 4). Dans un premier temps, la solution d'alimentation passe à travers la colonne contenant le matériau d'adsorption qui se charge en espèces métalliques ayant une affinité pour ce matériau. Après une étape de lavage ayant pour but d'éliminer les espèces métalliques ayant une faible affinité pour le matériau, une étape d'éluion avec un éluant approprié permet d'éliminer les espèces métalliques ciblées pour être valorisées. Une solution de lavage passe ensuite à travers la colonne avant de recommencer un nouveau cycle.

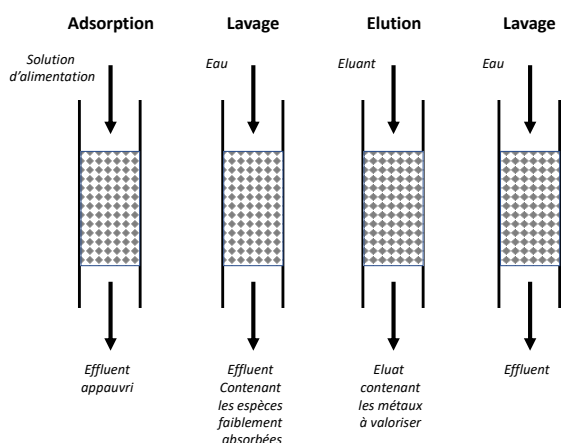


Figure 4 – Cycle d'adsorption-désorption en colonne.

De nombreuses recherches se focalisent sur la conception de matériaux capables d'extraire sélectivement des ions. Dernièrement, ces matériaux ont été appliqués à la récupération du lithium contenu dans les saumures en vue de remplacer le procédé classique de production de lithium reposant sur une évaporation solaire qui est long, et qui est à l'origine de pertes importantes de lithium tout au long du processus [11].

A titre d'illustration plusieurs travaux rapportés dans la littérature [12] ont permis d'identifier des matériaux capables d'extraire le lithium plus ou moins sélectivement. On peut citer le travail de Zhang et al. [13] qui ont synthétisé LiMn_2O_4 par voie hydrothermale à partir de nitrate de manganèse, d'hydroxyde de lithium et d'eau oxygéné à 110 °C. Il s'est avéré que ce matériau est capable d'extraire efficacement le lithium et sélectivement par rapport aux ions sodium, potassium, magnésium et calcium qui sont des ions qui sont présents dans les saumures où l'on cherche à valoriser le lithium. Le Tableau ci-dessous rassemble quelques matériaux étudiés pour la récupération du lithium.

Tableau 2 – Exemples de matériaux d'extraction du lithium [14]		
Matériaux	Capacité d'extraction (mmol Li/g)	pH d'extraction
LiMn ₂ O ₄	2,95	10
Li _{1.6} Mn _{1.6} O ₄	3,1	10
CeO ₂ revouvert de LiMn ₂ O ₄	4	13
Li ₂ O•2.25MnO ₂	5.8	13
Li ₄ Mn ₅ O ₁₂	6.2	10
Li ₂ TiO ₃	1.6	–
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	6.1	10

Les résines échangeuses d'ions sont un autre type de matériaux utilisés en extraction solide/liquide pour extraire des espèces métalliques ou purifier des solutions aqueuses de diverses origines (jus de lixiviation, effluents, etc. [15]). Les ions d'une certaine espèce contenue dans la solution sont extraits sur un matériau solide pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les résines échangeuses d'ions offrent de nombreux avantages :

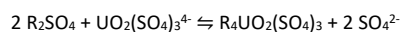
- les types de résines (anioniques, cationiques...) sont nombreux et présentent une sélectivité importante. Le choix du type de résine dépendra de la nature de l'espèce à extraire, de la nature de la solution et des impuretés présentes ;
- elles permettent de travailler avec des solutions très diluées et d'obtenir un concentré après élution.

Tout comme les matériaux d'absorption, le fonctionnement des résines échangeuses d'ions est un procédé discontinu composé de 4 étapes :

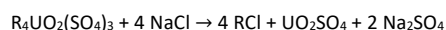
- fixation de l'espèce désirée par percolation de la solution de lixiviation ;
- lavage de la résine pour éliminer les traces de solution de lixiviation ;
- élution par passage d'une solution permettant d'extraire l'espèce fixée ;
- régénération et détassage de la résine par une solution régénératrice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

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

Les résines échangeuses d'ions sont couramment utilisées pour la concentration de solutions de sulfates d'uranyle :



Après fixation sur la résine à l'aide d'un radical monovalent chargé positivement (R), la résine est éluee par une solution de chlorure de sodium :



Une concentration d'un facteur 10 à 20 peut ainsi être obtenue.

Les résines ne permettent donc que d'effectuer des opérations de concentration. En outre, des précautions doivent être prises en ce qui concerne la présence d'impuretés qui peuvent à terme saturer la résine au détriment de l'espèce que l'on souhaite extraire. Cette saturation peut être d'origine chimique (fixation d'un élément sur la résine) ou physique (bouchage par formation de dépôts). En général, en hydrométallurgie, les résines mises en œuvre sont fortement basiques sous forme de chlorure (R⁺ Cl⁻). Les métaux sont extraits sous forme de complexes anioniques.

4.4 Extraction liquide/liquide

L'extraction à l'aide de solvant est une séparation liquide/liquide qui s'effectue en trois phases. [16, 17] :

- une phase d'**extraction du soluté** de la solution : la solution de lixiviation est mise en contact avec un solvant organique non miscible qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés. Le coefficient de distribution (égal au rapport des concentrations dans chacune des phases) caractérise l'affinité du solvant et du soluté ;
- une phase de **lavage par reflux du solvant** pour laver le solvant de diverses impuretés ;
- une phase de **réextraction du soluté** à l'aide d'une solution aqueuse de dés-extraction. Le solvant épuisé en soluté est alors recyclé, après une étape de lavage ou de reconditionnement si nécessaire.

4.4.1 Choix du solvant

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

- sa sélectivité ;

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

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

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

4.4.2 Classification des extractants

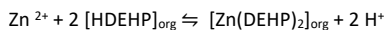
Les extractants peuvent être classés en quatre catégories :

- Echangeurs cationiques
- Agents chélatants
- Echangeurs anioniques
- Agents solvatants

Le tableau 1 regroupe quelques extractants employés en hydrométallurgie. Un mélange de deux extractants est parfois réalisé afin de profiter d'effet de synergie qui améliore les propriétés du solvant d'extraction. Quelquefois, un modificateur de phase est ajouté pour éviter la formation d'une troisième phase ou pour améliorer la séparation des phases lors de la décantation

▪ Extractants de cations

Les échangeurs cationiques extraient les espèces métalliques ciblées en libérant des protons comme illustré ci-dessous pour l'extraction du zinc par l'acide di(éthyl-2-hexyl) phosphorique noté HDEHP (l'indice « org » signifie que l'espèce est en phase organique tandis que l'espèce est en phase aqueuse en absence de l'indice « org » dans l'équilibre chimique) :

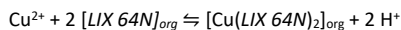


Les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques font partie de cette catégorie d'extractants. Le HDEHP et le Cyanex® 272 peuvent être utilisés pour la purification du cobalt à partir d'une solution de nickel.

Les solutions de dés extraction employées sont généralement des solutions aqueuses acides.

▪ Agents chélatants

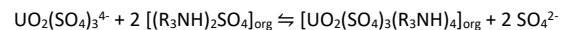
Ces agents sont des composés contenant des groupes fonctionnels hydroxyle et oxime (composé organique contenant un atome d'azote relié à un carbone par une double liaison et à une fonction hydroxyle). Ils forment, par exemple avec le cuivre, des ions complexes par chélation selon la réaction suivante :



Les LIX (hydroxyoximes) sont employées dans l'industrie du cuivre.

▪ Échangeurs anioniques

Les échangeurs anioniques extraient les espèces anioniques. Ce sont des amines aliphatiques telles que les sels d'alkylammonium issus d'amines primaires, secondaires et tertiaires ainsi que de sels d'ammonium quaternaire. L'équilibre suivant montre comment une amine tertiaire comme la tri-n-octylamine qui est le composé actif principal de l'Alamine® 336 peut extraire l'uranium(VI) à partir d'un milieu sulfate acide :

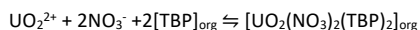


Leur capacité d'extraction croît avec la basicité de l'amine. Du fait de leur stabilité chimique, les amines tertiaires sont les plus couramment employées.

La dés extraction s'effectue par déplacement du complexe métallique par un anion ou par destruction de la paire d'ions en milieu alcalin.

▪ Agents solvatants

L'extraction s'effectue par solvatation non stœchiométrique d'espèces inorganiques neutres. L'atome d'oxygène sert de doublet électronique nécessaire à la liaison covalente ; c'est le cas, par exemple, pour l'extraction de l'uranium ou du zirconium en milieu nitrique par le tri-n-butylphosphate (TBP) :



L'extraction est favorisée par la basicité de l'extractant ; on trouve, comme agents solvatants les alcools, éthers, cétones et esters, phosphates, phosphonates, phosphinates et oxydes de phosphine.

Le Tableau ci-dessous rassemble quelques extractants utilisés par le passé pour certain, et toujours utilisés actuellement pour les autres :

Tableau 3 - Principaux extractants employés en hydrométallurgie.				
Type	Marque commerciale	Formule chimique	Solution de lixiviation	Métaux concernés

Échangeur cationique	HDEHP	Acide di(éthylhexyl) phosphorique	H ₂ SO ₄	U, Zn, Mo, V, Co, Ni
Échangeur cationique	HDEHP	Acide di(éthylhexyl) phosphorique	HCl	Terres rares
Échangeur cationique	<i>VERSATIC 911 ou 10</i>	Acide carboxylique	H ₂ SO ₄	Co, Ni
Agent chélatant	<i>LIX 64 N (LIX 63 + LIX 65 N)</i>	Hydroxyoxime + oxime de nonyl-5-hydroxyl-2 benzophénone	H ₂ SO ₄ – NH ₄ OH	Cu
Agent chélatant	<i>KELEX 100</i>	Hydroxyquinoléine	NaAlO ₂	Ga
Échangeur d'anions	<i>Alamine 336 – Adogen 364 – Hostarex</i>	RN avec R radical carboné	H ₂ SO ₄	U, V, Mo, W, Pt
Échangeur d'anions	<i>LA 1 ou LA 2</i>	Amberlite RNH	HCl	Ni, Co, U
Échangeur d'anions	TOA	Triocetylamine	H ₂ SO ₄	Mo, Re, W
Échangeur d'anions	<i>Adogen 381</i>	Tri(isooctyl)amine	HCl	Co
Agent solvant	TBP	Tri(n-butyl)phosphate	HNO ₃	U, terres rares
Agent solvant + échangeur cationique	TOPO + HDEHP	Oxyde de tri(n-octyl) phosphine + HDEHP	H ₂ SO ₄	U

Divers équipements fonctionnant à contre-courant sont employés dans les opérations d'extraction liquide-liquide [18] :

- **Mélangeurs-décanteurs**

Ils sont composés d'un mélangeur assurant la dispersion nécessaire au transfert de matière et d'un décanteur pour la séparation de phase. Les mélangeurs peuvent être statiques avec des garnissages ou à agitation mécanique. Dans certains cas, une pompe centrifuge fait office de mélangeur. Les décanteurs peuvent être gravitaires, centrifuges (cas des hydrocyclones) ou encore coalesceurs par contact avec des parois solides ou par l'action d'un champ électrique.

- **Extracteurs centrifuges**

Des extracteurs centrifuges mono-étagés ou multi-étagés exercent une force centrifuge accélérant la décantation.

- **Colonnes gravitaires**

Ces colonnes sont destinées à accroître l'aire interfaciale ; elles sont composées de garnissage ou de plateaux perforés. Des agitations mécaniques peuvent être installées dans les colonnes (disques rotatifs ou turbines).

4.5 Électrodéposition et électro-raffinage

L'électrodéposition consiste à effectuer le dépôt d'un métal sur une électrode. Cette technique est particulièrement employée dans les industries du cuivre et du zinc.

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

Les notions d'électrodéposition sont décrites dans le paragraphe 5.4.

Un raffinage est généralement nécessaire afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés pour obtenir des puretés pouvant aller jusqu'à 99,993 %, comme c'est le cas pour le zinc. L'électroraffinage est couramment utilisé pour purifier le cuivre. Dans ce cas, le cuivre à purifier sert d'anode. Il se dissout et se dépose à la cathode. Seul le métal à raffiner et les métaux plus électropositifs sont oxydés et passent en solution. Ces derniers ne se déposent pas à la cathode et restent en solution. Les impuretés non dissoutes forment des boues dans le compartiment anodique. Des purges de l'électrolyte sont nécessaires pour extraire les impuretés dissoutes.

À retenir

- La lixiviation génère des solutions contenant de nombreuses espèces métalliques.
- Les jus de lixiviation sont traités par diverses techniques d'extraction et de purification afin de récupérer uniquement les métaux d'intérêts à la bonne pureté.

- L'extraction consiste à extraire le métal ou les métaux d'intérêt et la purification consiste à extraire les impuretés uniquement.
- Les espèces métalliques extraites, séparées et/ou purifiées doivent ensuite être transformées soit en sel métallique par précipitation/cristallisation soit sous forme métallique par électrométallurgie ou par cémentation afin de produire un composé possédant toutes les spécifications lui permettant d'être vendu.

5 Dimensionnement d'un procédé hydrométallurgique

Les différentes étapes d'un procédé hydrométallurgique font appel à de nombreuses notions de chimie et de génie chimique. Des notions de thermodynamique et d'équilibre chimique, de transfert de matière, de cinétique chimique, de physicochimie des opérations d'extraction et d'électrochimie sont nécessaires à la compréhension de l'ensemble des réactions se produisant tout au long d'un procédé. Nous verrons tour à tour des éléments de calcul de chacune de ces étapes.

5.1 Notions de thermodynamique et d'équilibre chimique

Pour une étude plus poussée sur ces notions, le lecteur pourra se reporter à la rubrique « Thermodynamique » du traité Sciences fondamentales des Techniques de l'Ingénieur [19] ainsi qu'à la rubrique « Thermodynamique chimique » du traité Génie des procédés [20].

Rappelons tout d'abord quelques fonctions d'état :

G : enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs $G = H - TS$

H : enthalpie $H = U + PV$

S : entropie

G , H , U et S sont des grandeurs **extensives** dépendant de la quantité de matière.

D'autres grandeurs telles que la température T , la pression P , le potentiel chimique μ sont des grandeurs intensives, indépendantes de la quantité de matière et caractéristiques des substances présentes.

En appliquant le théorème d'Euler relatif aux fonctions homogènes, nous avons :

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i,$$

$$\text{soit } G = \sum_i \mu_i n_i$$

$$\text{soit } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

avec n_j le nombre de moles de constituants j autres que i .

Le potentiel chimique μ_i de l'espèce i présente dans une phase donnée d'un système est lié aux transferts de matière et est égal à la fonction molaire partielle de Gibbs.

Pour qu'une réaction se produise spontanément à température et pression constantes au sein d'un système, la variation d'enthalpie libre ΔG doit être négative au cours de la transformation. La condition de réversibilité (d'équilibre) est $\Delta G_{T,P} = 0$. La transformation est impossible si ΔG est positive.

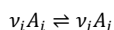
Le potentiel chimique est lié à l'activité absolue a_i de l'espèce i par la relation : $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$

La variation d'enthalpie libre est donnée par la relation :

$$dG = -S dT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

A température et pression constantes, nous avons donc : $dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0$

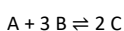
Prenons le cas d'un système composé de n_i moles de réactifs A_i et n_j moles de réactifs A_j réagissant selon la réaction :



avec ν_i et ν_j coefficients stœchiométriques des réactifs A_i et A_j .

Nous avons donc comme critère d'équilibre : $\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_j \nu_j \mu_j$

Exemple



Critère d'équilibre de la réaction : $\mu_A + 3 \mu_B = 2 \mu_C$

5.2 Notions de transfert de matière et de cinétique chimique

Une réaction se compose d'une succession de processus élémentaires. Dans le cas d'une réaction entre un solide et un réactif contenu dans une phase fluide, on peut considérer la succession des processus élémentaires suivants :

- transport du réactif au sein du fluide jusqu'au voisinage du solide ;
- transport dans le fluide (couche limite) du réactif vers la surface du solide ;
- adsorption du réactif à la surface du solide ;
- réaction à l'interface solide/liquide ;
- désorption des produits de la réaction de la surface du solide ;
- transport dans le fluide (couche limite) des produits depuis la surface ;
- transport des produits au sein du fluide.

Dans le cas général où le fluide est agité (régime turbulent), la première et la dernière étape se font par convection et sont rapides ; le fluide se caractérise alors par une absence de gradient de concentration.

Cependant, ce processus peut être plus complexe dans le cas où il y aurait formation d'une couche solide de produits de réaction, diffusion d'ions au sein du solide, diffusion dans le solide de réactifs ou de produits de réaction gazeux...

Les différents processus élémentaires peuvent donc se classer suivant deux types :

- processus de transfert ;
- processus de réaction chimique.

Suivant que l'étape lente qui fixe la vitesse globale appartient à l'un ou l'autre de ces types de processus, on dira qu'on est en présence d'un contrôle par transfert ou par réaction chimique. Dans le cas où plusieurs étapes appartenant aux divers types de processus fixent la vitesse globale, on sera en présence d'un contrôle mixte.

- Le **contrôle par transfert** est expliqué par la théorie de Nernst relative aux réactions hétérogènes entre une phase solide et une phase fluide. Cette théorie est basée sur l'hypothèse que le gradient de concentration est limité dans une mince couche de solution, couche dans laquelle la concentration varie linéairement. Le flux Φ vaut : $\Phi = D (C_i - C) / e$

avec

Φ : flux de diffusion ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

C : concentration en métal dans la solution (mol.m^{-3})

C_i : concentration en métal à l'interface solide/liquide (mol.m^{-3})

D : coefficient de diffusion (s^{-1})

e : épaisseur de la couche limite (m).

Les **processus de réaction chimique** sont, quant à eux, définis par une vitesse de réaction v ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$).

Exemple

Pour la réaction : $A + B \rightleftharpoons C$

on a : $v = k_1 a_A^\alpha a_B^\beta - k_2 a_C^\gamma$

avec :

k_1 et k_2 : constantes de vitesse qui dépendent de la température (loi d'Arrhenius)

α, β, γ : coefficients stœchiométriques si les réactions sont élémentaires (dans cet exemple $\alpha=\beta=\gamma=1$).

Divers paramètres interviennent dans les processus de **transfert et réactionnels** :

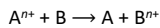
- la température : une augmentation de la température accélère la cinétique ainsi que les phénomènes de transfert (diminution de la viscosité...);
- la granulométrie et la porosité : un solide de faible granulométrie et poreux a une surface d'échange plus importante ;
- concentration en réactifs : la solubilité des composés augmente généralement avec la concentration en réactifs ;
- la densité de pulpe.

5.3 Notions de cémentation

La cémentation est une opération de purification qui consiste en la précipitation d'un métal à partir d'une solution aqueuse d'un de ses sels par un autre métal. C'est une réaction quasi-irréversible où un métal déplace un autre métal moins électronégatif présent sous la forme d'un sel. Plus le potentiel d'un métal en solution est élevé, plus il est noble et plus sa réduction par un autre métal sera aisée.

5.3.1 Mécanismes de la réaction

Réaction générale entre un cation A^{n+} et un métal B produisant le métal A et le cation B^{n+} :



D'après l'équation de Nernst, la différence ΔE des potentiels électrochimiques des éléments A et B est :

$$\Delta E = E_A^0 - E_B^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[A^{n+}]}{[B^{n+}]} \right)$$

avec

E_A^0 et E_B^0 : les potentiels standards des couples $An+/A$ et $Bn+/A$, respectivement.

R : constante molaire des gaz ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

F : constante de Faraday ($96\,500 \text{ C}$)

T : température (K)

n : nombre d'électrons échangés.

Si ΔE est positif, la réaction a lieu spontanément vers la droite entraînant la dissolution du métal B (site anodique) et le dépôt du métal A (site cathodique). La réaction se poursuivra jusqu'à ce que la différence de potentiel s'annule. Il y aura alors équilibre dont la constante d'équilibre sera :

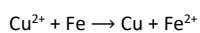
$$K = \frac{[A^{n+}]}{[B^{n+}]} = \exp \left(\frac{E_A^0 - E_B^0}{RT} \right)$$

Le tableau 4 donne les potentiels normaux de divers métaux.

Tableau 4 - Potentiels normaux à 25 C	
Couple	E^0 (V) vs. H^+/H_2
Au ⁺ /Au	+ 1,68
Ag ⁺ /Ag	+ 0,799
Cu ²⁺ /Cu	+ 0,337
Pb ²⁺ /Pb	- 0,126
Ni ²⁺ /Ni	- 0,25
Co ²⁺ /Co	- 0,30
Cd ²⁺ /Cd	- 0,402
Fe ²⁺ /Fe	- 0,44
Zn ²⁺ /Zn	- 0,763

Exemple

Cémentation du cuivre par le fer



$$E_{Cu}^0 = 0,337 \text{ V/ENH} \text{ et } E_{Fe}^0 = - 0,44 \text{ V/ENH}$$

$$E_{Cu} = 0,337 + 0,06/2 \log [Cu^{2+}]$$

$$E_{Fe} = - 0,44 + 0,06/2 \log [Fe^{2+}]$$

À l'équilibre, $K = 10^{26}$ et la réaction est donc irréversible.

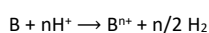
Toutefois, cela n'est que la condition thermodynamique de la faisabilité de la réaction et, par conséquent, elle ne donne aucune information au sujet de la vitesse de réaction. Cette dernière dépend de la vitesse des processus élémentaires intervenant dans la cinétique. Ils peuvent être regroupés en deux grandes familles :

- la diffusion externe des divers éléments dans la couche de diffusion ou à travers le ciment ;
- les réactions physiques telles que le transfert d'électrons, l'adsorption, la désorption.

La vitesse d'une ou de plusieurs de ces étapes peut contrôler la vitesse globale. La complexité du phénomène provient pour une part du fait que la surface est simultanément sujette à désorption et à dissolution.

Les zones de dissolution anodique et les zones de déposition cathodique sont bien distinctes. La rugosité de la surface dans ce cas est modifiée et, par conséquent, l'écoulement de la solution au voisinage de la surface est également modifié, ce qui influe sur la cinétique de diffusion externe.

De plus, les opérations industrielles de cémentation peuvent donner lieu à une surconsommation du métal qui se dissout par rapport à la stœchiométrie de la réaction. On a, en particulier, attaque du métal réducteur par l'acidité du milieu selon la réaction :



Par ailleurs, si plusieurs cations sont présents en solution et susceptibles de cémenter sur le métal solide, la vitesse de dépôt est différente pour chacun d'eux. Lorsque l'un des éléments vient à disparaître, l'état du système n'est pas nécessairement thermodynamiquement stable et il est possible que des redissolutions se produisent.

5.3.2 Morphologie du dépôt

La structure du dépôt est importante. Elle évolue au cours de la réaction et engendre une variation de la rugosité de surface et des aires cathodiques et anodiques.

La connaissance de l'état de surface est donc nécessaire et, en appliquant les règles de la déposition électrochimique à la cémentation, on peut distinguer deux phénomènes principaux intervenant sur la structure du dépôt, à savoir :

- l'hydrodynamique,
- la densité du courant (ou flux de cations) qui dépend des facteurs suivant : concentration initiale, pH, température, activité de l'ion cémentant, nature de l'anion, agents d'addition, nature du substrat métallique.

En fonction de ces deux caractéristiques, nous pouvons distinguer deux types de dépôts.

▪ Dépôt lisse

Ce type de dépôt adhère bien au substrat métallique ; il présente l'avantage de ne pas influencer sur le mode d'écoulement, mais, parallèlement, la réaction de cémentation tend à s'inhiber du fait d'un recouvrement trop important de la surface par rapport aux zones de dissolution anodiques.

▪ Dépôt rugueux

Il se présente sous forme de dendrites ou de boursouflures, il est peu adhérent et présente une forte rugosité due à une surface spécifique importante.

5.3.3 Influence de la température

L'élévation de la température favorise la cinétique, la constante de vitesse étant fonction de la température (loi d'Arrhenius) :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

avec :

k : coefficient de transfert ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

A : facteur de fréquence

E_a : énergie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R : constante molaire des gaz

T : température (K).

Suivant la valeur de E_a et de la température, il est possible de déterminer la nature de l'étape limitante (diffusion externe ou réaction chimique). Le changement de l'étape limitante de la cinétique est fortement corrélé à une évolution de la surface en fonction de la température. Si $E_a < 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, la réaction est limitée par la diffusion externe.

5.3.4 Influence de la concentration initiale en ion cémentant

La plupart des systèmes de cémentation sont caractérisés par des coefficients de transfert qui obéissent à une relation $k = f(C_i)$ avec C_i concentration initiale en espèce cémentante.

Plusieurs explications peuvent être apportées quant au phénomène liant le coefficient de transfert à la concentration initiale.

▪ Diffusion de l'ion métallique en solution

Le coefficient de transfert est relié au coefficient de diffusion D par : $k = \frac{D}{\delta x}$ avec δx l'épaisseur de la couche diffusionnelle externe.

Ce coefficient de diffusion D varie en fonction de la concentration en sel. Cependant, la dépendance du coefficient de transfert avec la diffusivité n'est que qualitative. Il existe un gradient de concentration dans la couche limite diffusionnelle. De ce fait, le coefficient de diffusion étant fonction de la concentration, il est difficile de connaître la valeur exacte de la diffusivité du cation métallique dans la couche limite de diffusion. Les maximums de diffusivité et de coefficient de transfert ne se situent pas à la même concentration.

▪ Phénomènes de surface

Nous pouvons noter qu'une déposition rapide, c'est-à-dire un flux d'ions important (correspondant à une concentration initiale élevée), conduit à un dépôt poreux formé de fines aiguilles qui offre peu de résistance à l'avancement ultérieur de la réaction. L'évolution favorable de la structure cristalline n'est, en fait, plus valable dans une plage de concentration élevée à partir de laquelle le dépôt formé devient très dense et réduit ainsi l'aire disponible de dissolution anodique.

5.3.5 Influence de l'agitation

L'agitation de la solution influe grandement sur la cémentation ; elle diminue la couche diffusionnelle et accroît la vitesse de cémentation. La purification de la solution peut ainsi être plus poussée. Cependant, elle peut aussi favoriser la redissolution du ciment formé.

Dans un autre domaine, une forte agitation telle que celle créée dans un lit fluidisé, par un champ magnétique sur des billes de fer ou par un champ ultrasonore, peut briser la couche de ciment déposée sur les billes. La surface active est ainsi renouvelée périodiquement, ce qui empêche l'inhibition de la réaction.

5.4 Notions d'électrolyse

L'électrolyse est particulièrement employée dans la métallurgie du cuivre et du zinc [21]. Elle consiste à appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes conduisant à des réactions d'oxydation et de réduction irréversibles. La réaction de réduction entraîne le dépôt du métal désiré à la cathode. Par exemple, une différence de potentiel théorique de 1,67 V est nécessaire pour l'électrolyse du zinc en milieu basique selon les réactions suivantes :

- Réaction cathodique :
$$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$$
$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$$
- Réaction anodique : $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

Un électrolyseur se compose en général d'un bac dans lequel plongent deux électrodes (cathode et anode) entre lesquelles circule la solution à électrolyser (électrolyte).

Les réactions électrochimiques obéissent à des phénomènes de transferts et à des processus faradiques qui influent sur la formation du dépôt.

5.4.1 Phénomènes de transport de matière en solution

Au sein d'une cellule d'électrolyse, le passage d'un courant résulte de la présence d'espèces ioniques chargées positivement ou négativement, dont les transports sont assurés par trois mécanismes distincts :

- la **convection** correspond au transport des espèces ; elle peut être naturelle ou forcée par agitation de la solution ;
- la **diffusion** est liée aux gradients de concentration qui entraînent un déplacement des espèces des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés ;
- la **migration** résulte du mouvement des espèces sous l'influence du champ électrique entre les deux électrodes.

5.4.2 Processus faradiques

Les réactions d'oxydation et de réduction obéissent à la loi de Faraday, à savoir que ces réactions sont proportionnelles à la quantité d'électricité ayant traversé la cellule d'électrolyse.

Nous avons ainsi : $M_{\text{th}} = AIt / nF$

Avec :

M_{th} : masse de métal déposé théoriquement (g.s^{-1})

I : intensité du courant électrique (A)

A : masse molaire du métal (g.mol^{-1})

n : valence de l'ion métallique

F : constante de Faraday (96 500 C)

t : temps (s).

Si la différence de potentiel thermodynamique U_e est souvent faible, il faut tenir compte des surtensions anodiques (η_A) et cathodiques (η_C), et de la chute ohmique (ri) pour obtenir la tension réelle $U = U_e + \eta_A + \eta_C + ri$

Avec :

i : densité de courant (A.m^{-2})

r : résistance de l'électrolyte = l/X (Ω)

l : distance interélectrode (cm)

X : conductivité de l'électrolyte (S.cm^{-1}).

La conductivité de l'électrolyte est liée au déplacement des ions qui entraîne le passage d'un courant dans la solution ; elle est fonction de la nature des ions, de leur charge et de leur concentration. Le rendement faradique correspond au rapport entre la masse déposée réellement et la masse théoriquement déposée.

5.4.3 Paramètres de l'électrolyse

L'électrolyse est un processus complexe faisant intervenir de nombreux paramètres qui interviennent sur la formation du dépôt. Ce dernier est, en effet, fonction de deux facteurs : la nucléation (qui correspond à l'ébauche de cristaux) et la croissance des cristaux. Toute modification d'un des paramètres peut engendrer des modifications dans ces deux facteurs.

▪ La température

Une augmentation de la température engendre une augmentation des phénomènes de transferts mais aussi des réactions de redissolution.

▪ La nature de la cathode et son état de surface

Le dépôt est plus ou moins adhérent, des variations des surtensions liées au dégagement gazeux sont constatées.

- **La densité de courant**

Elle intervient sur le rendement faradique, le type de dépôt et sur la tension.

- **La concentration en métal à déposer**

Elle doit être suffisante pour avoir un rendement faradique élevé ; des rendements proches de 100 % ont été constatés lors de l'électrodéposition du zinc en milieu basique sur cathode de magnésium.

- **La présence d'impuretés**

Les impuretés peuvent intervenir sur la qualité du dépôt et rendre ce dernier plus ou moins adhérent.

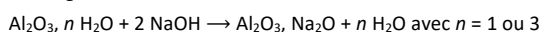
À retenir

- Le dimensionnement d'un procédé repose sur des bilans de matière et des bilans énergétiques
- Un procédé doit être optimisé en jouant à la fois sur la chimie du procédé et sur les équipements/technologies utilisées pour les mettre en œuvre.
- Les technologies de la métallurgie extractives sont robustes et matures mais leur fonctionnement optimal nécessite de contrôler de nombreux paramètres qui peut rendre complexe le pilotage d'un procédé, en particulier s'il contient un nombre trop important d'opérations unitaires.
- Chaque opérations unitaires dépendent l'une de l'autre, et il est donc nécessaire d'avoir une vision hollistique du procédé pour être capable de le faire fonctionner de manière optimale.

6 Exemples de traitements des minerais

6.1 Aluminium

Le procédé Bayer est utilisé universellement sur les minerais de bauxite. Il met à profit les propriétés amphotères de l'alumine. Après concassage du minerai, la soude concentrée dissout l'alumine selon la réaction :



L'attaque se fait en autoclave à 230 °C sous une pression de 3,3 MPa pour les bauxites monohydrates ($n = 1$) et à 140 °C sous une pression de 0,4 MPa pour les bauxites trihydrates ($n = 3$). Les oxydes de fer et de titane ne sont pas attaqués. Par contre, la silice est transformée en silicoaluminat de sodium, ce qui entraîne une consommation de soude. C'est pourquoi seuls les minerais de bauxite à faible teneur en silice sont exploités.

Les résidus de lixiviation, dénommés « boues rouges », sont séparés par des floculations et des décantations successives. La solution de lixiviation est alors diluée et refroidie à l'aide des eaux de lavage successives des boues rouges. L'ajout d'alumine hydratée provoque la précipitation de l'alumine trihydrate qui est séparée sur des filtres rotatifs. Elle est ensuite calcinée à 1 300 °C. La solution de lixiviation est reconcentrée en soude par évaporation et recyclée en lixiviation.

6.2 Argent et or

Les techniques sont similaires dans les deux cas. Les minerais sont lixiviés à l'aide d'une solution de cyanure de sodium en milieu alcalin en présence d'air. Le métal est élaboré, à partir des complexes cyanurés formés, par cémentation à l'aide de poudre de zinc.

6.3 Cadmium

Le cas du cadmium est un peu particulier ; il est extrait presque exclusivement des minerais de zinc. Lors du traitement par voie hydrométallurgique de minerai de zinc, le cadmium est extrait de la solution d'acide sulfurique par cémentation à l'aide d'une poudre de zinc. Les boues extraites, appelées « boues bleues », contiennent alors du cuivre, du cadmium et du zinc. Ces boues sont alors lixiviées à l'aide de la solution d'acide sulfurique appauvrie en zinc après l'étape d'électrolyse. En jouant sur les temps de séjour et en ajoutant de la poudre de zinc, on arrive ainsi à éviter la lixiviation du cuivre. On obtient dès lors une solution de sulfates de zinc et de cadmium. Le cadmium est extrait par cémentation par ajout de poudre de zinc.

6.4 Cobalt

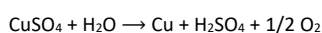
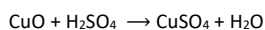
Les minerais arseniés ou oxydés sont, après divers prétraitements, lixiviés dans une solution d'acide sulfurique. La solution contient à ce moment-là des sulfates de cobalt, de cuivre, de fer et, parfois, de nickel.

Des ajouts de chaux et de chlorate de sodium sont effectués pour précipiter le fer et le calcium présents en solution ; un ajout de limaille de fer permet de précipiter le cuivre.

En l'absence de nickel en solution, on obtient un précipité de carbonate basique de cobalt par ajout de carbonate de sodium. Sinon, l'emploi d'une solution d'hypochlorite de sodium permet d'oxyder le cobalt et de le précipiter sous la forme $\text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$ avant le nickel.

6.5 Cuivre

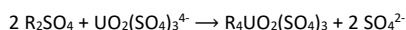
Les minerais riches en cuivre sont réduits directement ou traités au four réverbère. Les minerais oxydés obtenus sont lixiviés dans une solution d'acide sulfurique, la solution est ensuite électrolysée sur des anodes en plomb selon les réactions :



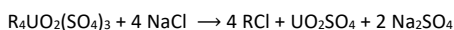
6.6 Uranium

Les minerais d'uranium, après concassage et broyage, sont lixiviés à l'aide d'une solution d'acide sulfurique en présence d'oxydant. On obtient ainsi une solution de sulfate d'uranyle à une concentration. Pour l'obtention d'un **concentré purifié d'uranate de magnésie**, deux méthodes peuvent être utilisées :

- extraction par solvant suivi d'étapes de précipitation ;
- extraction par passage sur des résines échangeuses d'ions fixant sélectivement l'uranium sous forme d'un complexe d'uranyl sulfate suivi d'étapes de précipitation. La réaction suivante est mise en œuvre au cours de l'extraction solide-liquide par des résines échangeuses d'ions R_2SO_4 :



L'uranium est désextrait à l'aide d'une solution de chlorure de sodium selon la réaction :

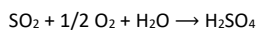


On ajoute de la chaux pour précipiter les sulfates et de la magnésie pour former un diuranate de magnésium (MgU_2O_7).

Pour l'obtention d'un **concentré de nitrate d'uranyle**, on précipite tout d'abord, par l'adjonction de chaux, un uranate de calcium qui est repris dans une solution d'acide sulfurique. L'ajout de nitrate de calcium précipite le calcium sous forme de sulfates et forme du nitrate d'uranyle. Ce dernier est extrait à l'aide d'un solvant, le tributylphosphate, puis réextrait du solvant à l'eau. Une concentration par évaporation permet d'obtenir des concentrations de 400 g/L. Le concentré obtenu est purifié à l'aide d'un solvant, puis précipité et calciné sous forme UO_3 .

6.7 Zinc

Les minerais de zinc sulfurés (blendes) sont transformés en oxydes par grillage. Le SO_2 dégagé est transformé en SO_3 puis en acide sulfurique par un procédé de contact à double catalyse (catalyseur V_2O_5) : $\text{ZnS} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2$



La lixiviation comporte 3 étapes :

- une lixiviation neutre qui donne une solution de sulfate de zinc à 150 g/L ;
- une lixiviation acide qui traite les résidus de la lixiviation neutre ;
- la précipitation du fer solubilisé par la lixiviation acide sous forme de goethite (oxyhydroxyde de fer(III), $\text{FeO}(\text{OH})$) .

La solution issue de la lixiviation neutre est soumise à deux cémentations successives :

- une cémentation de décuivrage ;
- une cémentation à l'antimoine pour éliminer le cobalt et le cadmium.

La cémentation de décuivrage est relativement aisée. Par contre, l'extraction du cobalt nécessite un maintien des conditions opératoires strictes et une consommation plus importante de zinc. Cette étape est cruciale pour le procédé, car la présence de cobalt fait chuter le rendement d'électrolyse ; un circuit de sécurité est généralement mis en place. La solution de sulfate de zinc purifiée est alors électrolysée ; le dépôt de zinc massif est réalisé sur des cathodes en aluminium, les anodes sont en plomb argentifère. Les cathodes sont strippées toutes les 48 heures. Les plaques de zinc massif sont alors raffinées par fusion.

6.8 Lithium

Le lithium primaire est produit à partir de deux types de minerais principalement en plus de la production du lithium à partir des saumures [22] : les spodumènes ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) et les pétalites ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). De nouveaux procédés sont également en cours de développement pour extraire le lithium contenu dans la Jadarite qui est un borosilicate de sodium et de lithium. Deux voies principales ont été rapportées pour extraire le lithium contenu dans les spodumènes :

Un mélange de carbonate de calcium et de concentré de spodumène sont calcinés à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ afin de convertir l'alpha-spodumène en beta-spodumène. Pendant que cette transformation appelée décrépitation a lieu, le carbonate de calcium se décompose en oxyde de calcium. Une partie de l'oxyde de calcium réagit avec les silicates du spodumène pour former les phases 2CaO-SiO_2 ou 3CaO-SiO_2 tandis que l'alumine réagit avec Li_2O pour former LiAlO_2 . Le matériau calciné peut alors être lixivié avec de l'eau conduisant à la formation d'hydroxyde de lithium (LiOH) en solution.

La voie de lixiviation acide est mise en œuvre après un grillage du concentré de spodumène permettant de convertir l'alpha-spodumène en beta-spodumène (l'alpha-spodumène est réfractaire à la lixiviation acide contrairement au beta-spodumène). Le minerai calciné est ensuite chauffé avec de l'acide sulfurique à environ $250\text{ }^\circ\text{C}$, puis de l'eau à $90\text{ }^\circ\text{C}$ est ajoutée pour dissoudre le sulfate de lithium qui est très soluble dans l'eau. Les impuretés (Fe, Al, Mg, Ca, etc.) sont éliminées à l'aide d'hydroxyde de sodium à pH 12 ou précipitées avec du carbonate de calcium. La solution purifiée est ensuite purifiée à nouveau et concentrée par de l'échange d'ion. La carbonatation de la solution riche en lithium permet alors de précipiter le lithium sous forme de carbonate de lithium. Ce procédé produit à la fois du carbonate de lithium pur à 99,5% et du sulfate de sodium.

Le lithium contenu dans les saumures des salars est extrait par un procédé d'évaporation solaire. Ce procédé consiste à pomper les saumures dans des piscines afin de cristalliser sous l'effet du soleil tour à tour différents sels (MgCl_2 , KCl, etc.) avant de cristalliser après 12 à 18 mois le chlorure de lithium lorsque la concentration en solution dépasse la solubilité du fait de l'évaporation de l'eau. Ce procédé conduit à une perte de lithium d'environ 30% en masse puisque celui-ci co-cristallise partiellement avec les autres sels, et est responsable de déséquilibre hydrogéologique dans la région du site d'extraction puisque la saumure est extraite du bassin sédimentaire sans être réinjectée. Le sel de lithium sous forme de LiCl doit être lavé puis raffiné et converti en hydroxyde de lithium ou en carbonate de lithium selon les applications visées. Plus récemment, d'autres procédés ont vu le jour comme le procédé développé par Eramet qui utilise un matériau breveté permettant d'extraire sélectivement le lithium contenu dans la saumure. La saumure appauvrie en lithium est alors renvoyée en surface du salar. La solution contenant le lithium subit ensuite des étapes de purification pour éliminer les impuretés (ions divalents, bore, etc.) et de concentration afin de produire une solution de lithium suffisamment concentrée pour que le lithium puisse être précipité.

7 Exemple de procédé de recyclage des cartes électroniques

Actuellement, la récupération des métaux dans les cartes électroniques se fait par voie pyrométallurgique. La voie hydrométallurgique trouve difficilement sa place dans les activités de recyclage même si elle va se développer dans les années à venir car la pyrométallurgie est énergivore et elle ne permet de récupérer que quelques métaux parmi des dizaines. Les Déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) ont la croissance la plus rapide au monde parmi l'ensemble des déchets produits par l'homme avec une augmentation de 33,8 millions de tonnes à 50 millions de tonnes entre 2010 et 2018 dont 1,5 millions de tonnes par an de déchets de cartes électroniques [23, 24]. Plus spécifiquement, la quantité de déchets électroniques générée en Europe augmente de 3 à 5% par an, soit trois fois plus que pour les déchets municipaux [23]. Parmi les DEEE définis dans la directive européenne récemment mise à jour [25], les déchets issus des technologies de l'informatique et des télécommunications représentent une source de métaux non négligeable. Considérant que les DEEE contiennent en moyenne environ 2,2% (en poids) de circuits imprimés (PCB), 4,6% de fraction minérale, 9,2% de résidus de broyage, 44,7% de métaux ferreux, 7,5% de métaux non ferreux, 18,3% de plastiques, 12,2% de verre et 1,3% d'autres types de matériaux, deux raisons principales expliquent la volonté de mettre en œuvre des procédés de recyclage des DEEE : les préoccupations environnementales, et les économies en énergie et en ressource. La diversité des métaux valorisables présents dans ces cartes (Cu, Al, Zn, Ni, Zn, Au, Ag, Pd, In, etc.) justifie le développement de procédés de recyclage reposant sur l'hydrométallurgie.

Actuellement, la chaîne de valeur des matériaux n'est pas optimale. Un moteur d'amélioration possible réside dans les progrès techniques. Par exemple, aujourd'hui les téléphones portables sont traités par pyrométallurgie qui conduit à la récupération du cuivre, de l'or, des platinoïdes, mais à la perte du gallium, de l'indium, du tantale, etc., qui se concentrent dans les scories. La pyrométallurgie pour traiter les concentrés de DEEE est actuellement la principale voie même si de nombreux programmes de recherche visent à remplacer la voie pyrométallurgique par une voie hydrométallurgique, voire de combiner ces deux voies.

Alors que la voie pyrométallurgique ne nécessite pas obligatoirement une pré-étape de séparation physique (bien qu'elle soit souhaitable aujourd'hui), la voie hydrométallurgique ne peut pas se passer de cette opération qui conduit à la production d'un concentré. Le traitement du concentré à la place d'un résidu simplement broyé permet de réduire la taille des usines et la complexité du procédé hydrométallurgique à mettre en œuvre puisque la séparation physique permet d'éliminer un nombre non négligeable d'éléments chimiques ou de matériaux. L'opération de séparation physique en amont est donc cruciale pour réduire les coûts du procédé hydrométallurgique. La Figure suivante résume les différentes opérations impliquées dans un procédé hydrométallurgique de recyclage des DEEE :

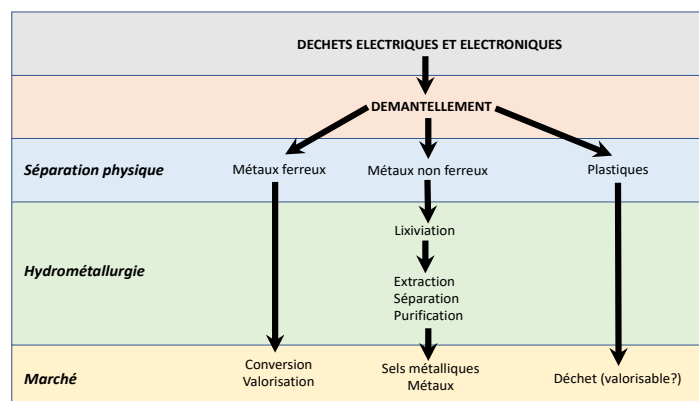


Figure 5 – Diagramme général des opérations mises en œuvre dans les procédés hydrométallurgiques de traitement des DEEE.

Les parties qui suivent dressent un panorama non exhaustif des technologies de séparation physique et hydrométallurgique employées à l'échelle industrielle pour traiter les DEEE et qui font actuellement encore l'objet de recherche afin de les améliorer.

7.1 Opérations de séparation physique

Après le démantèlement des équipements électroniques, les opérations unitaires mises en œuvre pour produire le concentré peuvent varier selon la nature des flux à traiter. Cependant, la production du concentré se déroule généralement avec les technologies actuelles en cinq étapes après l'étape de démantèlement :

- Le broyage des équipements en morceaux de faible taille :

Les déchiqueteurs sont employés pour réduire la taille des cartes électroniques. Le déchiquetage repose sur l'application d'une pression ou d'une action simultanée de découpe et d'écrasement. Des procédés mettant en œuvre uniquement des actions d'écrasement ont également été développés pour fragmenter les cartes électroniques. Cette technologie permet de réduire la consommation d'énergie au cours de la fragmentation et la quantité de particules fines générées qui sont généralement perdues au cours des processus de broyage classique. Les impacts générés sur la carte électronique en absence de couteau ou de cisaillement permet de fragmenter efficacement les cartes électroniques en composants de petites tailles. Les technologies de type « Selfrag » développées récemment permettent également de fragmenter de nombreux matériaux et quelques études sont disponibles dans la littérature pour évaluer sa potentielle utilisation dans les procédés de recyclage [26]. Cette technologie à impulsions à haute tension peut être mise en œuvre à l'échelle industrielle pour valoriser des scories, recycler le verre ou bien pour être implantée dans une usine de tri. Cette technologie repose sur la génération d'impulsions très puissantes pour produire des décharges électriques à haute tension récurrentes qui engendrent des ondes de choc puissantes permettant une séparation et un nettoyage efficace des composants des scories. Selon les paramètres (nombreux) appliqués, il est possible d'obtenir une fragmentation sélective de la matière. Cette technologie a notamment fait l'objet d'articles afin d'évaluer son applicabilité à la fragmentation des cartes électroniques mais son intérêt industriel n'a pas encore été démontré pour cette application. Les fractions granulométriques générées par ces technologies de broyage sont ensuite séparées par tamisage, à l'aide de trommels ou encore en utilisant des hydrocyclones.

- Une séparation électromagnétique des éléments ferreux à l'aide d'aimants :

Les DEEE contiennent des quantités importantes de fer qui gênent les procédés hydrométallurgiques. La séparation magnétique permet de profiter des différentes propriétés magnétiques des matériaux pour les séparer (propriétés ferromagnétiques pour les déchets ferreux, paramagnétique pour certains alliages, diamagnétique pour d'autres matériaux composites). Les déchets ferreux peuvent être facilement récupérés en mettant en œuvre une séparation magnétique de faible intensité comme cela est couramment fait dans les procédés de recyclage des DEEE. C'est une opération mature qui ne pose pas de problème a priori mais dont l'efficacité est dépendante des conditions opératoires et de la conception même du séparateur.

- Un tri optique qui permet de séparer les cartes électroniques des autres éléments (par exemple les plastiques) afin de pouvoir par la suite valoriser les métaux stratégiques par des technologies adaptées :

Le tri des métaux et des plastiques peut être effectué en utilisant un système de tri optique. Au cours de la dernière décennie, certains équipements ont été intégrés dans le processus de recyclage des DEEE comme REDWAVE, LIBS, etc. Ces équipements peuvent être utilisés pour l'analyse ou le tri en ligne car elles sont capables de reconnaître les matériaux et de quantifier les éléments chimiques contenus dans les DEEE. Il faut noter que le processus de détection n'est pas affecté par l'humidité, la couleur ou les impuretés de surface. Cependant, le tri doit être effectué sur la monocouche pour avoir une bonne efficacité de tri. Le système de tri REDWAVE Near InfraRed utilise une technologie de capteur proche infrarouge et des algorithmes très précis pour détecter rapidement des motifs spécifiques des polymères dans les spectres infrarouges enregistrés. Les polymères identifiés sont ensuite séparés avec précision en soufflant de l'air précisément sur le plastique de façon à ce qu'il soit envoyé dans un conteneur dédié.

- Une séparation des éléments métalliques non ferreux (dont le cuivre) grâce à des courants de Foucault :

Le séparateur à courants de Foucault est la technologie la plus appropriée pour récupérer les métaux non ferreux tels que le cuivre, l'aluminium contenus dans des DEEE. Dans les séparateurs à courant de Foucault, une charge électrique est induite dans un conducteur par des changements de flux magnétique le traversant. De tels changements de flux magnétique peuvent être obtenus en utilisant un aimant permanent rotatif et l'intensité du flux magnétique peut être contrôlée en utilisant un conducteur électrique. De tels courants sont

responsables de l'apparition d'un champ magnétique secondaire autour des particules non ferreuses. Ce champ réagit avec le champ magnétique du rotor, résultant en une force combinée d'entraînement et de répulsion qui éjecte littéralement la particule du flux de matériaux mélangés. De nos jours, la séparation par courants de Foucault est largement utilisée dans les industries de recyclage pour les automobiles, l'électronique (DEEE), la démolition, les mâchefers et les déchets municipaux et le traitement des matériaux des métaux non ferreux. Les matériaux traités par cette technique doivent être exempts de métaux ferreux pour maintenir l'efficacité de la séparation.

- Une séparation des plastiques par flottaison :

Les procédés de flottaison (ou flottation) utilisent les propriétés de flottabilité des plastiques déjà broyés, pour les séparer et les laver. Positionné après un broyeur à plastique, le bac de décantation, immerge la matière dans le bac à eau, équipé de raclours ou de tambours avec raclours pour la mise en mouvement de la matière.

Dans certains procédés, des opérations de séparation par gravité et de séparation électrostatique peuvent être avantageusement mis en œuvre. La séparation électrostatique est principalement utilisée dans le traitement des minéraux pour séparer les minéraux présentant des différences de conductivité électrique. La séparation électrostatique a été améliorée pour pouvoir séparer efficacement les métaux et les isolants contenus dans des mélanges granulaires. Cette technique est largement utilisée dans l'industrie du recyclage des déchets, notamment pour les DEEE. Selon certains chercheurs, cette technique est adaptée pour séparer les métaux des non-métaux présents dans les DEEE. Elle ne peut être efficace que pour les matériaux dont la granulométrie est comprise entre 0,6 et 1,2 mm. Comme presque tous les composants des DEEE présentent une différence de conductivité, la méthode électrostatique est généralement utilisée pour séparer les plastiques des métaux et différents types de plastiques dans les déchets. L'inconvénient de cette méthode est que la matière première doit être séchée et que la capacité est très faible pour la matière finement séparée.

7.2 Opérations hydrométallurgiques

L'or, l'argent et les platinoïdes représentent 70% de la valeur de l'ensemble des métaux présents dans les déchets électroniques. Ainsi, la récupération de l'or est la première priorité suivie du cuivre, du palladium, de l'aluminium, de l'étain, du plomb, du platine, du nickel, du zinc et de l'argent [27]. La voie hydrométallurgique est actuellement privilégiée pour extraire ces métaux des cartes électroniques car c'est une voie douce, capable de produire des sels/métaux de haute pureté et aussi parce que cette technologie est peu énergivore comparée à la pyrométallurgie. Elle permet également de limiter les pertes de métaux contrairement à la pyrométallurgie pour laquelle de nombreux métaux sont perdus dans les laitiers qui doivent être traités par voie hydrométallurgique pour les récupérer. Typiquement, les procédés hydrométallurgiques traitent les concentrés produits par des opérations de séparation physique en faisant intervenir des étapes de mise en solution (lixiviation), d'extraction-séparation (extraction liquide-liquide, extraction liquide-solide, précipitation sélective) et de production du produit semi-fini ou du produit fini (précipitation, cristallisation, électrométallurgie). A titre d'illustration, la lixiviation de l'or peut être réalisée à l'aide de cyanures, d'halogénures, de thiourée, d'eau régale, de thiourée.

Le cuivre, dont la valeur a augmenté de façon incroyable ces dernières années, peut être mis en solution à condition de travailler en milieu acide oxydant. Des acides inorganiques, des acides organiques, des liquides ioniques et même des bactéries ont été proposés pour dissoudre le cuivre des cartes de circuits imprimés. Yazici et Deveci [28] ont étudié l'effet des sels de Fe(III) sur la lixiviation du-Cu contenu dans les cartes électroniques. Cependant, la récupération du cuivre dans les jus de lixiviation obtenu par dissolution des cartes électroniques par le fer(III) n'est pour la plupart du temps pas abordé alors que le fer(III) est problématique dans les procédés d'extraction liquide-liquide et liquide-solide. Une voie permettant de traiter les jus de lixiviation des cartes électroniques consiste à réaliser une précipitation très sélective sous forme de sulfure métallique [29, 30]. Cette voie a été étudiée par Sethurajan et al. [31] qui ont proposé de traiter des concentrés de carte électronique par une lixiviation acide oxydante utilisant du fer(III) suivie d'une précipitation au sulfure de sodium (NaS).

L'extraction liquide-liquide du cuivre contenu dans diverses matrices a fait l'objet de nombreuses études pour le traitement des minerais cuivrés. Moins d'études abordent la récupération du cuivre contenu dans les jus de lixiviation de cartes électroniques. Les oximes et les hydroxyoximes commercialisés sous le nom d'Acorga et de LIX sont les extractants les plus connus pour extraire le cuivre. A titre d'illustration, Long Le et al. se sont intéressés à l'extraction du cuivre contenu dans les cartes électroniques en mettant en œuvre un prétraitement physique conduisant à la production d'un concentré qui est ensuite lixivié en milieu nitrique. Le jus de lixiviation est ensuite mis en contact avec le solvant d'extraction contenu du LIX 984N (mélange d'aldoxime et de kétoxime) afin de récupérer une solution de cuivre après une étape de dés extraction à l'acide sulfurique dont la pureté est suffisante pour envisager l'électrodéposition du cuivre ou la réduction sous hydrogène en cuivre métallique.

Au cours de l'opération d'électroraffinage, l'anode produite par un procédé pyrométallurgique contient généralement entre 98.2% et 99.8% de cuivre. Le cuivre contenu dans l'anode est oxydé par voie électrochimique en appliquant un courant et se dissout en solution avant de se déposer sur la cathode par réduction électrochimique. Les impuretés, dont les métaux précieux, se concentrent alors dans le résidu anodique au fond de la cellule d'électroraffinage. La cathode de cuivre ainsi produite atteint une pureté en cuivre de 99.95%.

Pendant l'oxydation du cuivre de l'anode dans l'électrolyte (acide sulfurique), la précipitation d'une couche de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sur l'anode se produit parfois lorsque le flux d'ions Cu^{2+} oxydé électrochimiquement est plus important que le flux d'ions Cu^{2+} transporté à la surface de l'électrode vers la solution. Cette couche de passivation isole électriquement l'anode de l'électrolyte et bloque la poursuite de l'oxydation du cuivre en Cu^{2+} . Des travaux se sont intéressés à limiter la passivation sur l'anode en jouant sur les propriétés mécaniques du flux de l'électrolyte à l'aide d'une électrode rotative ou d'une pompe, en optimisant la composition de l'électrolyte et la température, en ajoutant des additifs à l'électrolyte, en contrôlant la phase de précipitation à l'anode et en appliquant un courant inverse périodique. Malgré ces efforts, l'électroraffinage ne peut pas être appliqué au cuivre de faible qualité qui contient des niveaux élevés d'impuretés provenant de ressources secondaires.

8 Impact environnemental

Pour l'eau, les procédés hydrométallurgiques ont un impact environnemental non négligeable à prendre en compte. Les installations hydrométallurgiques sont d'ailleurs considérées comme des installations classées ; leurs rejets sont donc soumis à autorisation et contrôlés régulièrement.

L'hydrométallurgie faisant généralement appel à des solutions acides ou basiques, des rejets liés à des purges ou des lavages sont forcément nécessaires. Une installation de traitement d'eau est obligatoire pour éliminer les métaux en solution avant un rejet dans le milieu naturel. Une neutralisation des effluents étant forcément nécessaire, les rejets de sels sous forme de chlorures ou de sulfates seront importants. Cependant, de nombreuses techniques de traitement des eaux ont été mises au point et des rejets « proches de zéro » sont parfois atteints.

Le volume de déchets généré peut être aussi très important. Du fait qu'ils contiennent des métaux, ces déchets sont considérés comme nocifs pour l'environnement et doivent être envoyés en centre d'enfouissement technique ou stockés sur le site dans des bassins ou des alvéoles étanches.

Exemple

C'est le cas de la goëthite (oxyde de fer), générée lors du traitement de minerais de zinc, qui est stockée dans des bassins étanches en attendant l'élaboration d'un procédé de recyclage.

Par rapport à la pyrométallurgie, l'impact environnemental est toutefois plus faible. En effet, en pyrométallurgie, si les volumes de déchets sont souvent équivalents, les rejets dans l'air sont, par contre, extrêmement importants. Ces rejets nécessitent des techniques de traitement plus coûteuses et plus pointues que celles employées pour l'eau. De plus, les rejets de CO₂ sont importants, ce qui conduit à l'augmentation de l'effet de serre.

9 Conclusion

L'hydrométallurgie fait appel à des notions de chimie, d'électrochimie, de génie des procédés et nécessite une pluridisciplinarité importante de la part des utilisateurs. Faisant appel à de nombreuses techniques, elle permet, par contre, de résoudre de nombreux problèmes.

Tout d'abord appliquée aux minerais riches, elle s'est développée ensuite aux minerais plus pauvres et polymétalliques du fait de l'abaissement des coûts de production vis-à-vis de la pyrométallurgie. L'hydrométallurgie est la voie la plus adaptée pour traiter les déchets contenant des métaux qui sont complexes et polymétalliques car seule l'hydrométallurgie permet de récupérer et séparer la majorité des métaux contenus dans ces déchets (un téléphone portable contient aujourd'hui plus de 60 métaux).

Les nombreux types d'agents de lixiviation, de méthodes de purification et d'élaboration du métal ont permis d'appliquer l'hydrométallurgie au traitement des déchets et de l'eau. Du fait de sa grande sélectivité, des procédés de traitement de déchets tels que les poussières d'aciéries électriques ont été mis au point et développés jusqu'au stade industriel. Actuellement, de nombreuses recherches sont en cours sur différents déchets tels que les boues d'hydroxydes métalliques ou les sols pollués, ou encore le recyclage des batteries lithium-ion ou la récupération des terres-rares contenues dans les aimants permanents des éoliennes ou des moteurs des véhicules électriques.

Les procédés hydrométallurgiques sont de mieux en mieux maîtrisés et génèrent de moins en moins de déchets et de rejets aqueux. De plus, ils sont moins touchés par les écotaxes sur la pollution de l'air. Les coûts d'investissement sont moins élevés que pour les procédés pyrométallurgiques et sont mieux adaptés au traitement de déchets qui concernent des flux moins importants que le traitement de minerais.

Métallurgie extractive

Hydrométallurgie

par Alexandre CHAGNES

Professeur des Universités – Directeur Scientifique du LabEX RESSOURCES21

Université de Lorraine – GéoRessources – UMR CNRS 7359, 2 Rue du Doyen Marcel Roubault, 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy (France)

- [1] BLAZY (P.), JDID (E.A), YVON (J.) *Fragmentation appliquée aux minerais métalliques* (J 3052). Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (2007).
- [2] BLAZY (P.), JOUSSEMET (R.) *Concentration par gravité Principes* (J 3190). Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (2005).
- [3] GILLET (G.) *Séparation magnétique Théorie et modélisation* (J 3220). Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (2003).
- [4] BLAZY (P.), JDID (E.A.) *Flottation Mécanismes et réactifs* (J 3350). Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (2000).
- [5] NAN (J.), HAN (D.), SHIH (Y.J.), CHIEN (S.K.), JHANG (S.R.), LIN (Y.C.). *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 100, 151-159 (2019).
- [6] LI (L.), LU (J.Y.R.). *J. Power Sources*. 218, 21-27 (2012).
- [7] NAN (J.), HAN (D.), ZUO, X. GOLMOHAMMADZADEH (R.J.), FARAJI (F.), RASHCHI (F.). *Resource Conservation and Recycling* 136, 418-435 (2018).
- [8] MORIN (D.). *Biotechnologies dans la métallurgie extractive – Microbiologie et extraction des métaux*. Techniques d'ingénieur M2238 (2020).
- [9] KLEIN (J.P.), BOISTELLE (R.), DUGUA (J.). *Cristallisation : aspects théoriques*. Techniques d'Ingénieur, J1500 (1999).
- [10] LEWIS (A.E.) *Review of metal sulphide precipitation*. *Hydrometallurgy* 104(2), 22-234 (2010).
- [11] CHAGNES (A.), SWIATOWSKA (J.). *Lithium Process Chemistry: Resources, Extractions, Batteries and Recycling*, 304 pages, Elsevier, ISBN 978-0-12-801417-2 (2015).
- [12] LI (L.), DESHMANE (V.G.), PARANTHAMAN (P.), BHAVE (R.), MOYER (B.), HARRISON (S.). *Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review*. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 62(2), 161–176 (2018).
- [13] HE (G.), ZHANG (L.), ZHOU (D.), ZOU (Y.), WANG (F.). *The optimal condition for H₂TiO₃–lithium adsorbent preparation and Li⁺ adsorption confirmed by an orthogonal test design*. *Ionics* 21, 2219-2226 (2015).
- [14] ZHANG (W.), MOU (Y.), ZHAO (S.), XIE (L.), WANG (Y.), CHEN (J.). *Progress in Chemistry* 29 (2-3), 231-240 (2017).
- [15] DE DARDE (F.). *Exchange d'ions – Principe de base*. Techniques d'ingénieur J2783 (2015).
- [16] LOVE (J.B.), MIGUIRDITCHIAN (M.), CHAGNES (A.). *New Insights into the Recovery of Strategic and Critical Metals by Solvent Extraction: The Effects of Chemistry and the Process on Performance*. *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances* (Vol. 23), B. Moyer (Ed.), Taylor and Francis, DOI: 10.1201/9781315114378-1, p. 2-44 (2019).
- [17] COTE (G.). *Extraction liquide-liquide - Bases physico-chimiques des procédés*. Techniques d'Ingénieur, J2761 (1998).
- [18] LEYBROS (J.). *Extraction liquide-liquide - Choix, calcul et conception des appareils*. Techniques d'Ingénieur, J2766 (2004).
- [19] Rubrique « *Thermodynamique* » (et en particulier articles AF 4 040 et AF 4 050). *Traité Sciences fondamentales* (1999-2000).
- [20] Rubrique « *Thermodynamique chimique* » (articles J 1 025, J 1 026, J 1 027). *Traité Génie des procédés* (1984-1985).
- [21] TRÉMILLON (B.), DURAND (G.). *Électrochimie. Fonctionnement des cellules d'électrolyse*. Techniques d'ingénieur J1608 (2001).
- [22] BLAZY (P.), JDID (E.A.). *Métallurgie du lithium*. Techniques d'ingénieur M2500 (2011).
- [23] CHAGNES (A.), COTE (G.), EKBERG (C.), NILSON (M.), RETGAN (T.). *Recycling of Waste Electrical and Electronic Equipment: Research, Development and Policies*, Elsevier, 212 pages, ISBN : 9780128033630 (2016).
- [24] GHOSH (B.), GHOSH (M.K.), PARHI (P.), MUKHERJEE (P.S.), MISKRA (B.K.). *Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status*. *Journal of Cleaner Production* 94, 5–19 (2015).
- [25] HISCHIER (R.), WÄGER (P.), GAUHLHOFER (J.). *Does Does WEEE recycling make sense from an environmental perspective? The environmental impacts of the Swiss take-back and recycling systems for waste electrical and electronic equipment (WEEE)*. *Environment Impact Assessment* 25(5), 525-539 (2005).
- [26] DUAN, (C.L.), DIAO (Z.J.), ZHAO (Y.M.), HUANG (W.). *Liberation of valuable materials in waste printed circuit boards by high-voltage electrical pulses*. *Minerals Engineering* 70, 170-177 (2015).
- [27] WANG (X.), GAUSTAD (G.). *Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards*. *Waste Management* 32(10), 1903-1913 (2012).
- [28] YAZICI (E.Y.), DEVECI (H.). *Ferric Sulphate Leaching of Metals from Waste Printed Circuit Boards*. *Int. J. Miner. Process.* 133, 39-45 (2014).
- [29] SETHURAJAN (M.), LENS (P.N.L.), HORN (H.A.), FIGUEIREDO (L.H.), VAN HULLEBUSCH (E.D.). *Leaching and recovery of metals*. In *Sustainable Heavy Metal Remediation*, 1st ed.; RENE, E.R., SAHINKAYA, E., LEWIS, A., LENS, P.N.L., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2017; Volume 2, pp. 161–206.
- [30] SETHURAJAN (M.), VAN HULLEBUSCH (E.D.), FONTANA (D.), AKCIL (A.), DEVECI (H.), BATINIC (B.), LEAL (J.P.), GASCHE (T.A.), KUCUKER (M.A.), KUCHTA (K.). *Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review*. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 49, 212-275 (2019).
- [31] SETHURAJAN (M.), VAN HULLEBUSCH (E.D.). *Leaching and Selective Recovery of Cu from Printed Circuit Boards*. *Metals* 9, 1034 (2019).

À lire également dans nos bases

- [1] BLAZY (P.), JDID (E.A), YVON (J.) *Fragmentation appliquée aux minerais métalliques* (J 3052). Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (2007).
- [2] BLAZY (P.), JOUSSEMET (R.) *Concentration par gravité Principes* (J 3190). Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (2005).
- [3] GILLET (G.) *Séparation magnétique Théorie et modélisation* (J 3220). Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (2003).
- [4] BLAZY (P.), JDID (E.A.) *Flottation Mécanismes et réactifs* (J 3350). Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (2000).
- [8] MORIN (D.). *Biotechnologies dans la métallurgie extractive – Microbiologie et extraction des métaux*. Techniques d'ingénieur M2238 (2020).
- [9] KLEIN (J.P.), BOISTELLE (R.), DUGUA (J.). *Cristallisation : aspects théoriques*. Techniques d'Ingénieur, J1500 (1999).
- [15] DE DARDE (F.). *Exchange d'ions – Principe de base*. Techniques d'ingénieur J2783 (2015)
- [17] COTE (G.). *Extraction liquide-liquide - Bases physico-chimiques des procédés*. Techniques d'Ingénieur, J2761 (1998).
- [18] LEYBROS (J.). *Extraction liquide-liquide - Choix, calcul et conception des appareils*. Techniques d'Ingénieur, J2766 (2004).
- [19] Rubrique « *Thermodynamique* » (et en particulier articles AF 4 040 et AF 4 050). *Traité Sciences fondamentales* (1999-2000).
- [20] Rubrique « *Thermodynamique chimique* » (articles J 1 025, J 1 026, J 1 027). *Traité Génie des procédés* (1984-1985).
- [21] TRÉMILLON (B.), DURAND (G.). *Électrochimie. Fonctionnement des cellules d'électrolyse*. Techniques d'ingénieur J1608 (2001).
- [22] BLAZY (P.), JDID (E.A.). *Métallurgie du lithium*. Techniques d'ingénieur M2500 (2011).