

## Cuivre

### Minerais :

Ils sont très divers avec plus de 165 variétés de minéraux. Les teneurs des minerais exploités sont généralement comprises entre 0,5 et 2 %, exceptionnellement jusqu'à 5 % par exemple au début de l'exploitation de la mine de Neves Corvo (Portugal). La teneur moyenne des minerais exploités est passée de 1,34 % en 1990 à 0,78 % en 2008. Les minerais se présentent sous deux formes chimiques principales qui conditionnent leur traitement :

- Sulfurée : qui représentent 80 % de la production mondiale sous forme de chalcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), chalcosine ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )... Les gisements sulfurés sont principalement de type porphyres cuprifères et sont présents dans les cordillères ouest américaines et les chaînes alpines.
- Oxydée (principalement sous forme de carbonates) : sous forme de malachite ( $\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), azurite ( $2\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )... Les minerais oxydés sont souvent présents dans les parties supérieures des gisements, zones d'altérations importantes, le cœur de ces derniers étant sulfuré.

De nombreux autres éléments métalliques sont souvent associés au cuivre : [Fe](#), [Ni](#), [Zn](#), [Pb](#), [Co](#), Mo, Ge, [Au](#), [Ag](#)... Les minerais de cuivre sont une ressource importante de molybdène (54 % de sa production provient de mines de cuivre) et de rhénium. Dans le cas particulier de la mine d'Olympic Dam (Australie) le cuivre est associé à de l'uranium. La présence d'autres éléments valorisables peut parfois permettre l'exploitation de gisement de faible teneur en cuivre. Pour une production minière de 16 millions de t de cuivre, les éléments suivants ont été coproduits : molybdène (250 000 t), cobalt (98 000 t), bismuth (8 500 t), sélénium (2 600 t), tellure (450 t), rhénium (54 t), terres rares (130 000 t).

**Traitement des minerais** : la plus grande partie des minerais (représentant 83 % de la production primaire de cuivre, en 2011) subit une concentration avant des opérations pyrométallurgiques suivies d'un raffinage. L'autre partie des minerais (représentant 17 % de la production primaire de cuivre, en 2011) est traitée, sans concentration, selon le procédé dénommé SX/EW (dissolution - extraction par solvant - puis électrolyse) donnant directement du cuivre de qualité commerciale sous forme de cathodes. Voir plus loin la partie métallurgie.

**Concentration** : elle concerne les minerais sulfurés. Le broyage fin des minerais (grains < 0,15 mm) est suivi d'une concentration par flottation dans des cellules de 60 à 100 m<sup>3</sup>. La molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ) contenue flotte naturellement, le sulfure de cuivre étant alors déprimé à l'aide de sulfure de sodium (0,2 g/L). Le taux de récupération du molybdène est compris entre 27 et 60 %. La flottation des sulfures de cuivre est réalisée en présence de xanthates (25 à 300 g/t) ou de dithiophosphates (100 à 150 g/t). Le taux de récupération du cuivre est de 90 à 95 %. Les concentrés obtenus contiennent environ 31 % de Cu. Les opérations de concassage et broyage représentent jusqu'à 85 % des coûts de concentration.

**Hydrométallurgie** : le traitement des minerais par ce procédé entraîne une pollution atmosphérique nettement plus faible que lors des opérations pyrométallurgiques, mais les métaux précieux restent dans la gangue et ne sont donc pas récupérés. Ce procédé concerne, principalement les minerais "oxydés" facilement solubles mais aussi, de plus en plus, les minerais sulfurés de faible teneur à l'aide de l'assistance de bactéries lors des opérations de lixiviation, appelées alors biolixiviation.

Historiquement, les premières opérations d'hydrométallurgie ont été effectuées, en 1670, lors du traitement du minerai de Rio Tinto, en Espagne. Après lixiviation, la solution contenant de 0,3 à 3,5 g/L de Cu était traitée par cémentation à l'aide de fer (1,4 à 2 kg de Fe/kg de Cu). Le ciment obtenu contenait de 85 à 90 % de cuivre. Depuis la fin du XX<sup>ème</sup> siècle, cette technique est abandonnée et supplantée par l'extraction par solvant.

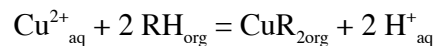
L'hydrométallurgie des minerais de cuivre comporte trois opérations successives (le procédé est dénommé SX/EW : extraction par solvant/électro-extraction) :

- **Une dissolution** des minerais par lixiviation généralement réalisée à l'aide d'acide sulfurique (1 à 15 g d'acide/l). Lorsque la gangue est basique (calcaire ou dolomitique), le coût de la

est nommé SX/EW : solvant/électro-extraction) :

- Une dissolution des minerais par lixiviation généralement réalisée à l'aide d'acide sulfurique (1 à 15 g d'acide/L). Lorsque la gangue est basique (calcaire ou dolomitique), le coût de la lixiviation acide devient prohibitif, elle est remplacée par une lixiviation à l'aide d'une solution aqueuse d'ammoniac. La solution obtenue titre de 1 à 6 g de Cu par L, concentration trop faible pour pouvoir subir une électrolyse, car sa faible conductivité entraînerait une résistance élevée au passage du courant électrique et une consommation d'énergie importante par effet Joule.

- Une extraction par solvant spécifique qui permet après déextraction à l'aide d'acide sulfurique (160 à 260 g d'acide/L) d'obtenir une solution contenant de 40 à 70 g de  $\text{Cu}^{2+}$ /L. Les solvants utilisés, quélates bidentates, sont des hydroxyphényloximes  $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{R}(\text{OH})\text{NOHA})$  avec R un radical  $\text{C}_9\text{H}_{19}$  ou  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$  et A : H pour les aldoximes ou  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_6\text{H}_5$  pour les kétoximes. Le solvant est dilué dans du kérosène. L'équation de l'équilibre mis en jeu lors de l'extraction - déextraction est la suivante :

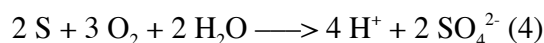
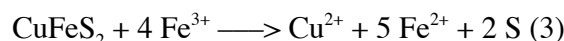
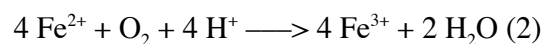


L'équilibre est déplacé vers la droite lors de l'extraction puis vers la gauche lors de la déextraction avec récupération et recyclage du solvant..

- Une électrolyse de la solution aqueuse contenant  $\text{Cu}^{2+}$  entre une anode insoluble en plomb (avec ajout de 6 % de Sb) de 100 kg qui a une durée de vie d'environ 4 ans et une cathode en cuivre sous forme d'une feuille de départ de 5 kg. La composition du bain d'électrolyse varie de 15 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /L et 70  $\text{Cu}^{2+}$ /L avant électrolyse jusqu'à 80 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /L, et 25  $\text{Cu}^{2+}$ /L après électrolyse puis, la solution appauvrie en  $\text{Cu}^{2+}$  et enrichie en acide, est recyclée. La tension est comprise entre 2 et 2,5 V (dont tension thermodynamique : 0,89 V, surtension  $\text{O}_2$  : 0,6 V, chute ohmique : 0,6 V) avec une densité de courant de 150 à 300  $\text{A}/\text{m}^2$ . La consommation électrique est importante (de 2000 à 2500 kWh/t de Cu).

Les cathodes sur lesquelles se dépose le cuivre sont déchargées tous les 5 à 6 jours lorsqu'elles atteignent 60 kg. Elles titrent 99,8 % Cu et sont utilisées sans raffinage ultérieur pour des usages non électriques du cuivre (le plomb est dans ce cas une impureté gênante).

**Biolixiviation** : l'hydrométallurgie est également utilisée pour traiter des minerais sulfurés mais il faut, à la lixiviation classique associer une attaque bactériologique, appelée biolixiviation car les minerais sulfurés sont difficilement solubles. Les bactéries utilisées (thiobacillus ferrooxidans, thiobacillus thiooxidans, leptospirillum ferrooxidans) se développent naturellement dans les gisements sulfurés, le maximum de leur développement étant atteint pour des pH compris entre 1,8 et 2,8 et des températures comprises entre 30 et 35°C. Leur concentration naturelle dans les gisements varie de  $10^6$  à  $10^{10}/\text{cm}^3$  en surface à  $10^3/\text{cm}^3$  en profondeur. Par ailleurs, les solutions ne doivent pas être trop concentrées en cuivre, toxique pour ces bactéries si sa concentration dépasse 3 g/L. Elles tirent leur énergie de l'oxydation des formes réduites du soufre et de celle du fer (II) en fer (III). Ces bactéries catalysent l'oxydation, par le dioxygène de l'air, des ions sulfures et du soufre en ions sulfates et des ions Fe (II) en Fe (III) (réactions 1,2,4) :



La biolixiviation est employée pour traiter des minerais de faible teneur ou les stériles de traitements antérieurs. Elle peut être utilisée in situ mais est surtout employée pour traiter des minerais ou des stériles disposés en tas (concassés en grains de 6 à 10 mm puis agglomérés avec 3 à 7 kg d'acide sulfurique par tonne de minerai) sur des sols étanches. La solution lixivante (pH de 1,5 à 2) enrichie d'éléments nutritifs pour les bactéries (azote...) percole à travers le minerai en s'enrichissant en cuivre (II). La biolixiviation en amas dure de 3 à 6 mois. Par exemple, à Bingham Canyon, aux Etats-Unis, un minerai de faible teneur (< 0,4 % de Cu) disposé en amas de plusieurs millions de t permet de récupérer ainsi jusqu'à 200 t/jour de cuivre. La biolixiviation de minerais sulfurés de faible teneur a débuté en mai 2006 à la mine [d'Escondida](#) avec 180 000 t de Cu/an. Le minerai est disposé sur une aire de traitement de 5 km sur 2 km. Le taux de récupération du cuivre est d'au moins 36 %. Les réserves sont ainsi de 1,98 milliard de t de minerai sulfuré à 0,47 % de Cu.

Après dissolution du cuivre par biolixiviation, la solution obtenue subit la suite des opérations classiques d'hydrométallurgie (voir plus haut)

ainsi de 1,98 milliard de t de minerai sulfuré à 0,47 % de Cu.

Après dissolution du cuivre par biolixiviation, la solution obtenue subit la suite des opérations classiques d'hydrométallurgie (voir plus haut).