

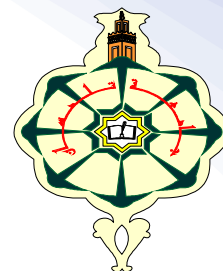
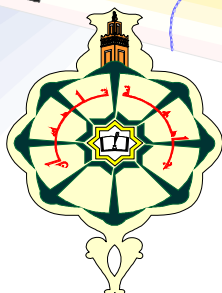
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID

TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire De Fin D'étude pour L'obtention du  
Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle.  
Option : Chimie et Génie des Procédés.

Thème

Extraction de Zinc dans les résidus  
solides de la lixiviation par Procédé Jarosite en  
utilisant les sels alcalins. (Société ALZINC).

Représenté par M<sup>r</sup>: SALAH AHMED.

Soutenu le : 23/11/2011 : devant le jury composé de :

Président : M<sup>r</sup> ABDERRAHIM OMAR Maître de Conférences Université de Tlemcen

Examineurs: M<sup>r</sup> MAKHOUKHI BENAMAR Maître de Conférences Université de Tlemcen

M<sup>r</sup> OUKEBDANE KHALIL Maître de Conférences Université de Tlemcen

Rapporteur: M<sup>r</sup> BENGUELLA BELKACEM Maître de Conférences Université de Tlemcen

Année universitaire : 2010- 2011.

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail avec toute mon affection aux êtres qui me sont très chers au monde mes parents .*

*À mon cher frère et à mes deux sœurs :  
Fouad, Hayat et Fatima et toute la  
famille Salah.*

*À mes amis surtout : Mohammed,  
Youcef, Osmane, Amine, Samir, Ilyass  
Ismail, Mostapha, Fouad et Nadjim.*

*Et toute la promotion 2011d'Ingénieurs  
en chimie et génie des procédés à Tlemcen*

*À tous ceux qui par leur sourire, leur  
gentillesse et espoir m'ont  
Encouragés à poursuivre mes études.*







## REMERCIEMENTS

*Louange* à notre Seigneur « الله » qui nous a donné la force d'achever ce mémoire. Louange à notre Créateur qui nous a incités à acquérir le savoir. C'est à lui que j'adresse toute ma gratitude en premier lieu.

*Je* remercie l'ensemble du personnel technique et administratif de l'entreprise ALZINC particulièrement son PDG Monsieur Bourek, la directrice du laboratoire central Mme Mghabar, et spécialement Mme Henni, Mr Belmir et Mme salma qui ont été toujours disponibles malgré leurs nombreuses occupations, et dont les encouragements et les conseils judicieux me furent d'une très grande utilité. Je ne saurais trop leur témoigner ma gratitude et mes remerciements.

*Je* suis particulièrement sensible à la confiance et l'honneur que **Mr BENGUELLA BELKACEM** enseignant – chercheur à la faculté des sciences de l'Ingénieur à l'université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, en acceptant de diriger ce travail, son attention, sa bienveillance et son appui sans faille ont été des encouragements décisifs pour mener à terme cette étude. Ses suggestions, et son soutien m'ont été très précieux. Je lui exprime ma vive et respectueuse gratitude.

*Je* remercie les membres du jury **M<sup>r</sup> ABDERRAHIM OMAR** pour avoir accepté la présidence du jury de soutenance et les examinateurs **M<sup>r</sup> OUKEBDANE KHALIL** et **M<sup>r</sup> MAKHOUKHI BENAMER** pour avoir pris part au jury de soutenance.

*Je* remercie l'ensemble des enseignants (es) ayant participés (es) à ma formation d'ingénieur en génie des procédés et je remercie tout ceux ou celles qui m'ont aidée à l'aboutissement de ce projet.

*Je* voudrais aussi exprimer ma profonde gratitude à mes parents pour tout l'amour qu'ils n'ont pas cessés.

# Sommaire :

Introduction Général.....	1
<b><u>Chapitre I</u> : Le Zinc et ses Applications</b>	
Introduction .....	4
I -1 Traitements préliminaires & Enrichissement du minerai de zinc.....	5
I-2 Propriétés de zinc.....	7
I-2.1 Propriétés physiques.....	7
I-2.2 Propriétés mécaniques .....	7
I-2.3 Propriétés chimiques.....	8
I-2.4 Propriétés biologiques.....	9
I-3 Applications du zinc.....	10
I-3.1 Zinc lamine.....	10
I-3.1.1 Techniques de laminage.....	10
I-3.2 Laitons.....	10
I-3.3 Protection et méthodes de protection de l'acier.....	11
I-3.3.1 Méthodes de protection de l'acier .....	11
I-3.3.1.1 Galvanisation.....	11
I-3.3.1.2 Shérardisation.....	12
I-3.3.1.3 Les peintures dites "riches en zinc" .....	12
I-3.4 Fonderie du zinc et ses alliages .....	12

I-3.5 Traitement.....	14
I-3.6 Métallisation direct.....	14
I-3.7 Anodes sacrificielles.....	14
I-3.8 Bâtiment.....	15
I-3.9 Construction en charpentes.....	15
I-3.10 Construction automobile.....	15
I-3.11 Informatique.....	15
I-3.12 Appareillages.....	16
I-3.13 Autres applications.....	16
I-4 Limites d’application de zinc.....	17

## Chapitre II : Procédés d’élaboration du zinc.

Introduction.....	18
II-1 Présentation de l’entreprise AL ZINC.....	18
II.2 Ateliers de production.....	20
II.2.1 Ateliers de production.....	20
II.2.2 Ateliers de soutien technique.....	20
II.2.3 Soutien administratif.....	24
II-3 Procédés d’élaboration du Zinc.....	24
II-3.1 Procédé par pyrométallurgie.....	24
a- Grillage des sulfures.....	24
b- Réduction de l’oxyde.....	25
c-Affinage : liquation, distillation.....	25
II-3.2 Procédé par Extraction humide " ALZINC ".....	26
a- Grillage.....	26

b- Lixiviation.....	30
c- Purification.....	35
d- Electrolyse.....	40
e- Refonte .....	43
<b><u>Chapitre III</u> : Procédés d'extraction Humides du zinc dans les résidus lixiviation</b>	
III- Procédés de Traitement des résidus lixiviation.....	45
III-1 Procédés thermiques.....	45
III-2 Procédés humides .....	45
a- Procédé jarosite.....	46
b- Procédé goethite.....	48
c- Procédé hématite.....	49
III- 3 Choix du procédé de traitement des résidus lixiviation .....	49
<b><u>Chapitre IV</u> : Discussion sur les aspects techniques, économiques et Environnementaux du procédé ALZINC.</b>	
IV-1 Aspects techniques de la production du zinc.....	51
IV-2 Aspects économiques de la production du zinc .....	52
IV-3 Aspects environnementaux de la production du zinc .....	53
<b><u>Chapitre V</u> : Extraction de Zinc Matériels et Méthodes</b>	
Introduction.....	54
V.1 Matériels et méthodes.....	54
V-1.1 Mode de prélèvement.....	54
V-1.2 Echantillonnage.....	55
V-1.3 Méthodes d'analyses .....	55
V.2 Essais de laboratoire.....	60

V-3 Méthodes d'extraction du zinc des résidus lixiviation .....	66
V 3.1 Méthode d'extraction du zinc par attaque acide.....	67
V 3.2 Application du procédé jarosite Pour l'élimination du fer contenu dans les solutions de lixiviation de zinc .....	75

## Chapitre IV : Discussions Des Résultats

Introduction.....	88
VI.1 Résultats d'analyse chimique des résidus de lixiviation.....	88
VI.2 Extraction acide du zinc.....	90
VI.3 Extraction du zinc suivi de procédé Jarosite.....	92
VI.4 Conclusion.....	94
Conclusion Générale Et Perspective.....	95
Bibliographie.....	97
<b>ANNEX</b> .....	<b>99</b>



## ***Problématique :***

*Comme toutes les entreprises, ALZINC a rencontré beaucoup de problèmes tels que la difficulté d'approvisionnement en matière première, en produits chimiques, en pièces de rechanges, l'alimentation en eau brute et des problèmes environnementaux .... Mais le grand problème qui a influé sur la rentabilité de l'entreprise et sur l'environnement et qui a duré longtemps (depuis le démarrage de l'usine) était le problème de pertes de zinc au niveau des résidus lixiviation et cela est dû au problème d'extraction du zinc qui est limité par la présence des ferrites de zinc. Ce qui constitue un souci pour réaliser ce travail.*

# *Introduction Générale*

Le rôle de la métallurgie extractive sera de trier ou extraire les éléments valorisables ou d'éliminer les éléments indésirables qui ont des propriétés physiques et/ou chimiques proches.

Le zinc est un élément de transition, son numéro atomique  $Z=30$  il appartient au groupe IIB de la classification périodique des éléments. Nous pouvons dire que, parmi les métaux non ferreux, le zinc occupe la troisième place après l'aluminium et le cuivre.

Le zinc se différencie sensiblement des autres métaux technologiques par ses propriétés chimiques, physiques et mécaniques, notamment son point de fusion relativement bas ( $419^{\circ}\text{C}$ ) et par sa structure cristalline hexagonale compacte, très peu de métaux cristallisent dans ce système.

Le zinc de part ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques occupe une place importante dans l'industrie des métaux non ferreux. Il est utilisé comme moyen de protection de l'acier par revêtement (galvanisation), comme zinc laminaire dans différentes branches de l'industrie, le zinc est également utilisé dans la protection contre la corrosion, la métallisation, la protection cathodique, domaine informatique et la fabrication des piles.

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

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

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

La consommation énergétique est de même ordre de grandeur pour les deux procédés. Le procédé par hydrométallurgie est le plus utilisé et qui correspond mieux aux conditions économiques actuelles.

Le zinc est relativement abondant dans la nature ou on le trouve sous forme de sulfure appelée blende mais il existe sous forme d'autres minerais tels que la calamine. Les minerais sulfurés à base de  $\text{ZnS}$  dont la teneur en zinc est faible de 2 à 12% constituent la matière première de la métallurgie du zinc. Ils subissent un traitement d'enrichissement par flottation avant leur utilisation et constitue la première opération de préparation du minerai pour l'élaboration du zinc. Une des difficultés pour l'industrie d'extraction est la disposition du fer dans le concentré du zinc et qui constitue un facteur dans le bas rétablissement global de zinc. Les sulfures de zinc renferment des quantités de fer où même les concentrateurs dans les opérations d'enrichissement les plus efficaces produisent généralement un concentré de zinc avec une teneur significative de fer. Les concentrés conventionnels de zinc contiennent typiquement 5-10 pour cent de fer. Les résidus de fer constitue une partie intégrale de la conception des raffineries de zinc Le rétablissement du zinc des concentrés de zinc exige le rejet du résidu de fer sous une forme qui réduit au minimum l'entraînement de zinc.

Le résidu solide peut contenir, si le minerai de départ est riche en fer, une part importante du zinc initialement présent dans le minerai. Pour cela toute la difficulté de l'hydrométallurgie du zinc réside, pour les minerais riches en fer, ce qui est le cas de ceux actuellement exploités, dans l'élimination des ions ferriques. Nous sommes intéressés dans ce travail à concevoir le procédé d'extraction du zinc dans les résidus solides.

Ce travail de mémoire a fait l'objet d'un stage pratique effectué au sein de laboratoire central de l'usine Algérienne d'électrolyse du zinc (société ALZINC). Cette usine a été créée en 1974 à Ghazaouet, wilaya de Tlemcen à environ 640 Km à l'ouest de la capitale Alger, a été conçue pour traiter le minerai d'El ABED. Elle se trouve actuellement dans l'obligation de s'aligner aux normes de production internationales par:

- Consommation obligée de concentrés de zinc à fortes teneurs en fer.
- Augmentation, du taux d'extraction de 89% actuel à un taux des usines similaires de 96%.
- Délai de livraisons (1 mois en mer) Du minerai de qualité péruvienne qui implique un fret plus élevé.
- Effets de taille de la société (36800 t/An de zinc).

Pour être rentable il faut produire mieux et plus pour atteindre les objectifs avec le meilleur rendement. Pour parer au prix de la matière première qui ne cesse d'augmenter (les mineurs demandent plus, parce que les producteurs extraient plus).

Dans ce but la société n'a cessé de fournir de plus en plus d'efforts et ce dans tous les domaines, néanmoins l'autosatisfaction reste encore loin et les pertes en zinc restent encore élevées par le procédé actuel.

Selon le procédé simple par une double lixiviation le taux ne représente que 89% mais les nouvelles technologies de traitement des résidus (jarosite, goethite, hématite), le taux d'extraction peut atteindre aujourd'hui 96%, c'est pour quoi ALZINC qui utilise toujours le premier procédé se trouve obligée d'augmenter le taux d'extraction du zinc. Pour parer au prix de la matière première ne cesse d'augmenter (les mineurs demandent plus, parce que les producteurs extraient plus).

Nous sommes intéressés dans ce mémoire à étudier les pertes en zinc dans les résidus lixiviation et qui peuvent contenir jusqu'à 21 % du zinc et éventuellement une possible récupération.

Le travail consiste à prélever des échantillons des résidus lixiviation et à rechercher en laboratoire les conditions optimums pour l'extraction du zinc.

Le premier chapitre de ce mémoire définira le zinc en tant que métal, son état naturel, ses propriétés et ses applications. Le second chapitre décrira l'entreprise ALZINC, ses différents secteurs et l'élaboration du zinc au sein de cette société. Dans le chapitre III nous présenterons les méthodes d'extraction du zinc dans les résidus solide de la lixiviation par les différents procédés technologiques actuelles. Le chapitre IV comprend une discussion sur les aspects techniques, économiques et environnementaux du procédé ALZINC. Le chapitre V comprend l'étude sur les traitements des résidus solides de la lixiviation. Le chapitre VI est une présentation des résultats et des discussions de ces résultats.

Enfin nous terminerons ce mémoire par une conclusion, où nous évoquerons les recommandations dans le but d'améliorer l'extraction du zinc dans les résidus solides métalliques de lixiviation.



# **Chapitre I**

## ***Le Zinc et ses Applications***

## Introduction :

Le zinc par ses caractéristiques physiques, chimiques, mécaniques et biologiques est associé à de nombreuses applications industrielles en particulier dans la protection contre la corrosion du fer (galvanisation et protection cathodique), industries chimiques, informatiques...

À l'état naturel, comme tout minerai où le zinc se trouve combiné à d'autres éléments ou groupe d'élément comme le soufre l'oxygène, les carbonates, les silicates,..... Avec lesquels il forme des minerais zincifères de valeur comme:

- la sphalérite (blende ou sulfure de zinc  $[ZnS]$ );
- la smithsonite (carbonate de zinc  $[ZnCO_3]$ )
- willémite (silicate de zinc  $[Zn_2SiO_4]$ )
- hemimorphite (calamine  $[Zn_4SiO_7(OH)_2H_2O]$ )
- zincite (oxyde de zinc  $[ZnO]$ )
- franklinite (oxyde mixte de zinc  $[Zn(FeO)_2O_2]$ )
- la marmatite (sulfure de zinc  $[ZnS]$  contenant une certaine quantité de sulfure de fer  $[FeS]$ ).

Comme tous les autres métaux, le zinc est un élément naturel de la croûte terrestre. Il est présent en diverses concentrations dans la roche, le sol, l'eau et l'air

**La blende** est la forme de minerai du zinc sulfuré, abondant, et constitue la matière première essentielle. En fait, les métallurgistes désignent par blendes tous les minerais sulfures et donnent le nom de calamines aux autres. La blende est toujours associée à la galène (sulfure de plomb) mais elle contient aussi des inclusions d'autres métaux (Cu, Cd, Ag, Ge, Ba). Le plus souvent, une certaine proportion, jusqu'à 14%, des atomes de zinc est remplacée par le fer. C'est la marmite, qui a de ce fait une teinte plus ou moins foncée <sup>[3]</sup>.

Historiquement le zinc a été découvert de manière relativement tardive comparativement aux autres métaux utilisés tels que le cuivre et l'étain.

C'est en Inde, 1200 ans après Jésus Christ, que l'on a décrit pour la première fois la technique utilisée pour produire du zinc métal. En 1374, on avait commencé à produire des quantités limitées de zinc à des fins commerciales. On obtenait alors le zinc contenu dans le laiton en traitant le minerai de zinc de façon à produire une vapeur zincifère qui, à température élevée, se combine au cuivre en granules. Aux alentours de 1600 ans après J.-C., les connaissances sur la production du zinc ont été transmises de l'Inde à la Chine pour ensuite être exportées en Europe et l'Afrique <sup>[8]</sup>.

Les premières installations de fusion de zinc à grande échelle exploitée à l'extérieure de l'Asie ont été construites à Bristol, en Angleterre, vers 1743. Puis développée en Europe, plus particulièrement en Belgique et dans certaines régions de l'Europe orientale. Dans la seconde partie du XIXe siècle, d'importantes industries du zinc se sont rapidement développées aux Etats-Unis, en Allemagne et en Afrique particulièrement en Algérie (Afrique de nord) et en Afrique de sud <sup>[8]</sup>.

## **I-1 Traitements préliminaires & Enrichissement du minerai de zinc:**

Après extraction du minerai, celui-ci subit un traitement physique consistant à éliminer une grande partie de la gangue. Dans le cas des minerais sulfurés, une flottation est généralement effectuée. La flottation consiste à séparer d'une part les parties valorisables d'un minerai et d'autre part la gangue, en jouant sur leurs propriétés de surface et plus particulièrement sur le caractère hydrophobe ou hydrophile (mouillant) de celles-ci.

Avant de pouvoir séparer les constituants du minerai, les particules valorisables sont libérées par broyage et sera d'autant plus poussé que, par exemple les sulfures métalliques à récupérer, seront disséminés dans le minerai sous forme de fines particules. Ainsi, les blocs de quelques m<sup>3</sup> extraits de la mine seront broyés jusqu'à atteindre de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres <sup>[24]</sup>.

La flottation est réalisée dans des cuves dans lesquelles le minerai broyé est mis en suspension aqueuse. Des ajouts éventuels sont effectués pour ajuster le pH, modifier les propriétés de surface des particules à l'aide de collecteurs, former des mousses stables. D'autres ajouts permettent de moduler l'action des agents collecteurs : des déprimants augmentent le mouillage, des activants annihilent les effets des déprimants. Par ailleurs, une arrivée d'air permet de former des bulles qui entraînent en surface les éléments valorisables qui se retrouvent dans les "mousses". Ces dernières, après séchage, donnent des concentrés.

Il est également possible de séparer sélectivement divers sulfures métalliques d'une part de la gangue et d'autre part entre eux.

Après flottation les concentrés contiennent de 40 à 60 % de Zn sous forme ZnS. Lors de la flottation le zinc n'est pas transformé chimiquement, il reste sous forme de sulfure de zinc <sup>[24]</sup>.

### **Exemple**

#### **Préparation du concentré pour l'usine d'électrolyse de zinc à Ghazaouet (ALGERIE)**

**Extraction** de sphalerite (ZnS, +/- 6 %Zn)

**Concentration** à environ 54% Zn et 32% S.

Le zinc existe dans la nature principalement à l'état de complexes sulfurés (blendes) ; dans les sites miniers, il est extrait à raison de 4 à 8% dans le « tout venant ». Une opération de concentration sur le site amène le minerai à une teneur de 50 à 60 % de zinc.

Ce sont ces concentrés qui approvisionnent l'usine. Ils sont acheminés par bateau de l'Étranger, principalement du PÉROU et d'ALGÉRIE par train.

Les minerais sont déchargés et stockés dans des loges séparées selon leur composition chimique. L'usine de GHAZAOUET reçoit annuellement plus de 80 000 tonnes de minerais concentrés <sup>[17]</sup>.

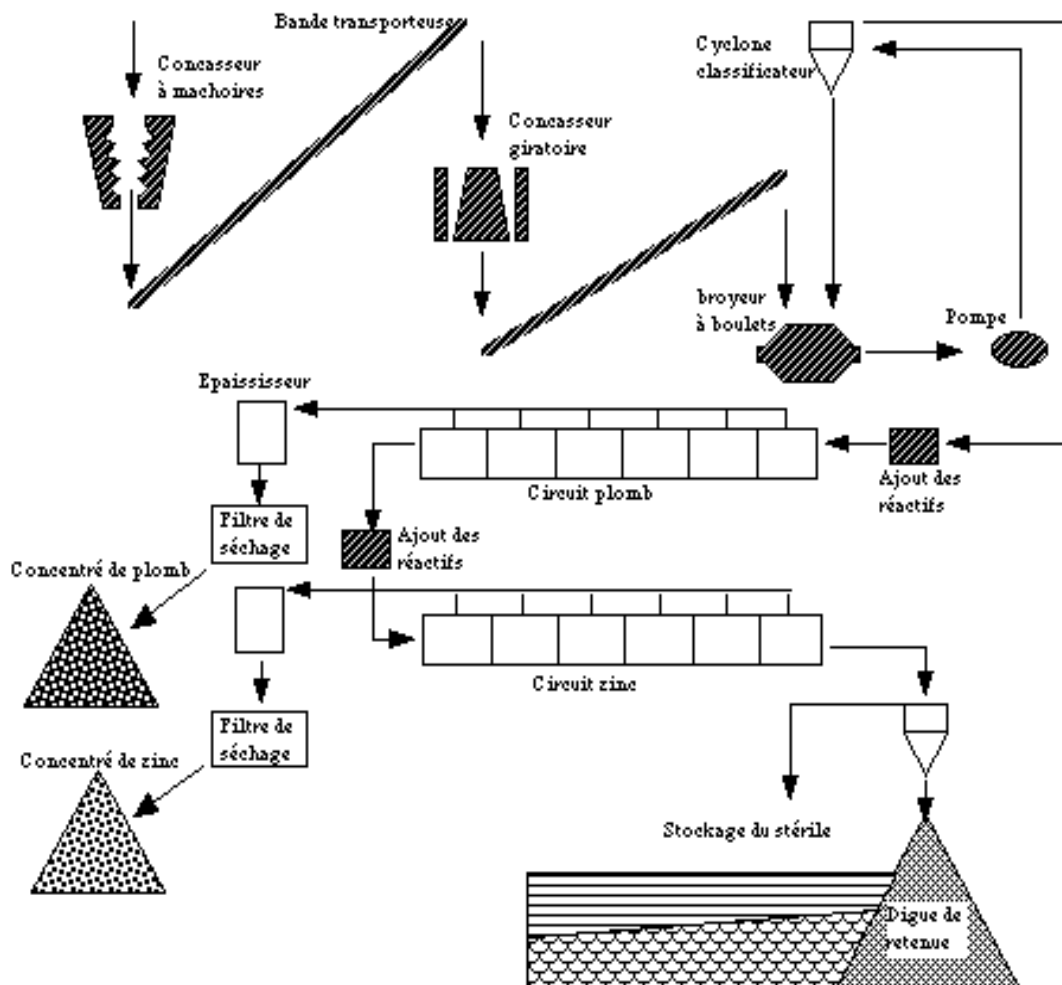


Figure I-1:Schéma de principe d'un circuit de flottation différentielle<sup>[24]</sup>

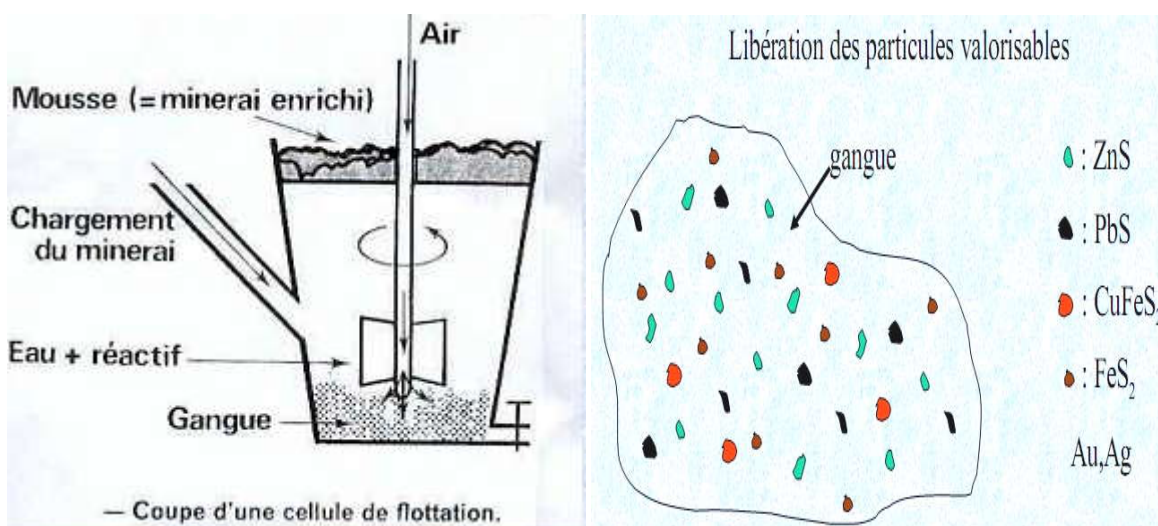


Figure I-2:Schéma d'une coupe de cellule de flottation et de la gangue<sup>[24]</sup>

## **I-2 Propriétés de zinc:**

Le zinc est caractérisé par ses propriétés physiques, chimiques, mécaniques et biologiques.

### **I-2.1 Propriétés physiques:**

Le zinc est un métal blanc, légèrement bleuâtre et brillant, à texture hexagonale, et à cassure cristalline lamellaire. Il est cassant à la température ordinaire <sup>[1]</sup>.

Ses principales caractéristiques sont les suivantes:

- ✚ le numéro atomique  $Z=30$ ;
- ✚ configuration électronique de l'état fondamental est:  
 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}$ ;
- ✚ masse atomique moyenne ressort à 65.38 g/mol;
- ✚ Il est assez dense: densité 7.133 (masse volumique 7133 kg/m<sup>3</sup>);
- ✚ Les températures de fusion et d'ébullition du zinc sont remarquablement basse pour un métal: point de fusion...419.5°C (692.7 K) et le point d'ébullition...907°C (1180K).
- ✚ Le zinc métallique se cristallise dans le système hexagonal compact ;
- ✚ Le zinc a des isotopes de <sup>60</sup>Zn à <sup>73</sup>Zn. mais, il présente cinq isotopes stables: <sup>64</sup>Zn (48.9%), <sup>66</sup>Zn (27.8%), <sup>67</sup>Zn (4.1%), <sup>68</sup>Zn (18.6%), <sup>70</sup>Zn (0.5%).
- ✚ Voici quelques autres propriétés du zinc:
- ✚ Son rayon atomique est de 1.35 Å°.
- ✚ Son rayon ionique est de 0.83 Å°.
- ✚ Sa conductibilité thermique est : 113 w/mK

### **I-2.2 Propriétés mécaniques :**

Le zinc est malléable et peut être lamine, suivant sa composition, entre 100 et 200°C. Il devient cassant à une température supérieure. Cependant, vers 50°C, il est relativement souple et peut être embouti. Il est peu ductile, mais on arrive à l'étirer en fils vers 50°C : ces fils servent à la métallisation au pistolet ou, après retraits, sont mêlés à l'amiante pour la fabrication du ferrodo. La densité du zinc s'élève par martelage ou laminage jusqu'à 7.25. Sa résistance à la traction pour la qualité ordinaire 97.75 % est de 16 à 20 kg/mm<sup>2</sup> avec un allongement de 25 à 40 % .plus le métal est pur, moindre sa résistance à la traction et plus élevé l'allongement. Ainsi, pour le zinc à 99%, la résistance descend à 12 kg et l'allongement s'accroît jusqu'à 50% <sup>[1]</sup>.

Il est malléable entre 100 et 150°C et devient cassant au dessus de 200°C ainsi qu'au dessous de 5°C. Généralement caractérisé par une faible dureté et une ténacité médiocre.

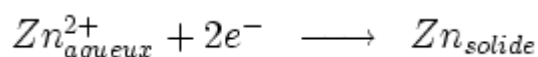


### **I-2.3 Propriétés chimiques:**

Le zinc est un métal bivalent, à caractère amphotère et réducteur, il se dissout dans les acides, avec dégagement d'hydrogène, et dans les bases fortes.

Dans l'air sec, il est inaltérable et ne s'oxyde pas. A l'air humide, il se recouvre d'une mince couche d'hydrocarbonate de zinc qui préserve le reste du métal de l'oxydation. Ce sel est insoluble et protège le zinc, ce qui explique l'utilisation de celui-ci dans le bâtiment. Le zinc est insensible à la plupart des substances organiques <sup>[1]</sup>.

Au point de vue électrochimique, le zinc est un réducteur vis-à-vis de la plupart des métaux sauf de l'aluminium et le magnésium. Son potentiel normal par rapport à l'électrode à l'hydrogène est -0.76V:



Par rapport au fer, il présente un potentiel normal inférieur de 0.32 V, d'où ces emplois pour la protection des métaux ferreux contre la corrosion.

Les acides minéraux attaquent presque tous le zinc. La vitesse de la réaction dépend de son degré de pureté, de la nature des impuretés qu'il contient et de l'état de sa surface. Les objets en zinc pur, à surface polie, résistent plus longtemps que ceux en zinc ordinaire à la corrosion par les acides. L'action des acides gras et organiques est beaucoup plus faible, suffisante toutefois pour nécessiter certaine précaution de protection. Le zinc est dissous par les bases fortes pour donner des zincates tels que  $ZnONa_2O$ . Les solutions de sels de métaux lourds (Pb, Cd, Cu) et précieux (Au, Ag) sont décomposées par le zinc. Cette action de précipitation le fait utiliser dans la métallurgie des métaux précieux. Il est employé également pour la désargentation du plomb.

Le zinc est insoluble à la plupart des substances organiques, telles que les hydrocarbures, les éthers, les cires, les goudrons, les huiles lourdes, l'essence de térébenthine, le tétrachlorure de carbone, le trichloréthylène, l'alcool pur à condition que ces produits soient exempts d'acidité et d'humidité.

Dans ses rapports avec les matériaux de construction, il est indispensable de savoir que le zinc se corrode lentement au contact du plâtre maintenu à l'état humide. La corrosion est même rapide si la pièce de zinc est reliée au plâtre par une pièce en fer ou en cuivre. Cette corrosion de nature électrochimique est due à un effet de pile. On l'évite par la pose de colliers qu'éloignent les tuyaux en zinc des murs, ou par l'interposition d'une matière inerte isolante entre les deux métaux. <sup>[25]</sup>

#### a) Action des halogènes:

A froid et en absence d'humidité, les halogènes réagissent peu, et de moins en moins en allant du fluor à l'iode. En présence d'humidité, l'action est un peu plus rapide <sup>[7]</sup>.

**b) Action des acides:**

En milieu non oxydant, les acides attaquent le zinc à une vitesse qui dépend de la pureté du métal, certaines impuretés, comme le plomb, le cadmium, le mercure, l'indium, jouent un rôle d'inhibiteur. D'autre comme le fer, le cobalt, le nickel, provoquent une accélération de l'attaque. L'acide nitrique attaque le zinc quelle que soit la pureté <sup>[7]</sup>.

**b) Action des bases:**

Les solutions alcalines dissolvent le zinc avec la formation de zincate et dégagement d'hydrogène. En solution suffisamment diluée (pH inférieur à 12), le zinc n'est pratiquement pas attaqué <sup>[7]</sup>.

**I-2.4 Propriétés biologiques:**

Le zinc fait aussi parti des éléments nécessaires à la vie en quantité réduite mais non nulle. L'organisme renferme presque autant de zinc que de fer, localisé dans les cellules. Les yeux, en particulier, en contiennent une très grande quantité: Il entre en particulier dans la composition de nombreuses enzymes indispensables au métabolisme humain. Le zinc biologique est fourni par alimentation, mais peut être médicalement prescrit en cas de carence. La quantité nécessaire à un être humain en bonne santé est de 0.3 mg de zinc par jour et par kilogramme de l'individu sa déficience entraîne le nanisme, phénomène de vieillissement...

Le zinc est peu toxique; aussi la concentration limite d'une eau potable est fixée légalement à 5mg/l. plus gênantes, les poussières d'oxyde de zinc produites dans les installations industrielles, de ce fait, le taux maximum ne doit pas dépasser la concentration de 5mg/m<sup>3</sup> dans les lieux de son traitement. Cependant, les polluants secondaires de l'industrie du zinc (As, Cd, Mr, pb, dioxyde de soufre) sont à priori nettement plus dangereux que le zinc lui-même <sup>[9]</sup>.

Le zinc existe normalement dans les tissus végétaux et dans certains organes de l'homme et des animaux; il paraît même indispensable au bon fonctionnement de ces organes. L'innocuité des composés insolubles de zinc (oxyde, sulfure) est absolue. L'effet curatif, rapide et énergique des pommades à l'oxyde de zinc, sur les affections dermiques est bien connu, ainsi que leur pouvoir cicatrisant et désinfectant sur les plaies ouvertes. Les sulfates et chlorures sont solubles dans l'eau. Ils ont une saveur désagréable, mais leur toxicité, même à dose massive, n'a jamais été nettement établie. La teneur en plomb à partir de laquelle on admet généralement que l'eau peut devenir nocive est de l'ordre de 0.5 mg/l, tandis que l'on cite pour le cas du zinc l'absence d'effets nocifs même lorsque sa teneur dans l'eau constamment utilisée atteint 25 mg/l. Il est important de noter que l'emploi du zinc fin électro exempt d'impuretés telles que Pb, Cu, As, pouvant former avec le zinc des sels complexes toxiques, présente une garantie sérieuse. Il a été constaté récemment que, parmi les métaux usuels (Fe, pb, Ag, Au, Al, Ni, Sn), c'est le zinc qui présente la plus grande action bactéricide, vis-à-vis des bactéries les plus communes, telles que le colibacille, le bacille thyphique ou paratyphique, le staphylocoque, etc.

La médecine moderne utilise aussi le zinc au nombre de ses oligo-éléments <sup>[1]</sup>.

### **I-3 Applications du zinc:**

#### **Les Principales Utilisations du zinc sont:**

- Métallisation.
- Galvanisation
- Protection cathodique
- Fabrication de Piles sèches
- Industries Chimiques diverses.
- Articles de quincaillerie.
- Protection contre la corrosion.
- Alliages divers.

Depuis cent ans les applications du zinc sont nombreuses. Les utilisateurs de ce métal peuvent être classés en deux grandes catégories:

- ✓ Les transformateurs: lamineurs; laitonniers ; fabricant d'alliage; fondeurs.
- ✓ Les consommateurs directs: galvaniseurs; métalliseurs; fabricants de pigments; peintures; produits chimiques.

Nous allons étudier successivement chacune des grandes branches industrielles.

#### **I-3.1 Zinc lamine:**

##### **I-3.1.1 Techniques de laminage:**

###### **-Généralités:**

Le zinc est laminé dans les épaisseurs les plus diverses .le système connu sous le nom de Jauge Internationale prévoit 26 épaisseurs désignées par les numéros de 1 à 26 <sup>[1]</sup>.

Les applications du zinc laminé sont très nombreuses. La plus importante réside dans la confection des toitures et façonnés tels que : couvre-joints, chéneaux, gouttières, tuyaux de descente, arêtiers, faîtages, etc. Il sert également pour le doublage des caisses à munitions, des emballages et des cercueils. Les tôles de zinc perforées servent au criblage des céréales. Le zinc laminé en bandes est utilisé dans la fabrication des piles industrielles et des pastilles pour godets de piles portatives. Des feuilles spéciales de fortes épaisseurs sont également destinées à la désincrustation des chaudières de navires.

- Laminage au paquet (ancien procédé)
- Laminage en continu. <sup>[25]</sup>

#### **I-3.2 Laitons:**

Le laiton est un alliage à base de cuivre (teneur de 60 à 70%) <sup>[3]</sup>.

Les laitonniers sont d'importants consommateurs de zinc, qui, dans la période actuelle, absorbent 14% des ventes de zinc vierge. Selon la qualité et l'emploi des laitons à obtenir, ces industriels utilisent, pour préparer leurs alliages, avant de les transformer en demi-produits, soit du zinc fin, soit du thermique à 98.50% <sup>[1]</sup>.

### I-3.3 Protection et méthodes de protection de l'acier:

On peut efficacement protéger le fer, l'acier ou la fonte, contre l'oxydation due à l'action atmosphérique, en recouvrant le métal d'une pellicule de zinc métallique. Il est indispensable d'obtenir une bonne adhérence de ce revêtement qui, au contact de l'air, se recouvrira d'une mince couche de carbonate de zinc. Différents procédés permettent de fixer une couche protectrice de zinc sur les surfaces de fer, d'acier ou de fonte, dont les principaux sont <sup>[29]</sup>:

#### I-3.3.1 Méthodes de protection de l'acier

##### I-3.3.1.1 Galvanisation:

La galvanisation des surfaces en acier ou le revêtement par le zinc a été largement utilisée pour lutter contre les problèmes de corrosion des ouvrages métalliques en fer et qui se chiffrent en milliards de dollars. La galvanisation permet d'obtenir un revêtement anti-corrosion de type alliage fer zinc, comparativement à d'autres méthodes de protection métalliques des aciers présentent des performances anti-corrosion appréciables. On retrouve deux techniques essentielles:

- galvanisation par immersion à chaud ou à froid; cette dernière est appelée électrozingage. Le but est de recouvrir l'acier d'une couche de zinc qui agira contre la corrosion. L'oxydation du zinc étant plus lente comparativement à celle de l'acier.

- Galvanisation par projection: emploie la projection thermique de zinc fondu au pistolet, d'emploi moins courante <sup>[30]</sup>.

##### **a) Galvanisation par immersion:**

Les pièces nécessitent, avant l'immersion à l'intérieur du bain de zinc fondu une préparation de surface en trois étapes: dégraissage, décapage et le fluxage. Ces étapes vont avoir une incidence directe sur la réaction entre le zinc liquide et l'acier, et par le fait même sur la performance du revêtement en service. On distingue la galvanisation à chaud et la galvanoplastie <sup>[30]</sup>.

##### **❖ Galvanisation a chaud:**

La pièce est plongée directement dans un bain de zinc en fusion. La durée d'immersion, qui dépend du volume de la pièce, doit être suffisante pour permettre d'obtenir l'épaisseur nécessaire de protection, c'est-à-dire jusqu'à la fin de l'évolution ou l'article aura atteint la même température que celle du zinc liquide, soit environ 450°C. Ce temps varie généralement entre 3 et 10 minutes et peut dépasser 15 minutes pour des pièces massives ou de géométries particulières. L'épaisseur ainsi que la structure et l'aspect du revêtement vont dépendre de la composition de l'acier.

La galvanisation a chaud est pratiquée selon deux voies:

- ✚ galvanisation par trempage de produits finis.
- ✚ galvanisation en continu de demi-produits sidérurgiques (tôles, tubes, fils) <sup>[30]</sup>.

### ❖ Galvanoplastie:

La galvanoplastie est le dépôt électrolytique d'un enduit métallique de zinc sur un objet par l'application d'une charge négative sur celui-ci en l'immergeant dans une solution contenant un sel du métal zinc à déposer tel que le sulfate de zinc. Les ions métalliques du sel portent une charge positive et sont attirés vers l'objet chargé négativement. Quant ils entrent en contact avec elle, la cathode produit des électrons qui vont réduire les ions chargés positivement en métal. La galvanoplastie est employée dans la protection des métaux contre la corrosion ou la décoration <sup>[9]</sup>.

#### I-3.3.1.2 Shérardisation:

Qui consiste à chauffer dans de la poussière de zinc des objets en acier, notamment des objets filetés: vis, écrous, boulons, tire-fond <sup>[1]</sup>.

#### I-3.3.1.3 Les peintures dites "riches en zinc":

Contenant une très forte proportion de poussière de zinc.

Ces peintures qui se composent essentiellement d'un liant organique

(Caoutchouc chloré ou isomérisé, polystyrène, etc.) Ou inorganique (silicates par exemple), d'un solvant et de poussière de zinc à fines particules permettent d'obtenir par application sur un acier convenablement décapé un revêtement dont l'efficacité de protection est très appréciable. La composition de ces peintures est telle qu'après évaporation du solvant et séchage rapide le feuillet sec contient en poids 94% de poussière de zinc et 6% de liant <sup>[1]</sup>.

### I-3.4 Fonderie du zinc et ses alliages:

Le zinc dans la fonderie représente un marché annuel de l'ordre de 1 150 000 tonnes de pièces produites dans le monde, dont 340 000 tonnes en Europe et 45000 en France. La stabilité constatée provient d'une évolution des pièces produites qui sont aujourd'hui en moyenne 25% plus légères, à fonctions égales, que par le passé. Cette baisse est compensée par un nombre croissant de secteurs utilisateurs et d'applications nouvelles de pièces en alliages de zinc <sup>[9]</sup>.

À l'état pur, le zinc présente de très bonnes propriétés telles que la coulabilité ou la ductilité. Mais en fonderie, il est associé à d'autres métaux ou matériaux pour former les alliages de zinc en passant par un état liquide intermédiaire qui confère au métal des propriétés isotropes (homogènes dans toutes les directions) et permet d'obtenir n'importe quelle forme en une seule opération de coulée. C'est un procédé d'autant plus économique que les pièces à produire ont un tracé et des fonctions complexes. Leur bas point de fusion conduit à une faible consommation d'énergie. Ils ne nécessitent aucun traitement métallurgique d'affinage, de dégazage ou de désoxydation. Leur fusion répétée ne modifie ni leur composition ni leurs propriétés physiques ou mécaniques, ce qui permet un recyclage optimal des retours (jets, canaux de coulée, masselottes, etc.).

L'intérêt d'utiliser les alliages de zinc en fonderie réside aussi bien dans leurs bonnes caractéristiques mécaniques que dans leur excellente aptitude au moulage qui



permet de réaliser les formes les plus complexes avec des détails d'une très grande finesse et des épaisseurs très faibles lorsque les conditions d'utilisation l'autorisent.

Grâce au faible retrait de ces alliages, les pièces peuvent être réalisées avec une haute précision et des dépouilles très réduites.

Les alliages de zinc ont un ensemble de propriétés mécanique très homogènes et de bon niveau. On peut noter également leur très haute pureté chimique qui favorise la constance de leurs propriétés.

\*charge de rupture de 300 à 450 MPa

\*allongements de 6 à 8%

\*résistance aux chocs excellente

\*malléabilité bonne qui permet de mettre les pièces en forme.

Après fonderie ou de réaliser des assemblages par rivetage ou sertissage de rivets ou collerettes venus de fonderie. Ceux –ci sont très intéressants sur le plan économique, ont de bonnes propriétés de frottement qui conduisent à des applications telles que des engrenages on évite dans la plupart des cas de recourir à l'emploi de bagues autolubrifiantes.

Certaines de leurs propriétés physiques sont également dignes d'intérêts, notamment leur conductivité thermique, qui en font un matériau de choix pour les applications nécessitant une bonne évacuation des calories. Leur conductivité électrique similaire à celle du laiton permet également de les utiliser pour des pièces conductrices de courant.

Les alliages de zinc sont également utilisés pour le blindage contre les interférences électromagnétique et pour sa masse atomique qui est un obstacle aux rayons X.

Les alliages de zinc normalisés en fonderie sont des alliages zinc aluminium avec des teneurs variables en aluminium (de 3.5 à 4.5), de faibles additions de magnésium (de 0.012 à 0.06%) et de cuivre de 0 à 3%. On distingue les alliages suivants:

- Zamak ZL3, et ZL5 sont essentiellement utilisés en moulage sous pression, ils représentent environ 95% du marché.

Ils sont élaborés par la société algérienne de zinc.

- Alliage ZL8-ZL12-ZL27 (ZA): sont des alliages spéciaux de zinc présentent des caractéristiques supérieures. ZL8 apporte une bonne tenue en température, présente un ensemble de propriétés mécaniques d'un très bon niveau. c'est un alliage qui présente des propriétés de moulage convenables sur les machines à chambre chaude. ZL12 est utilisé principalement dans la réalisation de prototypes ou de préséries de pièces qui seront ensuite réalisées en zamak par moulage sous pression. ZL27 se caractérise par une charge de rupture élevée (de 400 à 450 MPa). C'est le seul alliage susceptible de recevoir un traitement thermique d'homogénéisatrice qui améliore sa ductilité.

Il existe d'autres alliages spéciaux qui répondent à des exigences particulières de résistance au frottement ou de tenue en température <sup>[9]</sup>.

### I-3.5 Traitement:

Grâce à leur excellent comportement à la corrosion, les pièces en zinc ou en alliages de zinc n'ont pas spécialement besoin d'être protégées dans la plupart de leurs utilisations. Néanmoins, lorsque les pièces sont sollicitées dans une atmosphère agressive ou lorsqu'elles doivent répondre à des critères esthétiques, le zinc et ses alliages se prêtent à une très grande diversité de traitement de finition ou de revêtements. On distingue:

✓ Traitements de conversion: les plus couramment appliqués aux alliages de zinc pour renforcer leur résistance à la corrosion sont la chromatisation, la phosphatation ou l'anodisation. Il est également possible de réaliser un noircissement chimique des pièces.

✓ Revêtements électrolytiques: peuvent répondre aussi bien à des exigences de tenue à la corrosion que de décoration. Le chromage comporte successivement des dépôts de cuivre, de nickel et de chrome qui assurent respectivement un bon accrochage du revêtement, sa résistance à la corrosion et la durabilité de l'aspect qui peut être mat, satine ou brillant. Il est également possible de revêtir les pièces avec des dépôts métalliques d'or, d'argent, de laiton, de bronze ou d'étain. L'application de multiples patines sur ces dépôts permet de réaliser n'importe quel aspect décoratif.

✓ Revêtements organiques: tels que les peintures ou les vernis.

### I-3.6 Métallisation direct:

Projection au pistolet de métal fondu ou peintures anti-rouille, contenant environ 92% de zinc <sup>[14]</sup>.

### I-3.7 Anodes sacrificielles:

Cette application découle des positions relatives du potentiel standard du zinc ( $E^\circ = -0.76$  v) et du fer ( $E^\circ = -0.44$ v), et de faible coût du métal, le zinc est anode lorsqu'un conducteur le relie au fer ou à l'acier. Ainsi un bloc de zinc est sacrifié pour protéger cathodiquement une installation en acier. Les anodes sacrificielles qui ont protégé ou protègent les rails de chemin de fer, les citernes enterrés, les coques de navires.....[13]

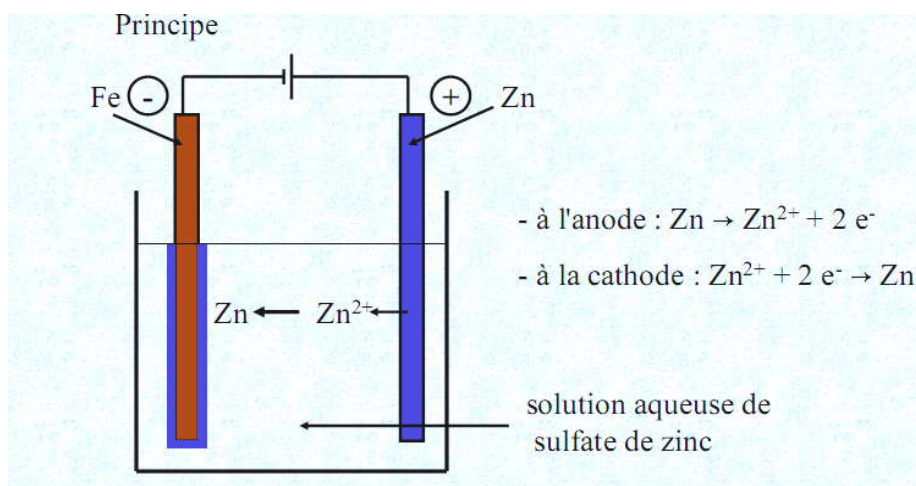


Figure I-3: Schéma simplifié d'anode sacrificielle de zinc.

### I-3.8 Bâtiment:

Le zinc laminé est utilisé pour la couverture (toiture) dans le bâtiment du fait de sa bonne résistance à la corrosion. Il est aussi employé pour construire des accessoires d'évacuation des eaux pluviales et les gouttières <sup>[6]</sup>.

### I-3.9 Construction en charpentes:

Les pièces fabriquées en zinc et en particulier les tôles galvanisées sont utilisées en architecture dans la construction de charpentes ou de façade. Ce matériau a une durée de vie de plus de cinquante ans. Le zinc entre également dans la fabrication par exemple des goujons, qui représentent des éléments importants de la structure. En effet, ces pièces cylindriques, dont les extrémités sont taraudées permettant de relier deux éléments de toiture entre eux <sup>[6]</sup>.

### I-3.10 Construction automobile:

Ce secteur représente 40% environ du marché des pièces galvanisées. Aujourd'hui, environ neuf voitures sur dix circulant sur le continent nord-américain contiennent une ou plusieurs pièces galvanisées, ce qui représente une moyenne de 15 kg de zinc par véhicule. De par leurs caractéristiques intrinsèques, les batteries en zinc sont plus performantes que les autres systèmes actuels. Ce qui aurait notamment une influence sur le secteur des voitures électriques <sup>[6]</sup>.

### I-3.11 Informatique:

La principale innovation de l'emploi du zinc est son application dans le domaine informatique où les nouveaux types de piles ont progressivement remplacées les piles à mercure. Les batteries "zinc air" permettent non seulement d'améliorer les capacités d'autonomie des appareils dans les quels elles sont intégrées, mais aussi de mieux respecter l'environnement que leurs aînées. Les piles à base de zinc ont notamment l'avantage d'être recyclantes sans fin et sans perdre ni leurs qualités chimiques, ni leurs qualités physiques <sup>[4]</sup>.

\*) la pile sèche:

Les éléments fonctionnels d'une pile sèche sont le pôle négatif (une enceinte de zinc qui entoure les matériaux de la pile), le pôle positif (la barre de carbone et le mélange carbone/ bioxyde de manganèse qui l'entoure) et la pâte électrolytique située entre les deux pôles. La pâte électrolytique favorise une réaction chimique (réaction d'oxydoréduction) mettant en œuvre les composants des deux pôles; cette réaction provoque la circulation d'un courant à travers un conducteur (la barre de carbone) connectant le pôle positif [24].

### I-3.12 Appareillages:

Parmi les autres usages connus des pièces en moulées sous pression, mentionnons la fabrication de petits électroménagers, tel que les réfrigérateurs, ou les laves vaisselles.... de machines de bureau et d'autres appareils, outils et jouets légers.

### I-3.13 Autres applications:

\* la poussière de zinc est utilisée pour la fabrication de l'aniline, la cémentation des métaux précieux, la purification des solutions d'électrolyses, comme agent réducteur dans la fabrication du formaldéhyde.

\*sel, poudre et Zn laminé utilisé pour les anodes des piles salines, alcalines et boutons. Dans ces piles, le pôle négatif est en zinc. Dans le cas des piles salines cylindriques, l'électrolyte est du chlorure de zinc, le pôle négatif est constitué par un alliage de zinc et du plomb à 0.2%. Pour les piles alcalines, dans lesquelles l'électrolyte est KOH le pôle négatif, axiale, est constitué par un crayon de zinc entouré d'un aggloméré de poudre de zinc.

\*Oxyde de zinc : de couleur blanche, généralement préparé par oxydation des produits de récupération et de déchets de zinc, après vaporisation de zinc. Il entre dans la fabrication des caoutchoucs et pneumatiques car il accélère la vulcanisation (c'est une réaction chimique favorisant la formation de ponts moléculaires entre macromolécules de caoutchouc, contribuant à la rigidité des structures), et améliore la résistance à l'usure de caoutchouc, il est aussi utilisé dans la fabrication des peintures, en agriculture et l'alimentation animal (oligo-élément), en pharmacie (élément cicatrisant), les parafoudres moyenne tension du réseau électrique.

\*autres dérivés du zinc :

- Le sulfate de zinc  $ZnSO_4$  est employé dans le textile comme coagulant des bains, pigment blanc destiné à la peinture, et comme électrolyte de la pile Daniel.
- Le sulfure de zinc  $ZnS$  est blanc phosphorescent, il entre dans la composition d'enduit d'écrans de télévision.
- Le chlorure de zinc est utilisé en galvanisation et entre dans l'industrie du bois où il protège contre les attaques des insectes. [14]

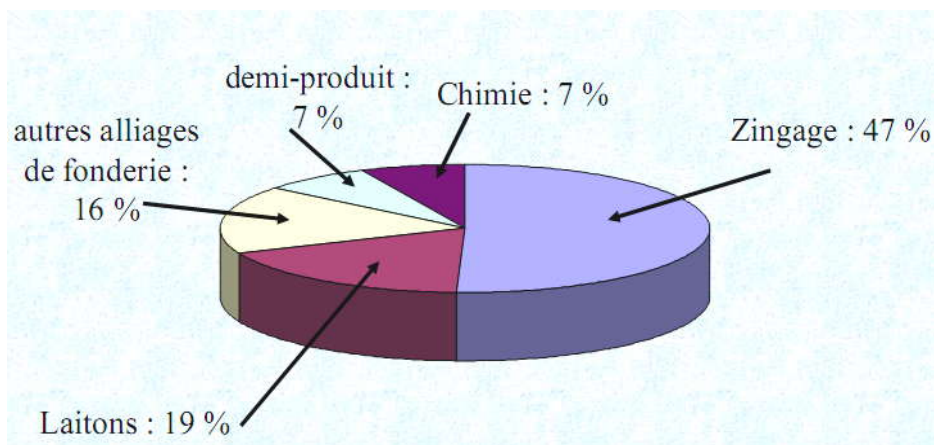


Figure I-4: Présente le pourcentage d'utilisation de zinc dans le monde en 2003. [19]

#### **I-4 Limites d'application de zinc:**

L'application du zinc et de ses alliages est limitée par quelques restrictions peu nombreuses mais impératives <sup>[5]</sup>. On peut citer:

☒ **Température de travail:**

Le zinc et ses alliages se caractérisent par une basse température de coulée qui en rend la mise en œuvre relativement facile. En contrepartie, ils ne doivent pas être soumis à des contraintes permanentes à haute température. Dans les quelle des pièces doivent supporter des efforts continus à température voisine de 100°C .On notera que le zamak 5 présente à cet égard un avantage certain car sa vitesse de fluage est sensiblement plus faible que celle du zamak 3. <sup>[5]</sup>

☒ **Contacte alimentaire:**

Le zinc et ses alliage ne doivent pas être utilisés pour des applications ou ils risquent d'être en contact direct avec les aliments. Par contre, leur emploi est parfaitement licite s'ils sont protégés par un revêtement de bonne qualité (couverts argentés, ustensiles de cuisine ou de pâtisserie chromés). <sup>[5]</sup>

☒ **Contact avec l'eau:**

Bien que le zinc et ses alliages résistent de façon satisfaisante à la corrosion par l'eau, ainsi qu'en témoignent d'innombrables toitures et gouttières, il n'est pas recommandé de réaliser en Zamak des pièces en contact avec l'eau ou immergées de façon permanente ou non. En effet, dans certaines conditions particulières (composition de l'eau, effet de pile,...), une corrosion peut se développer qui, sans nuire gravement à la pièce elle même produit pour une faible quantité de métal consommé, un grand volume de produits de corrosion (oxyde, hydrocarbonates) blanchâtres pulvérulents et abrasifs qui peuvent perturber le fonctionnement de l'appareil intéressé (grippage des robinets par exemple). <sup>[5]</sup>

## **Chapitre II**

### ***Procédés d'élaboration Du zinc***

### Introduction:

Le zinc métal est produit à partir de minerai sous forme de complexe sulfuré, carbonaté, oxyde et autres combinaisons chimiques. La forme sulfuré connu sous le nom de blende ou sphalérite de formule chimique  $ZnS$  est la plus utilisée selon deux procédés technologiques :

- Pyrométallurgie ou voie sèche
- Hydrométallurgie ou voie humide suivie d'un dépôt électrolytique du Zinc.

Nous décrirons dans ce chapitre ces différentes méthodes d'élaboration du zinc métal en commençant par une présentation de l'usine ALZINC qui produit le zinc métal par voie humide.

### II-1 Présentation de l'entreprise AL ZINC:

L'usine fut fondée en 1969 avec la coopération de la société Belge 'vieille montagne'. Elle est entrée en production à partir de 1974 sous le nom de la société SNS (société nationale de sidérurgie) et a connu de nombreux problèmes pour l'approvisionnement en eau industrielle particulièrement et l'acheminement du minerai et des produits élaborés.

Actuellement, la société algérienne de zinc, par abréviation ALZINC, est une filiale de METANOF, rattachée à la SGP TRANSOLB. Créée le 01 janvier 1998, son capital social est de 855 000 000,00 D.A. (huit cent cinquante cinq millions de dinars) divisé en 8 550 actions de 100 000,00 D.A. chacune, détenue entièrement par METANOF. La société ALZINC a pour objet conformément à ses statuts, la production et la commercialisation du zinc et de ses alliages (Zamac, pastilles de zinc...), de l'acide sulfurique et du cuivre cathodique.

Située sur la rive ouest de la ville de Ghazaouet en ALGÉRIE dans la wilaya de Tlemcen, elle est étalée sur une superficie de 14 hectares et elle est actuellement le centre d'activité industrielle le plus important de la région en étant l'unique producteur du zinc électrolytique au monde arabe et le deuxième en Afrique après l'Afrique du sud.

Le site fut choisi en raison de sa proximité de la mine d'EL ABED d'une part et la liaison portuaire à proximité de la mer méditerranéenne et du réseau ferroviaire.

L'usine traite de la blende (Association zinc / soufre) par le procédé hydrométallurgique (voie humide). La capacité de production atteint **36 850** tonnes de zinc par An. Elle emploie **480** personnes qui contribuent à réaliser la production du zinc, la fabrication d'alliages de zinc, du cadmium, du cuivre et de l'acide sulfurique. La consommation en matière première de concentré de zinc est de 300 tonnes par jour de minerai de zinc provenant principalement de l'importation (Pérou,) et une part de la production nationale (Chabat Hamra) .Le minerai arrive par voie maritime au port de Ghazaouet puis il est acheminé par route jusqu'à l'usine. L'usine ALZINC reçoit annuellement plus de 80 000 tonnes de minerais concentrés <sup>[17]</sup>.





## II.2 Ateliers de production:

L'unité comprend les ateliers de production, les ateliers de soutien technique, et soutien administratifs.

### II.2.1 Ateliers de production :

- **Grillage- acide:** pour le Grillage de la blende et la fabrication de l'acide sulfurique à partir des gaz de grillage (SO<sub>2</sub>).
- **Lixiviation:** qui a pour but la mise en solution de l'oxyde de zinc (ZnO) et l'élimination de certaines impuretés qui l'accompagnent.
- **Purification:** son rôle consiste à l'élimination des impuretés (Co, Cd) qui gênent le dépôt de Zinc dans l'électrolyse
- **Electrolyse Zinc:** pour le dépôt électrolytique du Zinc sur les cathodiques.
- **Electrolyse Cuivre:** pour le dépôt électrolytique du cuivre cathodique.
- **Refonte:** la refonte a pour but de reconstituer le zinc en lingots après fusion des plaques de Zinc provenant de l'électrolyse de zinc.
- **Atelier de pastille de zinc:** Les pastilles de zinc sont fabriquées à base de zinc S.H.G. (haute pureté) cadmié à la demande. Ces pastilles sont utilisées pour la fabrication des piles sèches.

### II.2.2 Ateliers de soutien technique :

#### A- Atelier utilités:

L'atelier des utilités englobe cinq stations.

- ✓ Station de pompage d'eau de mer.
- ✓ Station de dessalement d'eau de mer.
- ✓ Station de production d'air comprimé.
- ✓ Centrale thermique.
- ✓ Station de stockage du gasoil
  - Atelier de neutralisation

Elles sont destinées à alimenter les autres ateliers en fluide: l'eau de process, l'eau de mer pour le refroidissement, la vapeur surchauffée, l'air comprimé, combustible en Gas-oil pour l'alimentation du four de grillage et la tour de catalyse.

#### a) Station de pompage:

Les principaux équipements dont dispose la station:

- ✓ deux conduites siphonnâtes en parallèle alimentées à partir d'une prise d'eau de mer.
- ✓ Puits de reprise équipés de 03 pompes dont une de secours, de débit unitaire 350 l/s et 5 m max de hauteur de refoulement.
- ✓ Chaînes filtrantes qui sont les deux filtres d'une finesse de filtration de 400 um et de débit unitaire de 700l/s.
- ✓ Réservoirs métalliques: celui de vide de 5 m<sup>3</sup> et le réservoir anti-bélier de 12m<sup>3</sup>.

- ✓ Compresseur: type ATLAS COOPCO. Le débit d'air aspiré est de 235 m<sup>3</sup>/h
- ✓ Trois groupes de pompage (dont une en secours) avec un débit unitaire de 350l/s.

#### b) Unité de dessalement d'eau de mer:

Le problème d'alimentation en eau brute de process que la société a rencontré au début de l'an 1990, a fait l'objet de demande d'une unité de dessalement d'eau de mer, implantée en 1994. Le procédé de base de l'unité est la distillation d'eau de mer provenant de la station de pompage, avec une production 2000 m<sup>3</sup>/j soit 23 l/s. Cette unité est équipée essentiellement d'un évaporateur, une chaudière de vapeur, un éjecto-compressur et d'un condenseur distillateur.

#### c) Centrale thermique:

Cette centrale reçoit la vapeur chaude récupérée au niveau de la chaudière de grillage. Avant d'être réutilisée dans le process, cette vapeur va subir une grande détente dans un détendeur pour diminuer sa pression de 38 bars à 7 bars, ce qui entraîne une diminution de sa température de 450°C à 265°C. La centrale dispose aussi d'une chaudière auxiliaire à vapeur qui alimente les ateliers en vapeur en cas d'arrêt de grillage, et d'un turbo-alternateur tournant en vapeur de la centrale et produisant 2.5 Mw d'énergie électrique.

#### d) Station d'air comprimé:

Équipée d'un grand compresseur à piston en forme de V, fonctionnant en parallèle plus deux autres différents à vis de type ATLAS COOPCO en plus d'un nouveau compresseur à vis.

Ces compresseurs ont été conçus pour aspirer l'air atmosphérique, et le comprimer jusqu'à une pression de 7 bars. L'air comprimé produit est stocké dans deux ballons, puis distribué selon la demande des ateliers.

#### e) Neutralisation :

L'atelier de neutralisation est destiné à traiter les effluents acides de l'usine de manière à insolubiliser les éléments nocifs à un pH de 09 à 10 tel qu'ils puissent être déversés à la mer après décantation.

La plus part des rejets de l'usine telles que les effluents acides de la déminé, effluents liquide de stationnement d'épuration (grillage) et d'autre sont stockés dans la tête de la neutralisation, ensuite sont envoyées vers trois (03) cuves de traitements équipées par des agitateurs rapides et par un injecteur d'air.

Au niveau de la première cuve, l'ajout d'un lait de chaux est nécessaire, dans la deuxième cuve est facultative, de telle façon que cette addition est contrôlée par la mesure du *pH* (entre 09 et 10).

À travers une cuve tampon, la solution de la troisième cuve est envoyée vers un décanteur clarificateur avec l'ajout d'un flocculant (magnafloc) à fin de faire la séparation solide liquide, ensuite l'underflow sera filtré dans un filtre tambour et les

gâteaux seront transférés pour évacuation. L'overflow et le filtrat de filtre tambour peuvent être déversés dans la mer. Une partie de cette solution claire est recyclée en tête pour la préparation de lait de chaux.

Le lait de chaux utilisée est préparé par un chaux hydratée superfine 93% ( $Ca(OH)_2$ ) ou de chaux vive  $CaO$  mélanger avec la solution claire.



Cette réaction peut être considérée complète pour un  $pH$  entre 09 et 10.

### B- Laboratoire central

Le laboratoire est en relation avec tous les ateliers de l'usine dans la chaîne de production afin de contrôler le process qualitativement et quantitativement depuis la matière première (blende crue) jusqu'au produit fini. Le laboratoire comporte 04 sections:

#### ❖ Echantillonnage:

C'est un atelier très important, en effet les analyses d'un échantillon ne seront véritablement représentatives d'un lot d'où a été prélevé que dans la mesure où l'échantillonnage aura été fait d'une manière correcte. Donc il faut faire une série d'options pour que l'échantillon soit prêt à analyser.

#### ❖ Section des analyses classiques:

Au niveau de cette section, on utilise les différentes méthodes d'analyses quantitatives ou la détection des éléments en forte teneur telle que:

- Volumétrie
- Gravimétrie
- Titrimétrie.

Les principaux dosages à envisager dans cette section sont: le dosage du zinc, cuivre, chlore, des sulfites dans les eaux..... chaque élément a un indicateur spécifique et un mode opératoire approprié.



FigureII-2:Photo de service d'analyse classique de laboratoire central

### ❖ Section colorimétrie:

La colorimétrie est une méthode utilisée pour l'analyse des solutions, et elle est conçue pour les analyses des éléments de traces, comme le thallium, germanium, arsenic, aluminium, antimoine, cobalt... chaque élément a un réactif spécifique qui donne une certaine couleur selon la concentration. C'est une méthode optique d'analyse basée sur la mesure de l'absorption de la lumière par la substance à analyser et de déterminer la concentration d'après le degré d'absorption du flux lumineux passant à travers la solution.

### ❖ Section spectrophotométrie

Cette section comprend trois types d'analyse:

Analyse par absorption atomique: qui consiste à déterminer l'absorbance des métaux en fonction des concentrations par des échantillons standards. Les différents métaux à analyser par cette méthode sont: Cd, Cu, Fe, Pb, Ag, Mg, Ni, Tl, Co, Na, Zn, Bi, K.

- Analyse spectrographique: c'est une analyse qualitative et semi qualitative qui permet de reconnaître l'existence de certains éléments et leur teneur à partir des raies spécifiques à chaque élément et sa longueur d'onde. (analyse élémentaire).
- Analyse spectrale: est utilisée pour déterminer les concentrations des éléments chimiques, le principe de cette méthode consiste à l'analyse spectrale d'émission optique.

Les différentes mesures de l'analyse spectrale sont effectuées au niveau des opérations technologiques suivantes :

- zinc de fonte de: Pb, Cd, Cu, Fe, Ag, Sn, Tl, Ni.
- zinc alliage en pastilles de (bloc de 01 tonne et de 02 tonne): Pb, Cd, Cu, Fe.
- zinc alliage sous forme de zamak : Al, Mg, Cu, Pb, Cd, Fe, Sn.

### C- Maintenance mécanique :

Composé de deux services :

- **Service intervention** : Intervient dans la réparation des machines à la demande de l'exploitant et opère également en préventif.
- **Service fabrication** : Intervient à l'intérieur de l'atelier de maintenance pour réaliser les pièces mécaniques indispensables à l'outil de production et les éléments de chaudronnerie.

### D- Maintenance électrique et régulation :

Cet atelier a pour objectif, la maintenance électrique des équipements de l'usine et la maintenance électronique des systèmes de régulation automatique des paramètres de production dans toute la chaîne de production.

### E- Gestion des stocks :

Un magasin a été prévu pour le stockage des pièces de rechange et des produits chimiques intervenant dans les opérations du processus de fabrication pour permettre une adjonction de la chaîne de production. Actuellement le magasin contient 35000 articles d'une valeur supérieure à 50 MDA.

### II.2.3 Soutien administratif :

L'usine dispose d'un certain nombre de départements pour la gestion administrative comprenant :

- **Département commercial :**

La mission de cette structure consiste en la commercialisation des produits finis et de l'achat de la matière première.

- **Département approvisionnement :**

Ce département est chargé de réaliser les achats hors matière première et la passation de contrats de prestation de service

- **Département ressources humaines :**

Gère la carrière professionnelle du personnel, des congés, de la paie et le social. Cette structure est répartie en quatre sections.

- **Département comptabilité et fiscalité :**

Effectue la comptabilité générale de la société

- **Département budget et finances :**

Elabore le plan annuel de gestion et suit la trésorerie

- **Département communications :**

Chargé de transmettre les politiques de la société aux travailleurs et aux parties intéressées.

NB : Le PDG est assisté par un assistant informatique un juriste et un assistant de sécurité.

## II-3 Procédés d'élaboration du Zinc :

La production de zinc métal à partir de minerai est effectuée suivant deux procédés technologiques :

- pyrométallurgie ou voie sèche
- hydrométallurgie ou voie humide

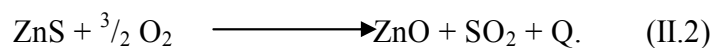
### II-3.1 Procédé par pyrométallurgie :

Ce procédé comporte les opérations suivantes :

- grillage de la blende pour obtenir le zinc sous forme d'oxyde de zinc (ZnO)
- réduction de l'oxyde pour obtenir du zinc métallique (Zn),
- affinage du zinc par liquation et distillation pour supprimer les impuretés comme le plomb ou le fer.

#### a- Grillage des sulfures :

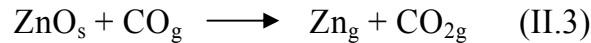
Le grillage a pour but de transformer le sulfure en oxyde. L'obtention de l'oxyde de zinc ZnO est réalisée à une température comprise entre 910 et 980 °C. L'oxyde obtenu s'appelle la calcine <sup>[25]</sup>. La réaction est exothermique



$$\Delta H = -445 \text{Kj/mole de ZnS entre } 800 \text{ et } 1000^\circ\text{C}$$

### b- Réduction de l'oxyde:

Elle est réalisée, dans des hauts fourneaux par CO qui est produit par combustion de coke.



La réaction est endothermique, le chauffage se fait par l'extérieure, à une température de 1300°C. Le Zinc produit est à l'état gazeux, sa récupération se fait par condensation des vapeurs <sup>[2]</sup>.

### c- Affinage : liquation, distillation :

Le zinc obtenu lors des opérations précédentes contient encore du plomb et d'autres impuretés (fer, cadmium dans des proportions de l'ordre de 0,1%). Pour augmenter le titre en zinc, il est affiné par deux opérations : la liquation et la distillation.

La liquation est basée sur une différence de miscibilité entre le plomb et le zinc à une température comprise entre 430 et 440°C. De même la solubilité du fer décroît fortement lorsque l'on refroidit le mélange fer zinc.

En traitant le zinc issu des opérations précédentes dans un four à réverbère à une température comprise entre 430 et 440°C pendant un à deux jours on sépare : le zinc qui contient encore 0,9 % de plomb de ce qui s'appelle la 'matte de zinc' contenant du plomb et 5 à 6 % de zinc.

Pour obtenir un zinc pur, il faut passer par une opération de distillation fractionnée qui permet de séparer les différents constituants métalliques en jouant sur leurs températures de fusion. Pour cela, on chauffe le mélange de métaux pour le rendre gazeux. A l'aide de diverses colonnes de distillation on sépare les métaux en les condensant <sup>[2]</sup>.

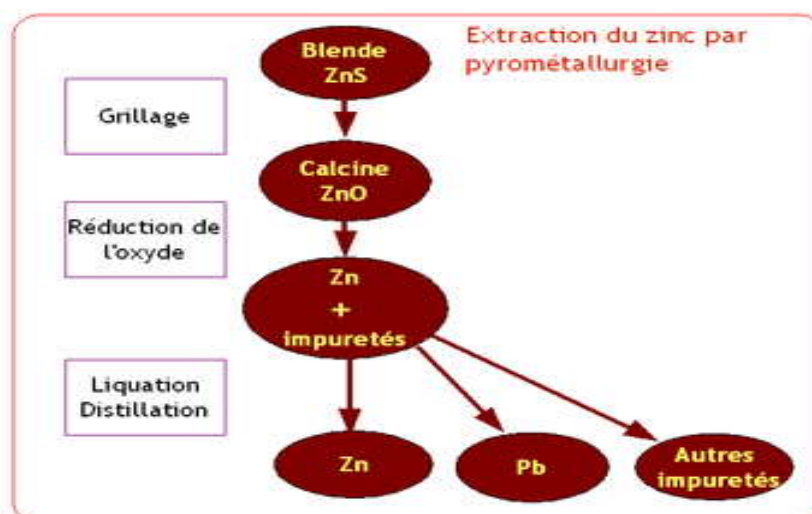


Figure II-3 Opérations technologiques d'extraction du zinc par Pyrométallurgie<sup>[25]</sup>

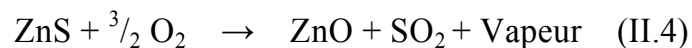
### II-3.2 Procédé par Extraction humide " ALZINC " :

Ce procédé comporte après grillage de la blende les opérations de lixiviation pour solubiliser le zinc sous forme de sulfate de zinc  $ZnSO_4$ . La cémentation pour éliminer les impuretés : Cobalt, Nickel, Cadmium et Cuivre de la solution de sulfate de zinc. Les opérations d'extraction du zinc seront terminées par l'électrolyse qui transforme  $ZnSO_4$  en zinc par dépôt solide électrolytique.

#### a- Grillage :

L'installation de grillage est entrée en production en 1975, avec une capacité de traitement de 300 tonnes/ jour de minerai.

Le premier traitement auquel est soumis le minerai ( $ZnS$ ) est la réaction d'oxydation pour obtenir la calcine  $ZnO$ . Il est réalisé par chauffage, à  $900-950^{\circ}C$  en présence d'air selon la réaction **exothermique** suivante:



Avec une chaleur  $\Delta H = -445 \text{Kj/mole}$  de  $ZnS$  entre  $800$  et  $1000^{\circ}C$

Cette forme du zinc facilite son extraction humide par lixiviation acide et neutre pour la production de  $ZnSO_4$  qui alimentera les cuves électrolytiques. L'oxyde de zinc est soluble dans l'acide sulfurique. La calcine produite est stockée dans deux silos.

L'opération de grillage est effectuée en lit fluidisé dans un four en forme cylindrique évasé vers le haut qui a une grille de  $46 \text{ m}^2$  et trois serpentins pour réfrigérer le lit fluidisé. En cas d'arrêt, le four est chauffé par des brûleurs au gazoil au nombre de trois et six lances du combustible permettent d'effectuer cette opération.

L'alimentation du four par la blende s'effectue à partir d'une trémie d'alimentation au moyen d'un extracteur à blende et le chargement du four se fait au moyen d'une sole tournante assurant la régularité de l'alimentation. La répartition du concentré dans le four est effectuée par une machine chargeuse. Pour obtenir une bonne désulfuration de  $ZnS$  minerai on doit maintenir la température à l'intérieure de four de grillage à  $900-950^{\circ}C$  et un débit d'air pour l'oxydation de  $ZnS$  et de maintenir le lit fluidisé dans de bonnes conditions de fluidité par une soufflante dénommée soufflante du four.

#### **\*Chaudière de récupération :**

Le four est muni d'une chaudière de récupération de chaleur constituée par une grande chambre renferment six éléments dont le rôle ; la récupération d'une grande parti de poussière entraînée par le gaz à la sortie de four, ainsi de refroidir les gaz issus de grillage jusqu' au une température de  $315^{\circ}C$ , les particules retenues après le nettoyage des éléments de chaudière par frappage sont amenés à un broyeur à boulets pour sélectionnée la granulométrie puis sont soutiré pour être stocké dans les deux silos de stockage lixiviation.

#### **\*Les cyclones :**

Les gaz sortant de la chaudière sont amenés vers deux cyclones placés en parallèles, ou ils sont soumis à un dépoussiérage par l'effet de force centrifuge, pour récupérer une seconde fois les poussières de  $ZnO$ .



**\*Les électrofiltres secs :**

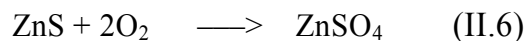
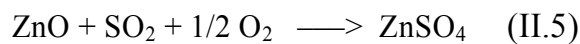
Les gaz sortant des cyclones ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ) traversent deux électrofiltres secs placés en parallèles, les particules entraînées par le gaz sont chargées par un champ électrique qui facilite leur fixation sur les électrodes.

Les particules solides sont récupérées périodiquement à l'aide d'un dispositif automatique ; donc une troisième récupération de ZnO.

Les gaz sortent à une température de ( $T = 270^{\circ}\text{C}$ ) et ils vont à la partie contacte pour produire l'acide sulfurique, le ZnO récupéré est stocké dans les deux silos de stockage lixiviation.

Le grillé ZnO doit remplir des exigences strictes pour qu'il puisse être lixivié postérieurement. Il ne doit pas contenir plus de 0.3% de soufre sous forme de sulfure et 1.8% de soufre sous forme de sulfate, et d'éviter la formation de ferrites de  $\text{Zn}(\text{ZnOFe}_2\text{O}_3)$  en contrôlant les températures pendant le grillage dans les valeurs optimales. Le temps de séjour des particules de blende qui entrent dans le four est relativement long, ce qui garantit l'obtention d'un produit calciné avec une faible teneur en soufre sous la forme de sulfures et sulfates.

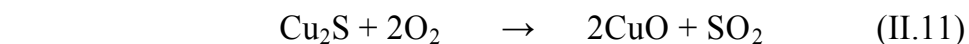
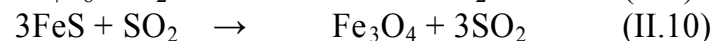
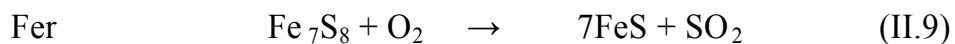
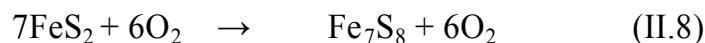
Des réactions chimiques secondaires sont susceptibles de se produire avec l'opération de grillage à des températures inférieures principalement, la formation des sulfates à lieu à  $500 - 600^{\circ}\text{C}$  et qui se décompose vers  $900^{\circ}\text{C}$ .



Lorsque le concentré est riche en fer, ce qui est souvent le cas, il se forme des ferrites, oxydes mixtes de zinc et de fer, selon la réaction :



D'autres réactions complexes peuvent se produire tel que les sulfures de fer ou les oxydes d'autres éléments tel que le cuivre, l'arsenic ou le plomb ... et qui peuvent gêner les opérations d'extraction du zinc à la lixiviation et qui proviennent de matière première.



L'opération de grillage fournit également de la vapeur de grillage qui sera récupérée et utilisée dans les opérations suivantes du processus hydrométallurgique.



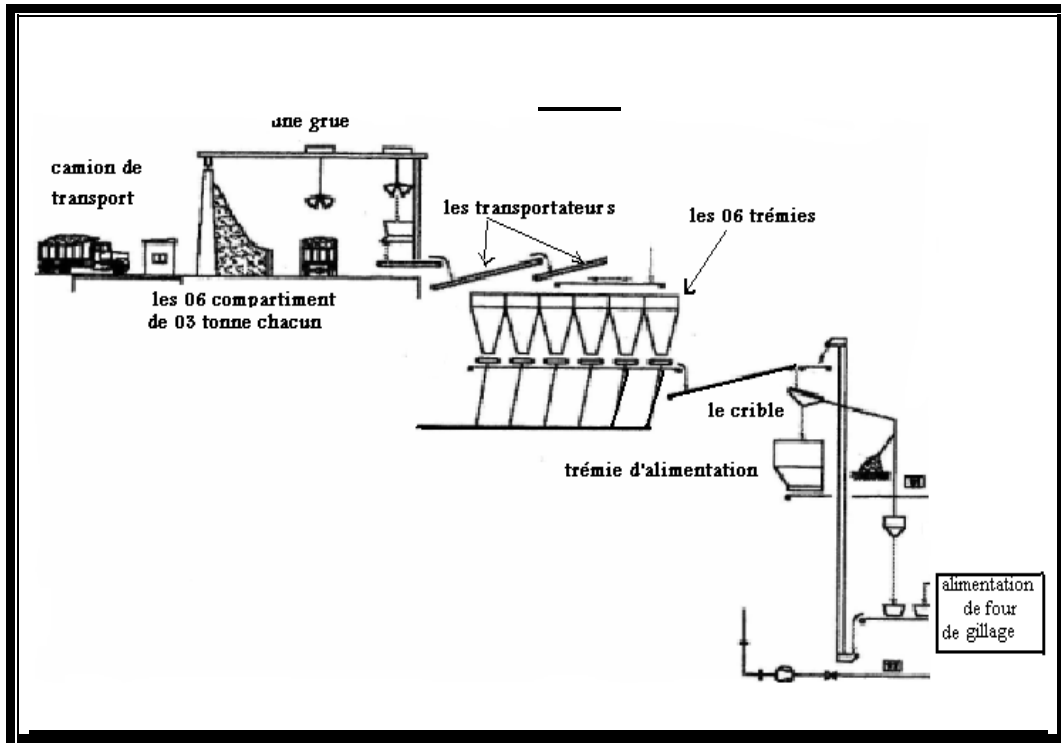


Figure II-4: Transport et stockage de la matière première

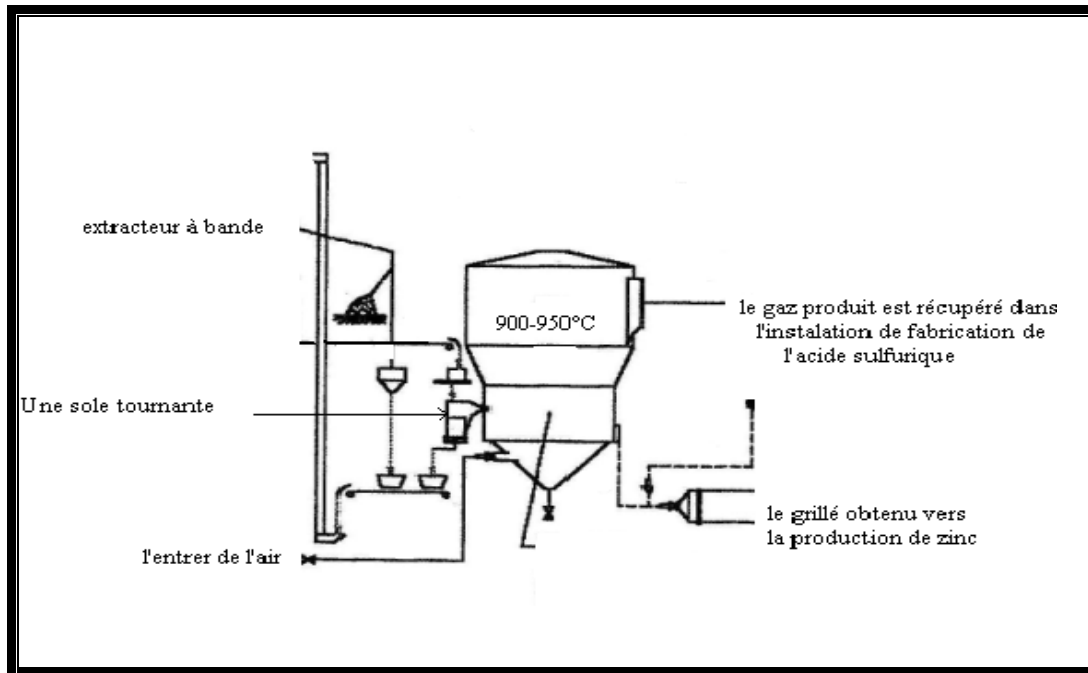


Figure II-5: Le four de grille

### ► Production de l'acide sulfurique :

L'opération de grillage comporte également la libération d'une quantité non négligée de gaz  $\text{SO}_2$  qui sera utilisé pour la fabrication de l'acide sulfurique suivant un autre procédé en parallèle avec le procédé d'extraction du zinc. La production moyenne d'acide sulfurique est de 270 tonnes/jour.

#### ● **La tour de lavage :**

Le rôle de la tour de lavage est de refroidir les gaz sortant des électrofiltre secs, ainsi d'éliminer les poussières encore existant dans le gaz.

Elle est constituée de deux parties :

-Une partie inférieure où le gaz est refroidit adiabatiquement pour ramener sa température de  $270^\circ\text{C}$  à  $60^\circ\text{C}$  à l'aide des becs pulvérisateurs.

-Dans la partie supérieure, le gaz monte tout au long de la tour et il va être encore refroidit à  $40^\circ\text{C}$  environ avec l'eau de processus, ce dernier est refroidit à contre-courant avec l'eau de mer.

#### ● **Les électrofiltre humides :**

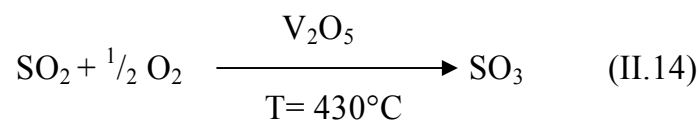
Son rôle inclut dans l'élimination de toutes les minuscules de poussières ainsi les buées d'acides entrainées par le courant gazeux par leur pouvoir attractif de champ électrique existant entre les électrodes à haut tension.

#### ● **Tour de séchage :**

Comme son nom l'indique ; cette tour de forme cylindrique briquetée de l'intérieure pour réduire la corrosion par les acides à pour but d'éliminer l'humidité contenue dans ces gaz par le contact avec l'acide sulfurique à 96% injecter par le haut de la tour.

#### ● **Tour de catalyse :**

Le gaz contenant de  $\text{SO}_2$  sec et propre passe tout d'abord dans deux échangeurs froids (E 102 A et B) disposé en série puis dans l'échangeur chaud (E 103) et entre la tour de catalyse à une température de  $430^\circ\text{C}$ . La tour comprend quatre lits catalytiques à base de pentoxyde de vanadium ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) à volume différentes pour assurer une bonne conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  selon la réaction suivante :



Le gaz sort de quatrième plateau à  $T = 430^\circ\text{C}$  et revient aux échangeurs (E 102 : A et B) mais cette fois ci de côté calandre pour être refroidit par le  $\text{SO}_2$  qui entre de côté colonne à contre-courant. Et atteint la température de  $224^\circ\text{C}$ .

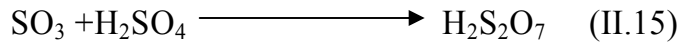
#### ● **L'économiseur :**

Son rôle est de refroidir le gaz par l'eau d'alimentation à la sortie de l'économiseur sa température atteint  $174^\circ\text{C}$ .

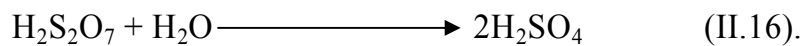
#### ● **La tour d'absorption :**

La tour d'absorption est analogue à la tour de séchage, elle est de forme cylindrique et revêtu en brique pour résister à l'attaque des acides.

L'anhydride sulfurique  $\text{SO}_3$  ne peut pas être recueilli dans l'eau directement car c'est une réaction très exothermique et très lente. C'est pourquoi on préfère dissoudre le  $\text{SO}_3$  dans l'acide sulfurique concentré à 98% pour obtenir l'acide sulfurique fumant, appelée aussi oléum suivant la réaction :



L'acide sulfurique commercial est préparé en diluant l'oléum dans l'eau on obtient ainsi un acide à 98% et de densité  $d = 1.84$ . Suivant la réaction :



\* L'acide sulfurique est le produit le plus utilisé dans le monde. On l'emploie dans :

- La fabrication des engrais chimiques.
- L'industrie de pétrole.
- La préparation des peintures et pigments.
- La fabrication de la laine de cellulose et de la soie synthétique.
- La fabrication de verre.
- Il sert aussi dans les accumulateurs des batteries des voitures.

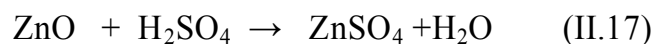
### **b- Lixiviation :**

La lixiviation est l'opération qui consiste à la mise en solution de la calcine pour extraire le zinc sous forme d'une solution de sulfate de zinc qui après purification des éléments nuisibles alimentera les halles d'électrolyse.

La lixiviation s'opère en milieu neutre et en milieu acide.

*La lixiviation neutre* consiste à produire une solution de sulfate de zinc titrant 160g de zinc par litre. Le cadmium, le cuivre et le cobalt sont récupérés lors de la purification par cémentation

*La lixiviation acide* traite les boues de la lixiviation neutre et récupère le zinc non extrait de la lixiviation neutre.



Les insolubles, constitué principalement de gangue, de ferrites de zinc et de plomb sont stockés dans un bassin de décantation conçu à cet effet et parfaitement étanche.

#### **b-1) Mise en solution préliminaire :**

Le minerai grillé en provenance du four de grillage après stockage dans **02** silos de **2000 tonnes** chacun, est envoyé à l'aide de vis extractrices dans l'une des deux cuves de pulpage où le grillé ( $\text{ZnO}$ ) est partiellement attaqué par la solution provenant de la cuve de mélange où il y a addition simultanée de solution de mélange et de minerai grillé. Le tout est fortement mélangé à l'aide d'un agitateur pour éviter un dépôt de solides et permettre une meilleure homogénéité. Le but est de former à l'aide

de l'acide de tête et de l'oxyde de zinc une pulpe dont la mise en solution sera réalisée à la lixiviation neutre. Une concentration importante en cuivre en solution attaquera, les agitateurs, les pompes, les hydrocyclones, les boulets et même l'intérieur des broyeurs. A la sortie de la cuve de pulpage, le pH est de 5, 2 à 5, 4 et nous avons :

- .20 à 25% de ZnO transformé en ZnSO<sub>4</sub>.
- .50 à 100 mg/l maximum de cuivre.
- .200 à 250 g/l de solides.

### **b-2) Hydrocyclone :**

La solution sortie cuve de Pulpage est envoyée à l'aide d'une pompe vers un hydrocyclone où s'effectue une première séparation (solide - liquide) ; les particules supérieures à 75 μ sont normalement renvoyées vers le broyeur, quant aux fines elles sont entraînées par la solution dans les quatre cuves de la lixiviation neutre où elles subissent une deuxième attaque.

L'hydrocyclone règle la bonne marche de toute la lixiviation, la séparation solide liquide est fonction du débit de la solution et de la capacité de l'hydrocyclone.

Pour un faible débit toute la solution admise dans l'hydrocyclone coule vers le broyeur.

A un très faible débit, on risque de boucher la sortie inférieure et par conséquent renvoyer toutes les grosses particules dans les cuves de la lixiviation neutre. Dans ce dernier cas, on aura une lixiviation imparfaite, donc une perte en zinc, sous forme d'oxyde de zinc non transformé en Zn SO<sub>4</sub> et on aura le risque de bloquer les cuves ainsi que les décanteurs.

### **b -3) Broyeur:**

Les refus des tamis et des hydrocyclones passent dans un broyeur .C'est un tambour avec revêtement intérieur en acier contenant environ 11 t de boulet de Fer de différents diamètres (ϕ) (40,50 et 60 mm).

### **b-4) Lixiviation neutre:**

Le **ZnO** est soluble dans **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** dilué suivant la réaction :



La mise en solution proprement dite se fait en continu dans 4 cuves de 25m<sup>3</sup> chacune, par addition de retour – cellules. , dont le débit est réglé par deux pH mètre placés entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> cuve, et la 2<sup>ème</sup> et la 3<sup>ème</sup> cuve. Le pH est de : 4.9 à 5.2

L'injection d'air sous une pression de 1.2 à 1.5 kg/cm<sup>2</sup> détermine un mouvement ascendant à la pulpe et oxyde le fer ferreux en fer ferrique.

Ce dernier précipite sous forme d'hydroxyde **Fe(OH)<sub>3</sub>** entraînant avec lui **As, Ge, Sb, Sn...**

Dans le cas d'un grillage imparfait, il ya risque d'avoir une certaine quantité de ZnS dans le grillé. ZnS étant un puissant réducteur va gêner l'oxydation du Fe<sup>++</sup> en Fe<sup>+++</sup>

malgré l'injection d'air. Dans cette situation il faudrait d'ajouter le  $MnO_2$  au niveau de la cuve de mélange et parfait  $KMnO_4$  au niveau des cuves de lixiviation.

Les Composés tels que les ferrites de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ) et certaines silicates sont par contre insolubles dans l'acide dilué et diminue le rendement zinc.

A la sortie de la 4eme cuve on ajoute un flocculant (Magnafloc R155) dont le but essentiel est d'agglomérer les particules solides et permet ainsi une meilleure décantation. Le R155 est solubilisé dans de l'eau chaude et ajouté à une fréquence de 4 à 6 mg/l de solution à décanter.

#### **b.5) Décanteur neutre:**

Deux décanteurs permettent de séparer la solution à purifier des boues contenant le ZnO non attaqué dans les cuves de la lixiviation neutre.

L'overflow de couleur légèrement verdâtre avec seulement **0.2 g/l** de solides est envoyé vers la purification.

L'underflow est envoyé à la lixiviation acide où les boues encore riches en zinc sont attaquées en milieu plus acide.

#### **b-6) Lixiviation acide:**

L'underflow- neutre est retraité dans 04 autres cuves de  $25m^3$  chacune en milieu plus acide (pH = 2,00 à 2,50) pour solubiliser l'excès de ZnO de la lixiviation neutre et récupérer le  $ZnSO_4$  entraîné.

La lixiviation acide complète donc la mise en solution, on y récupère entre 13 à 18% de zinc.

Elle est basée sur le même principe que la lixiviation neutre avec addition de retour- cellules, injection d'air et addition de flocculant (Magnafloc R351) à la sortie de la dernière cuve.

#### **b-7) Décanteur acide :**

Ces deux décanteurs sont identiques à ceux de la lixiviation neutre.

L'overflow acide (couleur verre) rejoint la goulotte d'alimentation de la cuve de pulpage via la cuve de mélange.

L'underflow acide soutiré par le fond des décanteurs est envoyé dans les bacs des filtres- rotatifs à l'aide de pompes à diaphragme.

#### **b-8) Filtration:**

L'underflow lixiviation acide contient environ 500 ml de filtrat par litre qu'il est nécessaire de récupérer. Cette solution est pompée dans le bac du filtre rotatif, elle est ensuite aspirée par une pompe à vide.

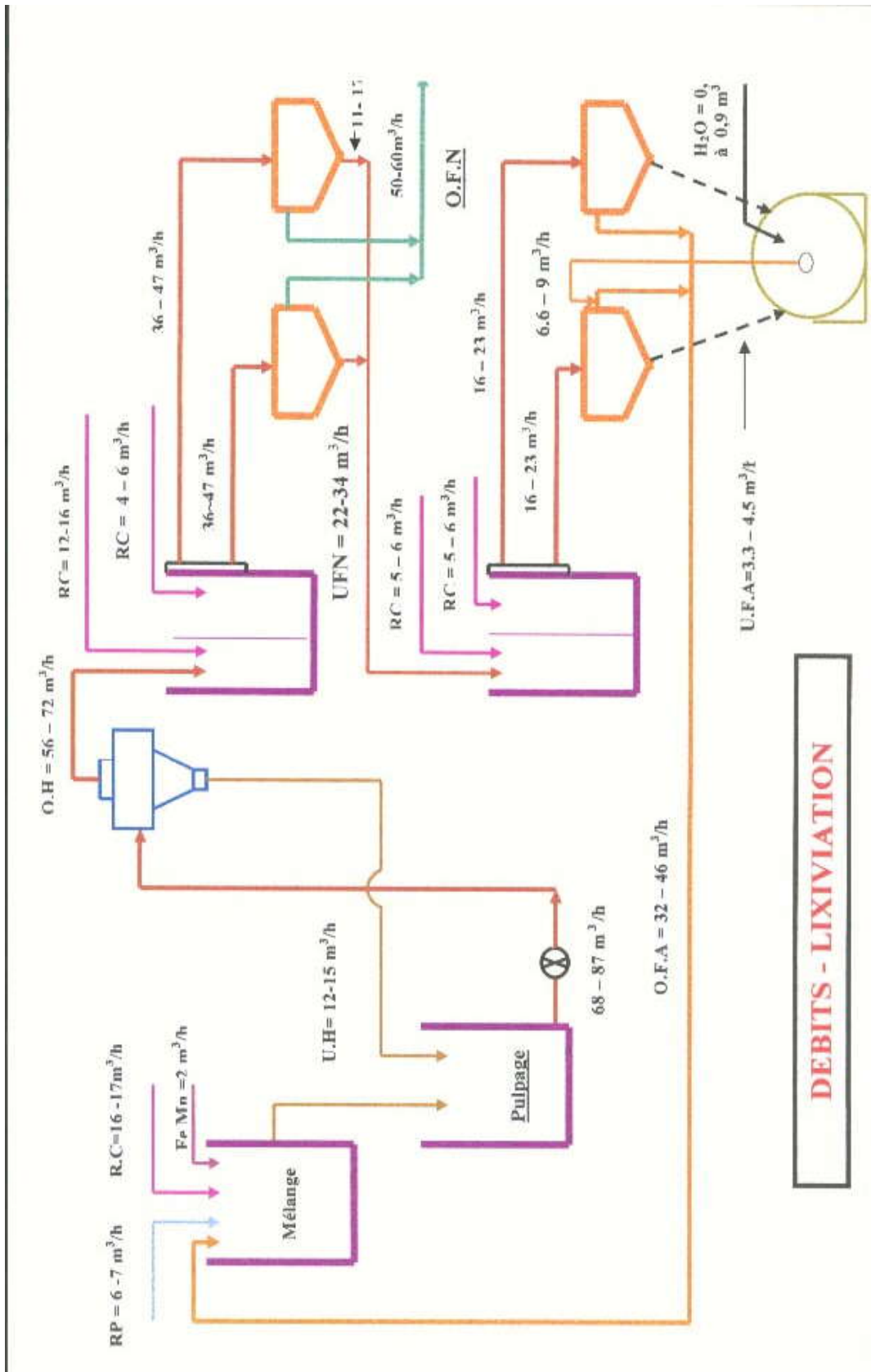
Les boues sont lavées à l'eau chaude (**60°C**) pour récupérer le  $ZnSO_4$  (zinc soluble dans l'eau). Le filtrat traverse la toile et retourne en tête de lixiviation .

Le gâteau essoré est décollé de la toile et stocké comme résidus.

Le gâteau contenant le fer et **18 à 21%** de zinc est envoyé à la décharge.



Figure II-6:photo de filtre rotatif "ALZINC"



FigureII-7: montage simplifié de lixiviation



### c- Purification:

Les opérations de purification consistent à traiter la solution "overflow" provenant des décanteurs de la lixiviation neutre. Cette solution contient des impuretés qui peuvent éventuellement perturber l'opération d'électrolyse, et sont susceptibles de se déposer avant le zinc et d'influencer la qualité du dépôt électrolytique. Il faudra donc éliminer toutes les impuretés par les opérations de purification. Deux opérations technologiques sont à considérer, et qui peuvent avoir à chaud ou à froid:

- ▶ cémentation
- ▶ filtration

La solution claire est pompée vers l'électrolyse de zinc. Les boues sont réulpées pour obtenir une solution cadmifère (riche en cadmium) qui sera traitée à l'électrolyse du cadmium, ou une solution cuivrique (riche en cuivre) qui sera traitée par électrolyse du sulfate de cuivre.

Dans la cémentation, les impuretés sont éliminées sous forme de ciment, l'agent de cémentation utilisé est la poudre de zinc. La quantité de poudre de zinc à additionner est fonction de sa granulométrie et de sa teneur en impuretés.

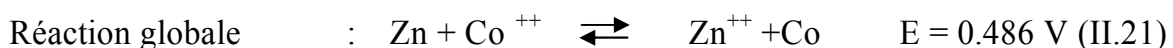
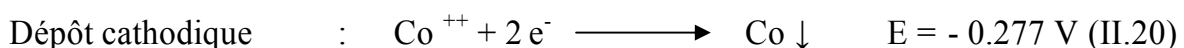
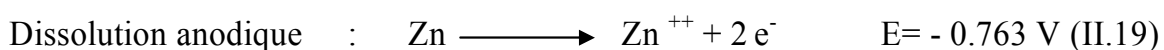
#### c-1) Purification à chaud :

Dans la purification à chaud, la plus grande partie des impuretés comme le cuivre (Cu), le germanium (Ge), l'Antimoine (Sb), le fer ferreux ( $\text{Fe}^{++}$ ), l'arsenic (As) et le cobalt (Co), Ni, Cd, Sn, Te, Tl... sont éliminés de la solution de façon à pouvoir obtenir un bon rendement faradique à l'électrolyse du zinc qui exige que les solutions électrolytiques soient extrêmement pures.

Il faudra donc d'une part éliminer toutes les impuretés susceptibles d'abaisser la surtension de dégagement de l'hydrogène et d'autre part éliminer toutes les impuretés plus électropositives que le zinc qui pourraient influencer la qualité du dépôt.

Le cobalt est l'élément le plus indésirable de la solution à traiter où il faudra l'éliminer par réaction oxydo-réduction de cémentation en ramenant sa concentration à 0.25 mg/l.

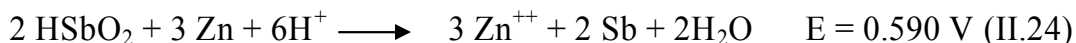
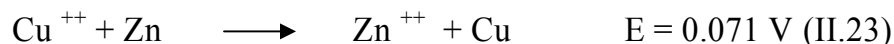
L'élimination du cobalt se fait par la poudre de zinc en présence d'antimoine. Le cuivre et l'antimoine seront cimentés en même temps que le cobalt par le zinc. La présence d'antimoine dans la solution est effectivement indispensable pour pouvoir éliminer le cobalt soit par électrodéposition soit par cémentation. L'addition d'antimoine est fonction de la teneur en cobalt et de la réactivité de la solution.



Dans les conditions opératoires le Cobalt se dépose sur une partie seulement du zinc, l'autre partie est en solution.



Les réactions de cémentation de l'antimoine et du cuivre ont eu lieu comme suit, par mise en solution de l'antimoine et réactions d'oxyde –réduction de cémentation:



Dans la purification à chaud la solution est tout d'abord portée de 55°C à 75 °C à l'aide de deux échangeurs à vapeur. Un débitmètre permet de régulariser l'entrée de la solution dans la cuve de mise en solution des réactifs  $\text{Cu SO}_4$  et Sb.

1<sup>er</sup> cuve : Addition de sulfate de cuivre jusqu'à une teneur de 200 à 250 mg/l puis addition d'antimoine 6 à 11 mg/l (fonction de la teneur de Co).

2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cuve : ajout de poudre de zinc ; la solution passe dans les autres cuves où elle est fortement mélangée pour parfaire la réaction de cémentation avant d'être envoyée vers les filtres presses.

A la sortie de la purification à chaud, la teneur en Co doit être inférieure à 0.25 mg/l. (0.1 mg/l à 0.25 mg/l).

C'est d'ailleurs le contrôle de l'évolution du cobalt qui permet de se rendre compte du bon fonctionnement de la purification à chaud, il dicte la durée de réaction, la quantité d'antimoine et de zinc à ajouter.

Pour une teneur en cuivre (Cu) < 200 mg/l nous aurons une mauvaise élimination du cobalt. Pour une teneur en cuivre > 300 mg/l il y a redissolution du cobalt et de l'antimoine.

On notera les mêmes réactions pour le cadmium, le thallium, l'arsenic ... Il y aura notamment dégagement d'hydrogène sur le zinc puisque les impuretés qui sont présentes en abaissent la surtension.

#### c-2) Purification à froid :

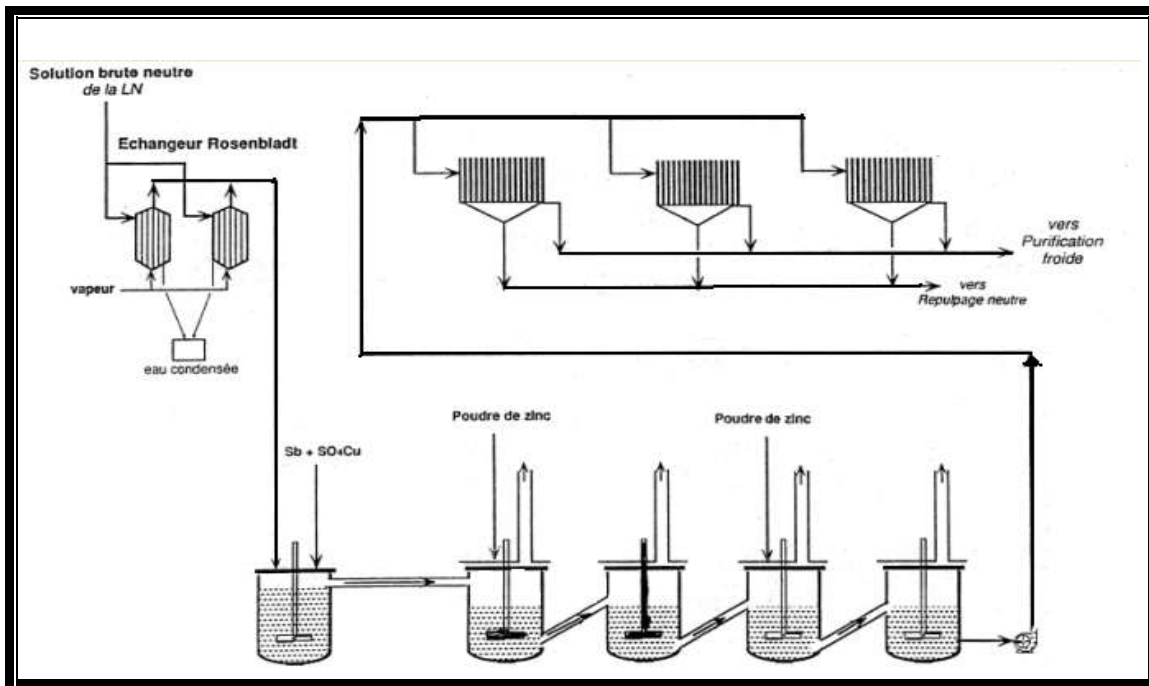
La solution à la sortie de la purification à chaud est envoyée vers l'opération de filtration dans les filtres presses, puis vers les cuves de purification à froid.

La purification à froid consiste à éliminer principalement les dernières traces de Cd et Tl afin d'obtenir un zinc de qualité SHG. L'évolution de la teneur en cadmium (2 mg/l à 0.2 mg/l) donne les indications sur le bon déroulement de cette opération.

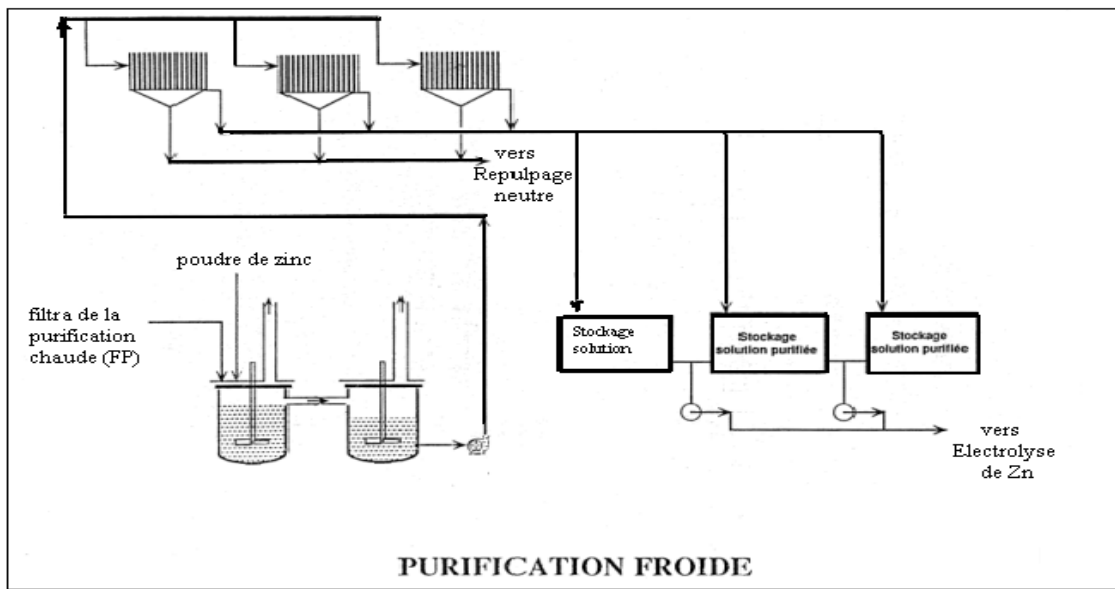
La solution est envoyée dans deux cuves en série de 2.5 m<sup>3</sup> chacun. On ajoute dans la 1<sup>er</sup> cuve la poudre de zinc ; à la sortie la solution est envoyée sous une pression dans 3 filtres presses. La solution à la sortie de la purification a la composition suivante et qui sera stockée pour décantation des sels basiques et elle sera pompée pour alimenter le circuit d'électrolyse du zinc :

Zn g/l	Ge	Cu	Cd	Co	Sb	Mn	Fe
160	<10	<100µg /l	<200µg/l	<250µg/l	<10µg /l	<2g/l	<1mg/l

Tableau II.1: Composition de la solution overflow filtrée



FigureII-8: montage simplifier de purification a chaud



FigureII-9: montage simplifier de purification a froid

### c- 3) Repulpage:

Le Repulpage est l'opération technologique qui consiste à traiter les décantations solides provenant du traitement de la solution underflow après traitement de purification. Elle a pour but de récupérer le zinc mis en excès dans le traitement de cémentation à chaud et à froid, et ensuite de récupérer le cadmium et le cuivre contenu dans les mêmes boues pour un éventuel dépôt électrolytique. Cette opération est effectuée dans un milieu neutre puis dans un milieu acide.

#### \*Repulpage neutre:

Les boues sont entraînées dans une première cuve où il y a addition de retour cellule réglé par pH mètre. Le pH réglé entre 5 et 5.1 de façon à ne solubiliser que le zinc ; la teneur en cadmium dans la solution ne doit pas dépasser 500 mg/l et le Co doit être de 5 à 15 mg/l. La solution est maintenue en agitation dans deux cuves de 25 m<sup>3</sup> chacune avant d'être envoyée dans un décanteur. L'addition de flocculant a pour but d'accélérer la décantation. L'overflow riche en zinc, 140 à 155 g/l sera recyclé en début de lixiviation, l'underflow passera dans un filtre rotatif pour séparer la solution riche en zinc des boues riches en cadmium et en cuivre. Le filtrat revient au repulpage et les boues riches en cadmium et en cuivre sont traitées de nouveau en milieu acide.

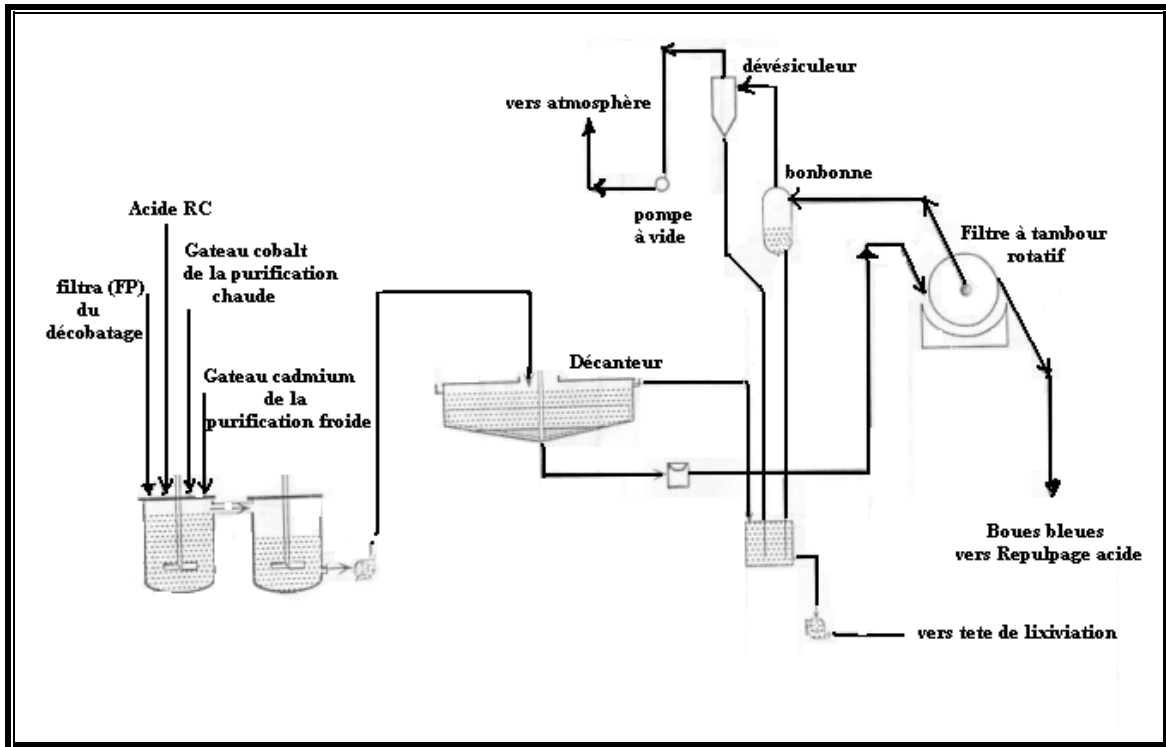
#### \*Repulpage acide:

le but du Repulpage acide est de récupérer principalement le cadmium ou le cuivre en traitant les boues du Repulpage neutre qui renferment également d'autres impuretés tel que ,Thallium , Nickel ,Cobalt ...

Les boues sont envoyées dans trois cuves par addition de retour cellule où 40 % de cobalt revient en solution et 30 à 45 mg/l de Cu. La solution est portée jusqu'à 60 °C par injection de vapeur dans le but de faciliter la mise en solution du cadmium ou du cuivre. Après réaction la solution est envoyée aux filtres presses où les boues sont lavées directement sur un filtre presse par injection de H<sub>2</sub>O vapeur.

La solution riche en cadmium ou en cuivre sera stockée après cémentation puis subira l'opération de Décobaltage qui consiste à éliminer le cobalt de cette solution qui sera de nouveau recyclée au Repulpage neutre.

Après récupération humide des éléments cuivre et cadmium pour une éventuelle opération de dépôt électrolytique, le résidu solide sera stocké dans une décharge.



FigureII-10: montage simplifier repulpage neutre

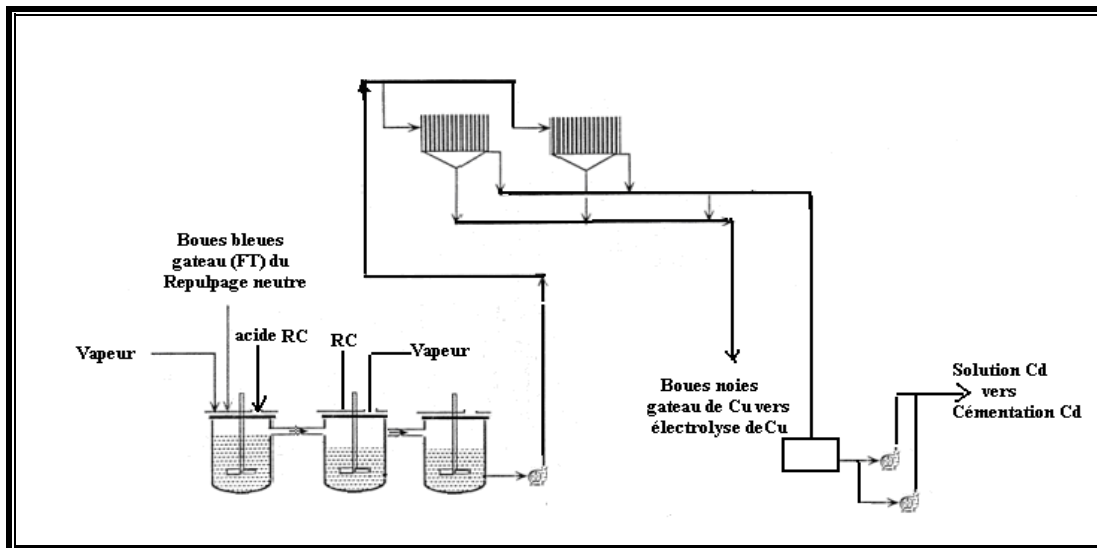


Figure II-11: montage simplifier de repulpage acide.

### D- Electrolyse :

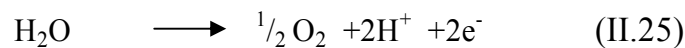
La solution  $ZnSO_4$  produite par lixiviation de  $ZnO$  et après purification est conduite par pompage dans des cellules électrolytiques qui sera traitée par électrolyse pour la production du zinc cathodique. Un courant électrique continu traverse la solution et entraîne un dépôt de zinc sur les deux faces de la cathode en aluminium et il en résulte un dégagement d'hydrogène à l'anode en plomb argentifère.

L'électrolyse transforme le zinc en solution sous forme sulfate ( $ZnSO_4$ ) à la forme métallique par déposition en appliquant un potentiel entre anode-cathode immergée dans des cellules contenant une solution acide. Les ions de zinc se déposent à la cathode, pour réduits en zinc, tandis que les ions  $OH^-$  sont neutralisés à l'anode, avec dégagement d'oxygène, selon les réactions :

Réaction a la cathode :

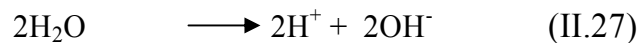
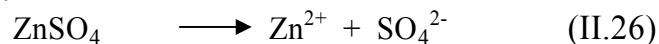


Réaction a l'anode:

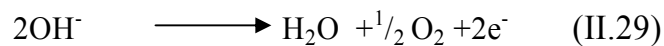
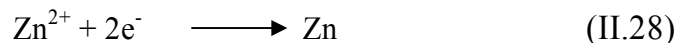


Réaction de base:

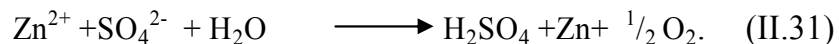
► Corps dissociés:



► Ions réagissants:



► Réaction générale:



Après épuisement, la solution d'électrolyte est régénérée à la lixiviation ou elle est réutilisée pour la mise en solution d'entrées fraîches de minerais grillés.

L'électrolyse dure 48 heures et les plaques de zinc sont enlevées manuellement. Cette opération de pelage des cathodes est appelée « stripping ».

Le zinc issu de l'électrolyse affiche une pureté supérieure à 99.995% de grade S.H.G (Special High grade).

Description de l'installation

L'installation est composée de deux halles de  $1.3 \text{ m}^2$ , dans lesquelles passe un courant de 16000A. Chaque halle comporte neuf rangées de 24 cellules, chacune avec 40 cathodes et 41 anodes, la durée de dépôt est de 48 heures pour chaque cellule. La surface d'une cathode est de  $1.3 \text{ m}^2$  pour deux faces, qui donne une surface cathodique par cellule de  $52 \text{ m}^2$ , en déduit ainsi la densité de courant de  $310 \text{ A/m}^2$ .

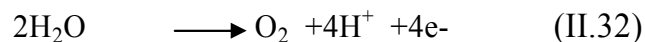
La solution provenant de la purification arrive dans une cuve de roulement primaire, puis elle passe à travers trois aéro-réfrigérants, d'où elle sort à une température de  $32$  à  $36^\circ\text{C}$ , pour alimenter les cellules d'électrolyse par l'intermédiaire des collecteurs.

La solution quittant l'électrolyse après le dépôt de zinc est appelée retour cellules.

Additifs:

Des additifs sont ajoutés afin d'améliorer le rendement d'électrolyse, et pour des raisons de sécurité:

- ✓ Jus de réglisse: son rôle est d'influencer, le dépôt de zinc et former une mousse au-dessous des cellules qui retient les vapeurs acides. (2 à 3 mg/l).
- ✓ Gélatine: c'est un agent tensioactif qui joue le même rôle que le jus de réglisse.
- ✓ Carbonate de strontium: c'est un agent qui entraîne la précipitation du plomb, il est additionné seulement si la teneur en plomb du métal cathodique est trop élevée.
- ✓ Rendement du dépôt de zinc il est lié à la quantité d'hydrogène qui se dégage, les métaux qui présentent une forte surtension d'hydrogène n'influencent pas le rendement. Par contre les métaux qui présentent une faible surtension d'hydrogène, comme le Ge, Cu, Fe et le Co favorisent la formation de  $\text{H}_2$  au détriment du dépôt du zinc. Le rendement faradique du dépôt de zinc, dépend de l'élimination des impuretés lors de la purification. La perte d'énergie cathodique est de 10%, cela résulte de la compétition entre le dépôt du zinc et le dégagement de l'hydrogène. Les facteurs à prendre en compte sont très nombreuses et interagissent, aussi on peut citer:
  - Acidité et concentration en zinc dans l'électrolyse, c'est pour éviter une baisse importante du rendement faradique que l'on n'épuise pas l'électrolyse, laissant quelques dizaines de grammes par litres de zinc.
  - Temps du dépôt : le rendement de courant est faible dans la phase initiale d'amorce du dépôt du zinc sur l'aluminium, il s'améliore, en suite, passe par un maximum lorsque l'électrode est recouverte de zinc.
  - Température de l'électrolyse: une température élevée favorise une adhérence insuffisante, et une structure spongieuse d'où dissolution du zinc plus importante.

Réactions anodiques :

En plus du dégagement d'oxygène, il y a également oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  avec dépôt de  $\text{MnO}_2$ , ainsi qu'un dégagement de chlore s'il est présent en solution, ce gaz est nocif, il peut se dégager dans l'atmosphère ou passer en solution et attaquer le plomb des anodes. La présence de  $\text{Mn}^{2+}$  dans la solution permet de pallier à ces deux inconvénients selon la réaction suivante:



La réaction montre bien qu'il y a formation de  $MnO_2$ , dont une partie se fixera sur les anodes, l'autre se déposera au fond des cellules, un nettoyage est nécessaire pour l'enlever.

Décapage:

Lorsque le dépôt du zinc est jugé suffisant, les électrodes subissent un décapage. Au niveau de la cathode on peut ainsi recueillir des plaques de zinc, tandis qu'au niveau de l'anode, le dioxyde de manganèse est décapé manuellement par grattage.

► **Rendement faradique:**

Le rendement faradique se traduit par le rapport entre la masse déposée et la masse théorique, qui dépend essentiellement du dégagement d'hydrogène qui a lieu à la cathode, ce dégagement d'hydrogène notamment de la teneur en zinc de l'électrolyse, de l'acidité et de la présence d'impuretés.



FigureII-12: atelier d'électrolyse d'ALZINC.



### E- Refonte :

La refonte du zinc constitue l'étape finale de la chaîne de production du zinc métallique qui sera stocké sous forme de lingots.

Les plaques de zinc sont refondues dans des fours électriques à induction à la température de 500°C. Il est coulé soit directement sous forme de lingots de zinc S.H.G., soit sous forme d'alliage associé à des métaux d'addition zinc allié. Le zinc S.H.G. est principalement utilisé dans la protection de l'acier contre la corrosion par diverses techniques. Galvanisation, électro-zingage, métallisation ou peintures riches en zinc. Il est aussi destiné pour la fabrication d'alliages de zinc. Les lingots d'environ 25 kg sont empilés par 40 formant une pile d'une tonne et expédiés à la clientèle Algérienne ou étrangère. Il est également coulé en blocs de 1 et 2 t.



FigureII-13: Atelier de refonte et stockage du zinc en lingot d'ALZINC

Il est constitué des ateliers suivants:

- Atelier refonte zinc.
- Atelier alliage du zinc ; [Zamak3(Zn,Al,MG) et Zamak5 (Zn,Mg,Cu,Al)].
- Atelier poudre de zinc.
- Atelier broyage des crasses.



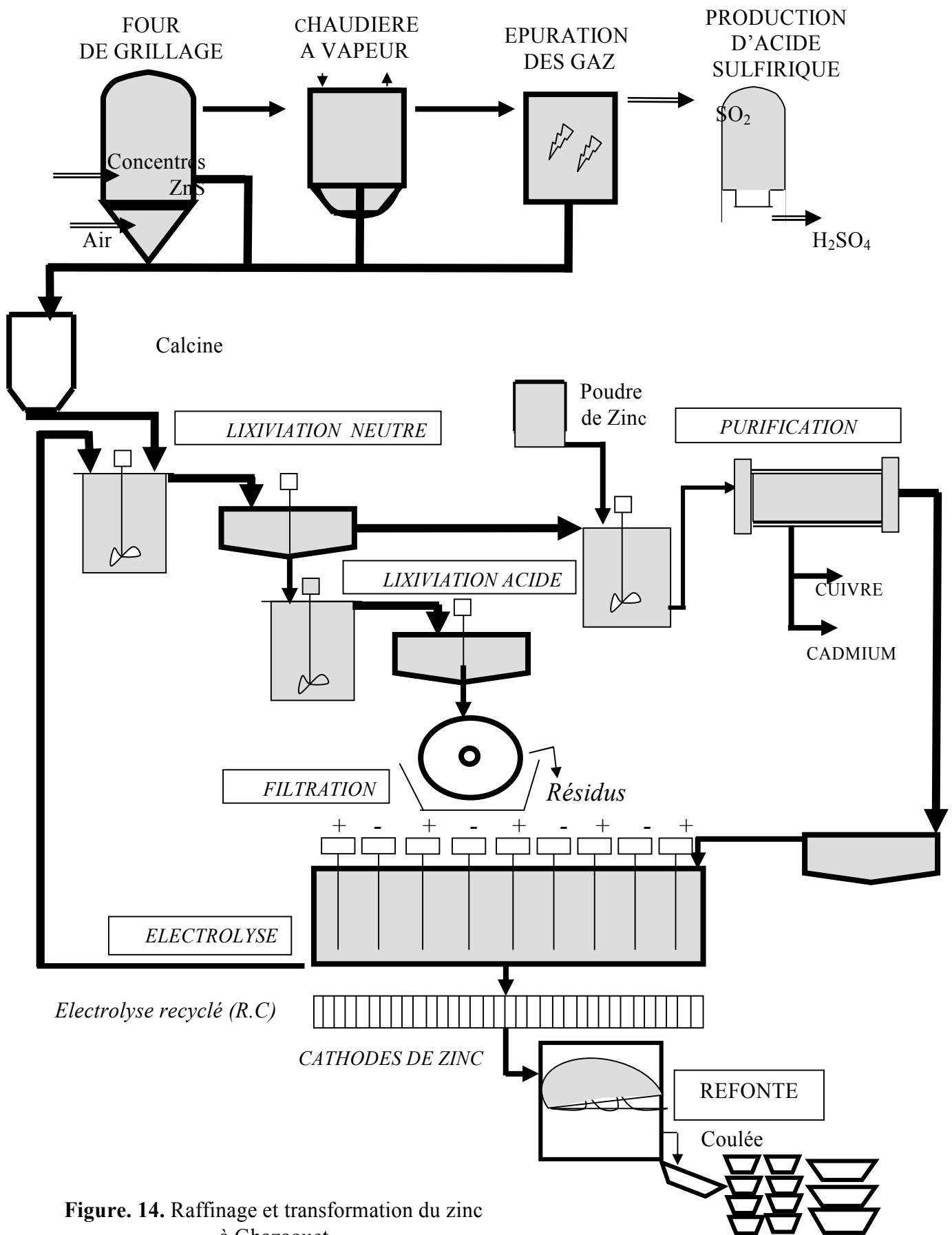


Figure. 14. Raffinage et transformation du zinc à Ghazaouet

## **Chapitre III**

### ***Procédés d'extraction Humides du zinc dans les résidus lixiviation***

### III- Procédés de Traitement des résidus lixiviation

#### III-1 Procédés thermiques :

Historiquement, on s'est d'abord tourné vers des procédés thermiques encore pratiqués sur le tiers environ des installations. Il peut s'agir d'un simple recyclage sur une usine à plomb ou bien d'un traitement spécifique par réduction entraînant une distillation du plomb et du zinc. Les vapeurs, brûlant à la sortie du four, donnent des oxydes faciles à reprendre en milieu sulfurique. On peut citer dans cette voie deux techniques <sup>[3]</sup>:

a) Four Waelz : Le résidu séché est mélangé avec du poussier de coke dans un four tournant fonctionnant en continu, dans lequel gaz et matières solides circulent à contre-courant. Le fer ainsi que le cuivre et l'argent se retrouvent dans une scorie. Le zinc est récupéré dans les gaz sous forme d'un oxyde impur qui sera traité comme une calcine.

a) Cubilot : le résidu est aggloméré avec du brai, mélangé à du coke et à des additifs, calcaire et silice, destinés à former un laitier fusible avec une partie du fer. L'autre partie forme, avec le soufre de la charge, un sulfure, la matte, séparée du laitier après coulée par différence de densité, et qui concentre le cuivre et l'argent.

#### III-2 Procédés humides :

Le zinc a été récupéré des concentrés de sulfure par les itinéraires hydrometallurgical pendant presque un siècle. La disposition du fer était une difficulté importante pour l'industrie pendant beaucoup de décennies et était directement responsable de bas rétablissements globaux de zinc. L'introduction du processus de jarosite au milieu des années 60 a permis la précipitation du fer sous une forme facilement filtrable, augmentant de ce fait le rétablissement global de zinc. Plus tard, deux processus additionnels de précipitation de fer ont trouvé l'application commerciale dans l'industrie de zinc le processus de goethite, le processus d'hématite

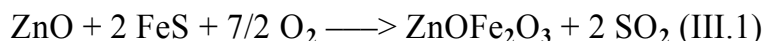
Le fer dissous à la lixiviation acide ne peut être éliminé par simple neutralisation car l'hydroxyde formé a des caractéristiques de filtration médiocres. Les procédés actuellement utilisés pour précipiter le fer sous une forme filtrable sont les suivants:

Durant le processus de grillage de concentrés de zinc, le fer se combine au reste des métaux existant pour donner des composés dits «ferrites» qui répondent en général à la formule  $Me O Fe_2O_3$  dans laquelle **Me** représente n'importe lesquels des métaux qui accompagnent le fer dans les concentrés.

Ces ferrites sont insolubles dans la solution aqueuse d'acide Sulfurique utilisée dans la lixiviation.

Plus la concentration en fer du minerai est grande, plus la quantité des métaux qui deviennent insolubles durant le grillage est grande.

Donc lorsque le concentré est riche en fer, ce qui est souvent le cas, il se forme des ferrites, oxydes mixtes de zinc et de fer, selon la réaction:



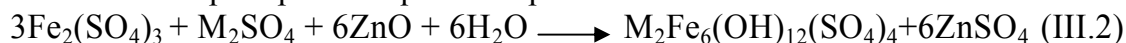
Ces ferrites sont insolubles dans l'acide sulfurique dilué utilisé lors des opérations hydrométallurgiques et leur présence a longtemps été un obstacle à ces opérations.

Dans les résidus minéral, le zinc est sous quatre formes.

- **ZnS** insoluble.
- **Zn (ZnO)** soluble dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , insoluble dans l'eau. Cette perte est due à un lessivage acide imparfait ou à une défection des hydrocyclones (passage de grosses particules difficilement attaquables).
- **Zn (ZnSO<sub>4</sub>)** soluble dans l'eau, perte due à un manque de lavage aux filtres-rotatifs.
- **ZnO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Ferrites de zinc insolubles dans les conditions normales de marche.

#### **a- Procédé jarosite:**

C'est celui qui est adopté le plus souvent. Les jarosites regroupent une famille de composés cristallins dont la composition générale est:  $\text{M}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$  ou M est un ion alcalin  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . la forte concentration en  $\text{SO}_4^{2-}$  de la solution favorise cette précipitation qui, améliorée par une température élevée, est d'autant plus complète que l'on passe de Na à K et  $\text{NH}_4$ . Il faudra plus limiter l'acidité par une addition de calcine au cours de la précipitation qui correspond à la réaction:



Cette précipitation entraîne une diminution de la teneur en sulfate, qu'il faudra compenser par un apport d'acide sulfurique. La pulpe est décantée et le clair est renvoyé à la mise en solution neutre. La phase solide est recyclée à l'étape acide d'où elle sera séparée et, avant d'être stockée ce décharge, lavée avec une eau chaude pour récupérer au maximum le zinc. A ce propos, il est bien évident que les ferrites de la calcine utilisée dans cette portion du circuit ne seront pas dissoutes, d'où une perte en zinc inévitable de l'ordre du pour-cent. Les éléments du type Al, Ge, In, As précipitent à l'étape la plus neutre et ne se remettent que très partiellement en solution à l'étape acide, d'où leur purge <sup>[22]</sup>.

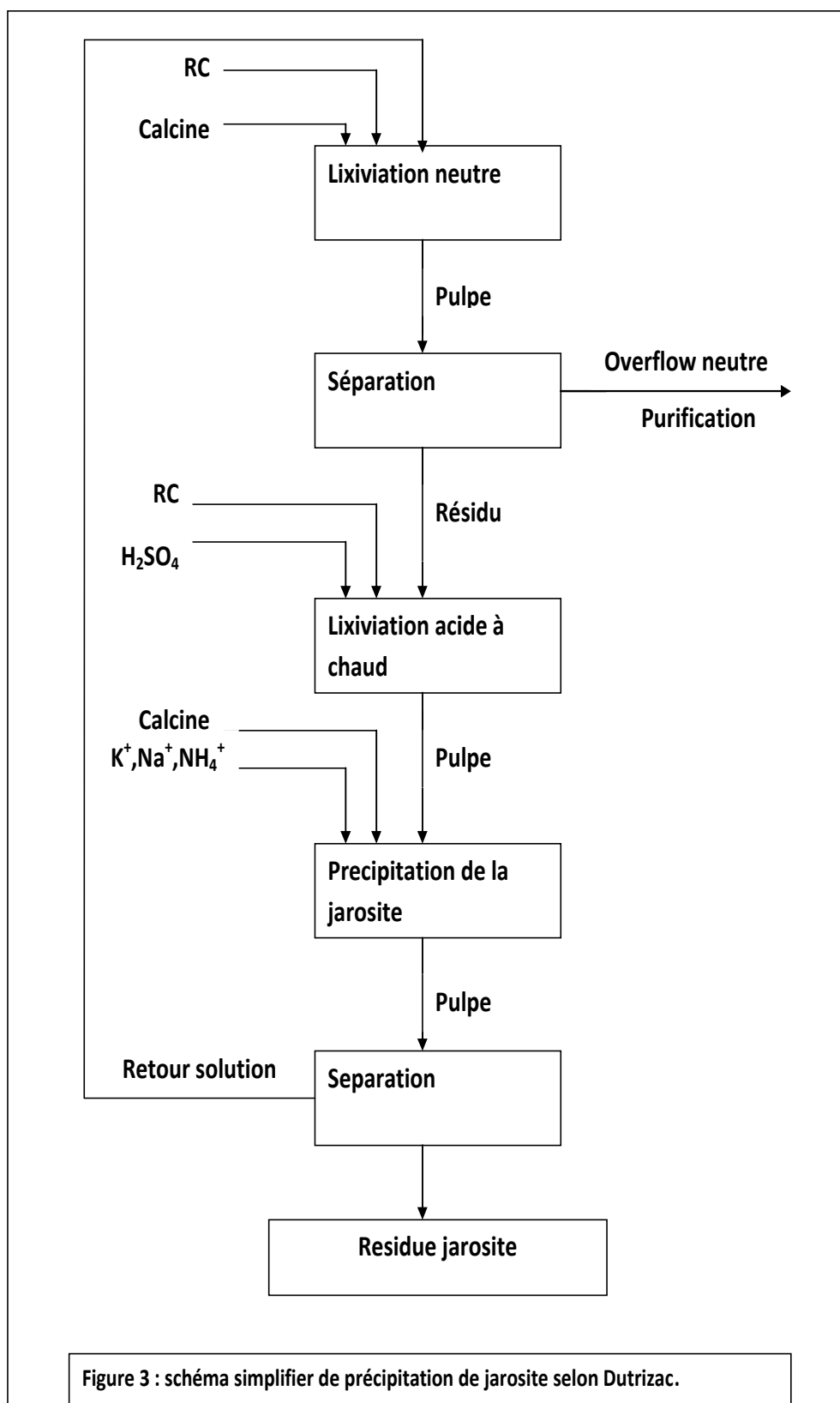


Figure III.1 : Schéma simplifié de réalisation de jarosite



Figure III.2: photo de jarosite

### \* Procédé jarofix :

Les résidus de jarosite sont ensuite soumis à un processus de stabilisation et solidification à l'aide de chaux et de ciment Portland. Le mélange est déversé dans un camion à benne pour être transporté jusqu'à un site d'accumulation, situé environ 1 km plus loin. Le Jarofix sèche et se transforme en résidu solide, chimiquement et physiquement stable. Le site d'accumulation Jarofix a une durée de vie de plus de 50 ans <sup>[20]</sup>.

N.B

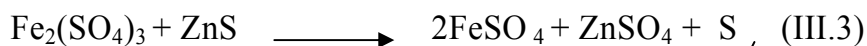
Le procédé Jarofix traite environ 160 000 tonnes par année de résidus de jarosite. Suivant ce procédé de classe mondiale mis en service à la fin de 1998, le matériel épaissi du processus de lixiviation est pompé dans trois filtres à courroie pour l'égouttage et le lavage.

### b-Procédé goethite:

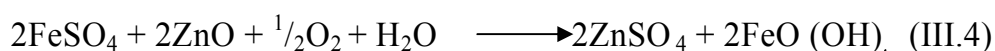
Dans ce cas, on évite la perte de sulfate en précipitant le fer sous forme FeO(OH). La plage de température est de 80 à 90°C; il faut également neutraliser l'acidité par un apport de calcine, et maintenir le pH, mesuré à 70°C au-dessus de 2.8 à 3.0. Comme la solution contenant le fer est sortie des attaques à une acidité de 40 g/L, elle est préalablement neutralisée à la calcine, le résidu solide étant, après séparation, recyclé aux attaques. Compte tenu de la faible acidité lors de la précipitation de la goethite, et afin d'éviter les pertes de zinc par excès de calcine, certaines installations ont été équipées de moyens assez sophistiqués pour le contrôle du pH. De plus, pour être dans le domaine de stabilité de la goethite, il faut que lors de la précipitation la concentration en Fe<sup>3+</sup> soit faible, d'où deux méthodes:

a) Apport de la solution contenant Fe<sup>3+</sup> en continu à la vitesse où ce fer est précipité : c'est le procédé Electrolytic Zinc company of Australia Ltd.

b) Dans une étape préalable, on réduit le fer ferrique par de la blende: c'est le procédé Vieille Montagne.



En choisissant les conditions et une blende de réactivité adéquate, cette réaction se déroule à 90°C avec un bon rendement. Le résidu solide est recyclé au grillage. Ensuite, on réoxyde le fer ferreux à l'air ou, mieux, à l'oxygène dans les cuves mêmes ou se fait la précipitation:

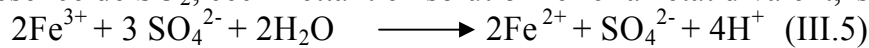


Les agitateurs sont des turbines, pour assurer une bonne émulsion de l'oxygène. Des éléments en solution tels que le cuivre favorisent l'oxydation. Notons que la réduction préalable de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  permet de réduire de 1/3 la quantité de calcine nécessaire, donc de diminuer d'autant les pertes en zinc sous forme de composés insolubles dans ces conditions

En fin de précipitation, la solution ne contient plus qu'environ 1 g/L de fer. Elle a été en grande partie débarrassée des ions fluorures qui se fixent sur la goethite. La pulpe est décantée, le clair est renvoyé à la mise en solution neutre. La phase solide est filtrée, lavée et stockée [23].

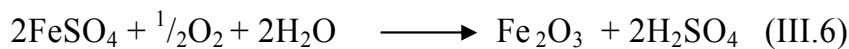
### **c- Procédé hématite:**

Ce procédé a été mis en œuvre pour la première fois au Japon en 1972. La lixiviation neutre est particulière à ce procédé car elle se fait en milieu réducteur en présence de  $\text{SO}_2$ , ceci mettant en solution le fer à l'état divalent, selon la réaction [23]:



Le  $\text{Cu}^{++}$  est précipité par  $\text{H}_2\text{S}$  et la solution est neutralisée à pH 4.5 par la chaux, donnant un gypse commercialisable.

Le fer est ensuite précipité à 200°C sous 18 atmosphères d'oxygène, selon la réaction :



### **III- 3 Choix du procédé de traitement des résidus lixiviation**

Dans les deux cas des procédés thermiques, le prix de revient de ces procédés thermiques ont progressivement augmenté (coût de coke en particulier) d'où à nouveau l'intérêt de la voie hydrometallurgique dans laquelle la récupération du zinc passe par la dissolution concomitante du fer. L'élimination ultérieure de cet élément, dans des conditions favorables, a été la principale difficulté à résoudre, c'est pourquoi les différentes variantes portent le nom du composé de fer formé. De plus, elle impose l'utilisation de matériaux adaptés cuves caoutchoutées, briquetées ; agitateurs, pompes, échangeurs en aciers inoxydables, résistants à la forte acidité du milieu.

Pour la voie hydrometallurgique la lixiviation constitue une étape importante dans l'élaboration de zinc mais elle n'est pas complète car les boues issues de la lixiviation acide renferment environ 21% de zinc et d'autres éléments. La présence de fer dans le minerai entraîne que les résidus peuvent contenir du zinc sous formes insolubles dans la solution aqueuse d'acide sulfurique utilisée lors des opérations hydrometallurgiques et leur présence a longtemps été un obstacle à ces opérations qui se forment lorsque le concentré minerai est riche en fer, ce qui est souvent le cas. Il est nécessaire de récupérer ce zinc avec l'un des procédés technologiques : jarosite, goethite ou hématite

Le procédé Jarosite présente un avantage économique à l'investissement et demande moins de main-d'œuvre. Le complexe du fer facilement éliminé par filtration se forme rapidement. Le procédé goethite présente les avantages suivants:

- ✚ Plus faible consommation d'acide sulfurique,
- ✚ Pas d'addition de sels alcalins,
- ✚ Concentration plus élevée en fer des résidus (tonnage final plus faible à mettre au crassier).

Le procédé Jarosite a été adopté pour l'usine électrolytique de la Cie Royale Asturienne à Auby. Le procédé goethite de Sté de la Vieille Montagne, déjà adopté dans son usine de Balen, remplacera en 1978 à Viviez le traitement des résidus d'électrolyse au cubilot.

Le procédé Jarosite peut être choisi comme procédé complémentaire à la double lixiviation pour le traitement des résidus solides, en raison de la simplicité du procédé et de l'investissement réduit.

Le graphe de l'union minière "Engineering" obtenu par ANACONDA, montre que le rendement zinc est fonction de la teneur en fer de la blende et évolue selon le procédé utilisé, en tenant compte que l'usine ANACONDA utilise le même procédé lixiviation qu'ALZINC <sup>[15]</sup>

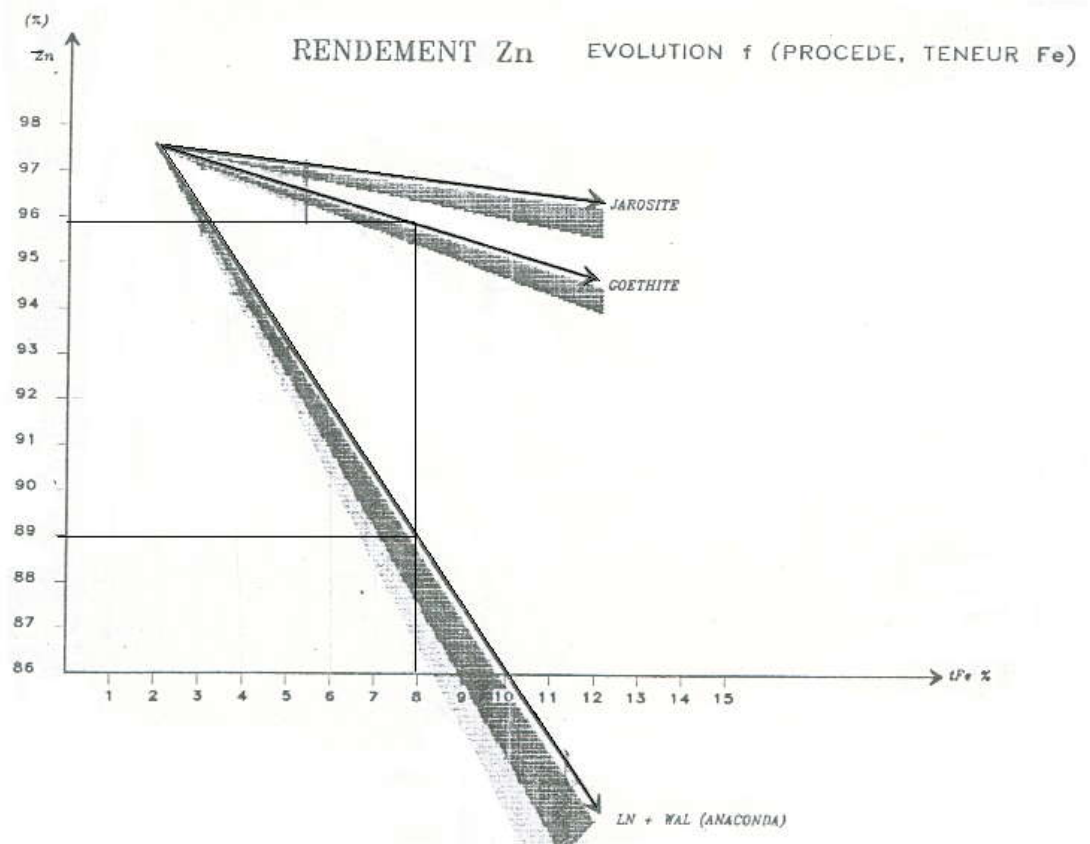


Figure III.3 : Rendement Zn en fonction de la teneur en fer dans la blende et le procédé utilisé.



## **Chapitre IV**

*Discussion sur les aspects techniques,  
économiques et  
Environnementaux du procédé ALZINC.*

## **Discussion sur les aspects techniques, économiques et Environnementaux du procédé ALZINC.**

### **IV-1 Aspects techniques de la production du zinc :**

#### ✓ **Qualité du zinc produit :**

ALZINC produit du Zinc métal d'une haute pureté, ce qui lui a permis de l'enregistrer au marché des métaux de Londres sous le label « SNS SHG ». Les deux tiers du zinc placés sur le marché mondial doivent titrés au moins 99,995% de Zn. La qualité est devenue la référence concurrentielle et l'élément catalyseur principal du progrès et du développement dans les différents domaines de l'activité de la société. A cet effet, un laboratoire effectue des analyses sur tout les sous produits au cours de process, de la matière première jusqu'au produit fini afin de garantir une qualité conforme aux normes.

Dans le but d'atteindre les objectifs de qualité, la société a doté le laboratoire d'un matériel de haute technologie et a sensibilisé le personnel de l'importance de la qualité dans la pérennité de l'entreprise.

#### ✓ **Réhabilitation des installations :**

La réhabilitation d'une partie des installations a permis un fonctionnement normatif du complexe et un rejet de gaz à l'atmosphère conformément aux normes internationales.

#### ✓ **Problème de l'alimentation en eau industrielle et pour le refroidissement :**

L'acquisition d'une station de dessalement d'eau de mer en 1994, a permis une autonomie dans la marche des installations par la maîtrise des émanations de gaz d'un coté, et le désistement pour le compte de la population et de l'agriculture d'une grande quantité d'eau de l'autre.

#### ✓ **Problème des rejets solides :**

Afin d'éviter toute contamination de la nappe friatique et du littorale par des métaux lourds, la gestion des déchets spéciaux s'est concrétisée par la réalisation du premier bassin de stockage des rejets solides conformément aux normes en vigueur entré en exploitation en juillet 2001.

Un deuxième centre d'enfouissement est en cour de réalisation pour délocaliser les 400000 tonnes de ferrites de zinc stockées sur la falaise qui surplombe le complexe.

### IV-2 Aspects économiques de la production du zinc :

La pérennité dans la production de zinc consiste en l'extraction maximale de zinc, vu que le paiement de la blende prend en compte la teneur du zinc contenu.

A cet effet la société déploie des efforts considérables pour récupérer le maximum de zinc par une mise en solution plus fiable, et la réflexion sur la récupération du zinc dans les résidus solides par des investissements à court terme.

Elle a pour objet conformément à ses statuts, la production et la commercialisation du zinc et de ses alliages (Zamak), de l'acide sulfurique et du cuivre cathodique. Son capital social est de **855 000 000,00 DA**. Divisé en 8 550 actions de 100 000,00 D.A. chacune, détenu entièrement par la société mère METANOF.

Tableau IV-1 Evolution de la production et chiffre d'affaires représenté dans le tableau suivant <sup>[16]</sup> :

Production (U : Tonne)	2004	2005	2006	2007
Zinc et alliages	36848	36700	32854	27249
Acide sulfurique	61206	59981	59514	49936
Cuivre cathodique	39	22	<b>63</b>	34
Chiffre d'affaires MDA)	3193	4315	<b>8485</b>	7083

L'effectif total de l'entreprise s'élève à 489 agents. L'unique producteur de zinc électrolytique dans le monde arabe. La société importe 80.000 T de concentré de zinc ZnS via le port de Ghazaouet.

Tableau IV-2: La vente de produit fini en zinc ce résume au tableau suivant <sup>[16]</sup> :

Ventes	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>
Marché National U/MDA	1103	1231	1325	1339
Exportations U/MDA	1212	1751	1745	2773
<b>TOTAL</b> U/MDA	2315	2982	3070	4112

### IV-3 Aspects environnementaux de la production du zinc :

L'entreprise, dans un souci de mise à niveau de son processus industriel visant à réduire son impact sur l'environnement, a entrepris les actions suivantes :

- La protection du littoral était la priorité d'ALZINC, par la mise en exploitation de l'atelier de neutralisation des effluents acides, et ça depuis 1989.
- La réhabilitation d'une partie des installations a permis un fonctionnement normatif du complexe et un rejet de gaz à l'atmosphère conformément aux normes internationales.

La mise en place du système de management environnemental (ISO 14001) a permis une identification des aspects environnementaux les plus significatifs et l'élaboration d'un programme environnemental ciblant l'amélioration continue. <sup>[21]</sup>

Ces efforts sont traduits par la certification ISO du système en Mai 2006,

Opérations de rénovation en projet :

- Elimination des barrières environnementales
  - ❖ Traitement des boues journalières et stockées
  - ❖ Augmentation de la capacité de production 55.000t/année de zinc
- Augmentation de la récupération de zinc
  - ❖ 96% du zinc contenu dans le concentrée (le zinc contenu dans les boues stockées est libre) Projet Jarosite
- Optimisation de la consommation de poudre du zinc. <sup>[10]</sup>
  - ❖ 5% de la production de cathodes
- Réduction de consommation spécifique de l'énergie 3.200Kwh/t de zinc cathode à l'électrolyse.
- Réalisation d'une double catalyse permettant de réduire les émissions de SO<sub>2</sub> à quelques PPM. Opération prévue pour 2011. (programme de management environnemental).

N.B: Considérant le niveau de prix qu'a connu le zinc au début de l'année 2006.

- ✚ Considérant le taux d'extraction actuel à ALZINC, qui est environ 86%.
- ✚ Considérant l'évolution des procédés d'extraction de zinc dans les usines similaires qui atteint 96%
- ✚ Vu que les charges d'exploitation restent égales pour tous les producteurs de zinc.
- ✚ Vu que le prix du zinc est déterminé par le marché mondial des métaux de Londres.

#### \*Conclusion :

Confronté aux exigences de respect de l'environnement, toujours croissantes, ALZINC a entamé les travaux d'investissements à compter de 1990 et continu de les poursuivre jusqu'à la mise à niveau complète de l'entreprise.

# **Chapitre V**

## ***Extraction de Zinc Matériel et Méthodes***

## **Introduction:**

Le résidu solide peut contenir, si le minerai de départ est riche en fer, une part importante du zinc initialement présent dans le minerai. Il est nécessaire de récupérer ce zinc pour l'amélioration du rendement et de la rentabilité de l'usine. Cependant notre étude dans ce mémoire consiste à étudier les paramètres qui influent sur l'extraction de zinc dans les résidus solides et les méthodes d'extraction.

La méthodologie que nous avons employée consiste à prélever des échantillons des résidus solides au niveau des rejets de l'installation de lixiviation et d'effectuer des essais de laboratoire en procédant par une double méthode d'extraction:

- Extraction acide en utilisant comme solution d'attaque, la solution d'acide sulfurique provenant du retour des cellules d'électrolyse. Nous effectuerons des essais à température et pH différents en modifiant la cinétique de la réaction par variation du temps.
- Extraction suivie d'une jarosite en essayant de l'appliquer sur la solution de décharge acide (avant la décantation) afin de récupérer le maximum de Zinc en solution en utilisant des sels alcalins comme des agents précipitant de Fer tel que :  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  et  $(NH_4)_2SO_4$  tenant compte des conditions physico – chimiques des réactions.

Nous présenterons les méthodes d'analyse que nous avons employées dans cette étude et une description du matériel utilisé. Nous terminerons ce chapitre par une conclusion.

### **V.1 Matériels et méthodes:**

Les échantillons à traiter et à analyser (résidu lixiviation "bous filtres rotatif", solution de décharge acide) ont été prélevés soigneusement des sites précieux de l'installation de lixiviation et ont fait l'objet de microanalyse au laboratoire centrale de l'usine ALZINC en utilisant les méthodes gravéométriques, volumétriques et par absorption atomique pour déterminer, les caractéristiques chimiques des éléments extraits.

#### **V-1.1 Mode de prélèvement :**

Le prélèvement des échantillons a été effectué soigneusement afin d'éviter toute erreur pouvant provenir de la contamination ou de la pollution par des produits étrangers. Les échantillons prélevés sont représentatifs de la masse des résidus solides après la double lixiviation.

### V-1.2 Echantillonnage:

La prise d'échantillon est variable d'une part suivant l'importance du lot de matières à échantillonner et d'autre part suivant son homogénéité. La préparation de l'échantillon prélevé va subir toute une série d'opérations pour obtenir un échantillon représentatif où s'effectueront tous les essais de laboratoire. L'échantillon prélevé a subi l'opération de tamisage sur tamis vibreur avec un calibrage granulométrique de 4mm après broyage de manière à rendre la matière la plus fine possible pour les essais de laboratoire. La méthode de prélèvement par quartation a été utilisée pour la prise d'essai.

Un premier essai a été effectué sur l'échantillon prélevé et qui consiste à déterminer la teneur en humidité du résidu par la méthode de mesure directe par perte de poids. Les prises d'essai ont été pesées après séchage dans l'étuve pendant 24h réglée à une température de 105 °C. La différence de poids avant et après évaporation constitue la masse d'eau contenue dans le résidu exprimée en %. Un dessiccateur a été utilisé pour mettre les échantillons à leur sortie de l'étude avant pesée pour éviter toute absorption de l'humidité de l'air par effet de chaleur. Cette méthode ne donne pas un poids constant après évaporation malgré toutes ces dispositions. Les résultats ont montrés que la teneur en humidité est environ de 40 % pour l'essai effectué.

### V-1.3 Méthodes d'analyses :

Les analyses en laboratoire ont été effectuées par dosage volumétrique, gravimétrique, et par absorption atomique. Nous donnerons une description succincte de ces méthodes et des équipements utilisés.

#### V-1.3.1 Méthodes gravimétriques

##### Principe

Les méthodes gravimétriques sont basées sur des mesures directes de masse effectuées à l'aide de la balance analytique de précision. Elles se classent en deux groupes principaux :

- Des méthodes par précipitation : l'analyte est converti en un précipité très peu soluble qui ensuite filtré, lavé de ses impuretés et transformé en un produit de composition connue par un traitement thermique approprié. Ce produit est ensuite pesé.

- Des méthodes par volatilisation: l'analyte ou ses produits de décomposition sont volatilisés à une température appropriée. Le produit volatil est recueilli puis pesé ou encore pesé la masse de l'échantillon.

### Appareillage

Pour les analyses gravimétriques on a utilisé une balance analytique avec une précision de  $10^{-4}$ , cet appareil a été soigneusement étalonné et nettoyé avant chaque mesure.



Figure V.1: Photo de La balance de mesure de poids

#### V-1.3.2 Méthodes volumétriques:

##### Principe :

Cette méthode d'analyse est basée sur, la mesure exacte du volume de la solution du réactif, de la concentration et la préparation d'une solution titrée. L'analyse volumétrique à un grand intérêt pratique, elle possède un grand avantage en ce qui concerne la rapidité de l'exécution.

La concentration d'une solution aqueuse contenant un acide ou une base est déterminée par le dosage volumétrique. Pour y parvenir, on réalise une réaction acido-basique, que l'on choisit généralement rapide et la plus totale possible. A l'équilibre, les réactifs acides et basiques sont mélangés dans des proportions stœchiométriques déterminées par l'équation de la réaction utilisée.

Si  $C_a$  et  $C_b$  sont respectivement les concentrations des solutions d'acide et de base réagissant et  $V_a$  et  $V_b$  les volumes de monoacide et de base mélangés à l'équivalence, on a la relation :

$$C_a V_a = C_b V_b \quad (V.1)$$

Cette relation traduit l'équivalence acido-basique. Pour déterminer expérimentalement la fin du dosage, nous utilisons :

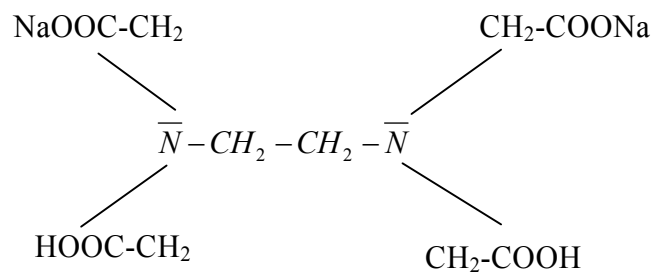
- Soit des graphes  $\text{pH} = f(\text{Réactifs})$  à l'aide d'un pH-mètre.
- Soit le virage d'indicateurs colorés judicieusement et précisément choisis dont la variation du pH à l'équivalence soit brusque.



Dosage par la méthode complexométrique :

La méthode complexométrique par (E.D. T.A) est appliquée pour le dosage du zinc dans toutes les blends crues ou grillées et en général dans toutes les matières contenant du zinc en fortes quantités <sup>[12]</sup>.

L'agent complexant utilisé est l'acide éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A), de formule suivante :



L'E.D.T.A, complexe quantitativement de nombreux métaux, en particulier  $\text{Zn}^{2+}$  selon la réaction de complexation suivante :



M = Zn

Complexe ( $M^{2+}$  - E.D.T.A)

La libération des protons  $H^+$  montre que la position de cet équilibre est en fonction du  $pH$ . Celui-ci doit être fixé par addition d'une solution tampon.

### V-1.3.3 Méthodes par absorption atomique

L'absorption atomique est basée sur le fait que les états de l'atome sont définis par les niveaux d'énergies quantifiés dans lequel il se trouve. Tout corps chimique peut absorber les radiations qu'il émet lui-même dans des conditions déterminées. Les atomes, à la température ordinaire, sont au niveau d'énergie fondamentale. Le passage à l'état excité se fait lorsque l'atome absorbe un photon de fréquence caractéristique de l'atome qui lui permet de passer à un niveau d'énergie quantifié supérieur.

Lorsqu'une solution est pulvérisée dans une flamme, l'eau s'évapore; les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme; leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'une radiation de fréquence caractéristique de l'élément mis en solution et dont l'intensité est fonction de sa concentration <sup>[18]</sup>.

L'absorption atomique consiste donc à la mesure de l'absorption des radiations photoniques spécifiques par des atomes en phase vapeur. L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer-Lambert.

#### Loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration « C » contenant dans une cuve de face parallèle sur une longueur « l » (trajet optique), on observe en fait que la fraction de la lumière absorbée est en fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu<sup>[18]</sup>.

Cette loi permet de définir deux grandeurs:

- Transmittance  $T$  : exprimée en % :  $T = I/I_0 = e^{-\varepsilon.l.c}$

- Absorbance  $A$ :  $A = \log (I /I_0) = \varepsilon .l .c$

$I_0$  : Intensité de faisceau incident.

$I$  : Intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire.

$l$  : Longueur du chemin optique.

$C$  : Concentration de la solution à analyser.

#### Appareillage

Un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme air/acétylène type *Perkin Elmer, modèle Analyst 300*, associé à un micro-ordinateur a été utilisé dans nos analyses. Il comporte les éléments suivants :

- Un générateur d'atomes constitué par un dispositif de nébulisation, brûleur et une flamme
- Un système de sélection de la longueur d'onde
- Un récepteur.



Figure V.2:Photo de l'appareil d'absorption atomique

Principe:

On utilise le système à courant alternatif comme source d'énergie. Le système optique du spectrophotomètre est à doubles faisceaux. La lampe à cathode creuse, constituée de l'élément même à mesurer (ou plusieurs éléments pour certains cas). Cette dernière est remplie d'argon d'hélium (comme gaz porteur) sous pression son rôle dans l'absorption est d'envoyer un faisceau lumineux qui est discontinuée (ou coupé) par un miroir tournant qui le divise en deux faisceaux (faisceau de référence et faisceau d'analyse). Le faisceau d'analyse passe à travers la flamme d'un brûleur qui absorbe une partie de ce faisceau avant de passer dans un monochromateur, pour être mesuré en fonction du faisceau de référence qui lui est entier. (Différence entre le faisceau de réf: Et le faisceau d'analyse).

Les atomes sont dissous de façon à ce qu'ils restent à l'état fondamental grâce au brûleur, après mélange (la solution est pulvérisée dans la flamme).

Le rôle du monochromateur est de ne laisser passer que la raie de l'élément à doser grâce à un diaphragme, aussi on règle la longueur d'onde à l'aide du monochromateur. Cette dernière est déterminée pour chaque élément (qui lui est propre à doser.)<sup>[18]</sup>

Préparation des standards (étalons):

Pour préparer les étalons, il faut d'abord préparer une solution mère de 1gr par chaque litre pour chaque élément et ensuit prélever suivant un mode opératoire (pour analyse par absorption atomique)

Préparation des prises d'essais : pour le passage a l'appareil:Préparation de la prise d'essai de résidu :**Dans un erlenmeyer de 250ml:**

- \* Introduire 1 gr de l'échantillon à analyser.
- \* Attaquer avec l'eau régale 21 ml HCl et 7 ml HNO<sub>3</sub>.
- \* Aller à sec.
- \* Reprendre avec 30 ml HCl + H<sub>2</sub>O.
- \* Bouillir.
- \* Filtrer
- \* Transvaser le filtrat dans une fiole jaugée de 200 ml après refroidissement jaugée et homogénéisée

Calcul de l'aliquote :

On doit faire le passage direct de la solution obtenu si sa donne pas de résultat on doit faire une dilution

En absorption atomique on travail dans un milieu chlorhydrique, ajout de HCl ¼ (20 % du volume de dilution)

Volume de la fiole au choix / par la dilution = x ml

Le résultat X (%) obtenue est calculé de la formule suivante :

$$X (\%) = \frac{(\text{Lecture courbex}100 \times \text{dilution})}{(\text{Prise d'essai} \times 1000)}$$

Préparation de la prise d'essai d'une solution (filtrat):

Calcul de l'aliquote : on doit faire le passage direct sinon faire une dilution

En absorption atomique on travail dans un milieu chlorhydrique, ajout de HCl  $\frac{1}{4}$  (20 % du volume de dilution)

$X$  (mg/l ou g/l) = (lecture courbe x dilution)

**V.2 Essais de laboratoire :**

Ces essais ont été effectués au laboratoire central ALZINC sur les résidus solides de lixiviation en utilisant les méthodes gravimétriques, volumétriques et spectrophotométriques par absorption atomique. Le but de cette étude est l'extraction du zinc principalement de ces résidus dont la teneur est environ de 20%. Des analyses en parallèle effectués par ALZINC ont montrées des teneurs en zinc se trouvant dans les résidus de lixiviation sous forme. Zn(tot), Zn(H<sub>2</sub>O) et Zn(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et qui sont dus à la mise en solution neutre et acide par suite de l'influence du fer se trouvant dans le concentré.

Tableau V.1 : Analyse du concentré grillé de zinc et du résidu de lixiviation d'après ALZINC  
(cinq charges de concentrés de zinc).

Périodes	Charge				Résidu			
	Zn %	Fe %	S(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) %	S(S <sup>-</sup> ) %	Zn(tot) %	Zn(H <sub>2</sub> O) %	Zn(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) %	Fe %
1	63.89	6.33	2.95	0.54	17.14	4.42	7.99	27.60
2	60.49	8.15	2.35	0.21	20.86	5.51	12.36	24.50
3	59.09	9.10	2.88	0.21	21.08	7.51	9.36	26.50
4	57.31	7.47	2.55	0.87	19.54	8.88	10.31	27.22
5	53.05	9.14	2.45	0.16	23.28	9.54	12.63	26.65

Tableau V.2 : Composition chimique de la blende d'après ALZINC.<sup>[11]</sup>

<u>Teneur en %</u>	<u>Blende Pérou</u>	<u>Blende Algérie Chabat el Hamra</u>
Zn	55.77	53.48
Cd	0.104	0.10
Ag	0.0055	0.0004
Fe	7.43	7.42
Pb	1.13	1.01
Cu	0.51	0.033
S	32.3	33.99
SiO <sub>2</sub>	1.35	0.28
Mn	0.21	0.003
Cl	0.014	0.014
F	0.0204	0.0264
Mg	0.77	0.0046
Sb	0.013	0.0046
Co	0.002	0.0017
As	0.016	0.02
Ni	0.0018	0.0015
Ca	0.58	0.75
Na	0.0066	0.0066
K	0.019	0.019
Ge	0.0002	0.0002
Cr	0.0016	0.0016
Sn	0.0012	0.056
Tl	0.0004	0.0005
In	/	0.0086
Ba	0.042	0.0040
Bi	/	0.0028

Tableau V.3 : Composition chimique de résidu lixiviation d'après ALZINC

<u>Teneur en %</u>	<u>04/2011</u>	<u>07/2011</u>
Zn	19.91	20.62
Zn(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	8.75	10.41
Zn(H <sub>2</sub> O)	4.77	4.37
Cd	0.12	0.10
Ag(g/l)	340	300
Fe	27.31	28.05
Pb	3.79	4.74
Cu	0.83	1.02
S(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	5.82	4.93
S(S <sup>2-</sup> )	0.20	0.16
SiO <sub>2</sub>	7.13	5.42
Mn	0.62	0.65
Al	/	/
Cl	0.028	0.057
F	0.0069	0.0060
Mg	0.71	0.32
Sb	/	/
Co	0.0037	0.0042
As	0.05	0.023
Ni	0.0031	0.0037
Ca	0.78	0.95
Na	0.052	0.032
K	0.20	0.12
Ge	0.0002	0.0002
Cr	0.015	0.0064
Sn	/	/
Tl	0.0020	0.0028
Ba	0.89	0.86

Ces résultats montrent que pour une charge de zinc riche en fer la mise en solution pour l'extraction du zinc par lixiviation est réduite, ce qui entraîne que les teneurs en zinc dans les résidus solides des rejets de lixiviation ont augmenté.

Ceci a motivé notre travail dans ce projet pour rechercher un meilleur procédé d'extraction du zinc lorsque la charge en concentré renferme des teneurs en fer supérieur à 4% et d'augmenter le rendement d'extraction du zinc.

On donne la composition chimique de la blende

### **V-2.1 Dosages chimiques :**

Après prise d'essai des résidus solides, nous avons effectué deux types de dosage :

- Dosage du zinc
- Dosage du fer
- Dosage acido-basique (acidité de la solution RC)

#### V-2.1.1 Dosage du zinc:

Le dosage du zinc sous forme de zinc total, zinc soluble dans l'eau, zinc soluble dans l'acide sulfurique dans le résidu a été effectué, ainsi que zinc total dans le filtrat. Les résultats sont donnés dans le tableau

a) Dosage du Zinc dans les résidus

a.1) Dosage du Zinc total dans les résidus:

#### **Mode opératoire : Dans un erlenmeyer de 600ml:**

- \* Introduire 1,25 gr de résidu à analyser.
- \* Attaquer avec 21 ml HCl et 7 ml HNO<sub>3</sub>.
- \* Aller à sec.
- \* Reprendre avec 10 ml HCl + 10ml H<sub>2</sub>O + 5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- \* Bouillir.
- \* Transvaser-le tout dans une fiole jaugée de 250 ml contenant déjà 10ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 50ml NH<sub>4</sub>Cl.
- \* Neutraliser avec NH<sub>4</sub>OH + 15 ml en excès.
- \* Refroidir puis jauger à 250 ml avec H<sub>2</sub>O froide.
- \* Filtrer
- \* Prendre 50 ml du filtrat dans un bêcher.
- \* Mettre 1 goutte de bleu de bromothymol.
- \* Neutraliser avec HCl 1/1 jusqu'à coloration jaune de la solution.
- \* Ajouter 200 ml H<sub>2</sub>O.
- \* Plus 30 ml solution tampon pH 5.5 et 4 Gouttes de xylénol n'orange.
- \* Titrer par E. D. T. A jusqu'à virage jaune de la solution.

#### **Calcul:**

$$\% \text{ Zinc} = \text{Volume titrant} \times \text{Titre}$$

a.2) Dosage du zinc soluble dans l'eau:**Mode opératoire : dans un erlen :**

- \* Introduire une prise d'essai de 10 gr de résidu à analyser.
- \* Ajouter 200 ml H<sub>2</sub>O chaude.
- \* Bouillir pendant un quat d'heure.
- \* Refroidir
- \* Transvaser-le tout dans une fiole jaugée de 250 ml.
- \* Jauger.
- \* Filtrer.
- \* Prendre du filtrat une aliquote de 50ml.
- \* 1 Goutte de bleu de bromothymol.
- \* 1 goutte de NH<sub>4</sub> OH coloration bleu de la solution. .
- \* Rendre acide avec HCl 1/1 jusqu'à coloration jaune de la solution.
- \* Verser 200 ml H<sub>2</sub>O.
- \* 30 ml solution tampon pH (5,5 - 6).
- \* 4 Gouttes de xylénol orange.
- \* Titrer par E. D. T. A
  - \* Virage du rouge au jaune.

**Calculs :**

$$\% \text{ Zn } \text{ H}_2\text{O} = \text{Volume titrant} \times \text{Titre}$$

a.3) Dosage du zinc soluble dans l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :**Mode opératoire : dans un erlen :**

- \* Introduire une prise d'essai de 2.5 gr de résidu à analyser.
- \* Ajouter 200 ml H<sub>2</sub>O.
- \* Puis 7 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/4.
- \* Chauffer à une température de 60° à 65° durant 1 heure et refroidir.
- \* Transvaser-le tout dans une fiole jaugée de 250 ml.
- \* Refroidir.
- \* Jauger.
- \* Filtrer.
- \* Du filtrat prendre une aliquote de 50 ml.
- \* Chauffer les 50 ml jusqu'à début d'ébullition.
- \* Ajouter tout en chauffant:
- \* 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- \* 50 ml NH<sub>4</sub>Cl.
- \* Neutraliser avec NH<sub>4</sub> OH + 15 ml en excès.
- \* Refroidir.
- \* Filtrer.
- \* Dans le filtrat mettre.
- \* 1 Goutte de bleu de bromothymol.
- \* Rendre acide avec HCl 1/1 jusqu'à coloration jaune de la solution.
- \* Verser 200 ml H<sub>2</sub>O.
- \* 30 ml solution tampon pH (4,5 – 5.5).



- \* 4 Gouttes de xylénol orange.
- \* Titrer par E. D. T. A
  - \* Virage de rouge au jaune.

**Calculs :**

$$\% \text{ Zn (H}_2\text{SO}_4) = \text{Volume titrant} \times \text{Titre} \times 4$$

b) Dosage du Zinc total dans les solutions:

Prélever 1 ml de la solution à l'aide d'une pipette, ajouter 200ml de H<sub>2</sub>O 30ml de la solution tampon et quelques gouttes de xylénol orange, la couleur rouge du complexe zinc-dithizone apparaît.

Titre avec EDTA jusqu'à disparition de la couleur rouge au profit de la couleur jaune verdâtre, cela traduit la formation du complexe zinc E.D.T.A qui détruira le complexe zinc-dithizone.

Calcul

$$\text{Zn} = \text{Volume titrant} \times \text{Titre}$$

✓ **Intérêt de la solution tampon:**

L'intérêt de travailler à un PH ni trop acide pour que l'E.D.T.A aie un bon pouvoir complexant, ni trop basique pour éviter les réactions parasites tel que la formation du complexe Zn (OH)<sup>2-</sup><sub>4</sub>. le tampon PH= 4 à 5 est un compromis permettant un bon titrage du Zn<sup>2+</sup>.

V.2.1. 2 Dosages du fer :a) Dosage du Fer dans le résidu:**Mode opératoire : dans un erlen :**

Attaquer 1 g d'échantillon par 7 ml HNO<sub>3</sub> et 21 ml HCl. Evaporer à sec. Reprendre par 10 ml HCl et 20 ml HClO<sub>4</sub> évaporer à fumées blanches. Laisser refroidir Ajouter 50 ml H<sub>2</sub>O et 10ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Neutraliser avec NH<sub>4</sub> OH filtrer à chaud dans un erlenmeyer de 500ml, après filtration reprendre le précipité dans le 1<sup>er</sup> erlenmeyer de 500ml, Laver 1 fois avec HCl 1/1, puis 3 fois à l'eau chaude.

Evaporer la solution jusqu'à 200 ml, ajouter goutte à goutte SnCl<sub>2</sub> jusqu'à réduction complète du fer (la solution devienne incolore) laisser refroidir puis ajouter 200ml H<sub>2</sub>O + 15ml HgCl<sub>2</sub>+10ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 20%+5ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+3 gouttes de phényle amine. Titrer avec K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

**Calcul:**

$$\text{Fer(g/l)} = \text{Volume titrant} \times \text{Titre.}$$

---

**b) Détermination de  $Fe^{++}$  en solutions :****Mode opératoire :**

Prélever 10ml avec une pipette dans une fiole de 100ml puis jaugée, transvaser dans bêcher de 50ml. Ajouter 25ml HCl + 10ml  $H_2SO_4$  à 20% + 5ml  $H_3PO_4$ . Ajouter 3 gouttes de phényle amine

Titre avec  $K_2Cr_2O_7$  jusqu'à coloration bleue violette

**Calcul**

$$Fe^{++}(\text{g/l}) = \text{Volume titrant} \times \text{Titre.}$$

**V-2.1.3 Dosage acido – basique (acidité de la solution RC):**

L'acidité de la solution RC a été déterminée par dosage acido – basique en utilisant des indicateurs colorés (méthyle orange).

**Mode opératoire :**

Prélever à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution et introduire dans un erlen  
Ajouter 200 ml de  $H_2O$  et quelques gouttes de  $H_2O_2$ , ainsi que 3 gouttes de méthyle orange

Titre avec NaOH 1.02 N goutte a goutte jusqu'a virage de couleur.

**V-3 Méthodes d'extraction du zinc des résidus lixiviation :**

Afin de pouvoir récupérer un maximum de zinc perdu dans les résidus de lixiviation par suite d'une mise en solution réduite, plusieurs types de traitement peuvent être envisagés :

- ❖ *Attaque acide* par la solution épuisée d'électrolyse (retour cellule "RC"), en trouvant les conditions optimales des paramètres d'extraction : température, pH, temps de réaction.
- ❖ *Méthode par jarosite* qui consiste au piègeage du fer sous forme de complexe insoluble facilement éliminé.

La méthodologie que nous avons employée consiste à prélever des échantillons des résidus solides au niveau des rejets de l'installation de lixiviation et d'effectuer des essais de laboratoire par les méthodes d'extraction adéquate. Ces essais ont été réalisés dans des conditions très proches du contexte industriel et de celles des réactions de lixiviation à l'exploitation. Tous les essais ont été réalisés en respectant les consignes de la sécurité en laboratoire notamment les réactions chimiques sous la hotte. Les tableaux des résultats et graphes sont donnés à la fin du chapitre.

Dans la méthode par attaque acide, nous avons choisi la solution d'acide sulfurique provenant d'électrolyse (retour cellules "RC"). L'essai consiste à attaquer une quantité du résidu par la solution d'attaque dans un bêcher, tout en étudiant les variables d'extraction, avec agitation à l'aide d'un agitateur sur plaque chauffante.

Après écoulement du temps de la réaction on effectue une filtration pour séparer la solution des boues.

Une quantité d'environ 10 kg de résidus solide de lixiviation a été prélevée et 5 litres de la solution d'acide sulfurique provenant d'électrolyse (retour cellules "RC").

Les matériels de laboratoire que nous avons utilisés sont : Plaques chauffantes, pH mètre, papier pH, Thermomètre, Balance analytique, Agitateurs rotatif et verrerie de laboratoire.

Avant d'effectuer les essais de traitements on donne une analyse complète de la composition chimique du résidu lixiviation à traiter et de la solution épuisée de l'électrolyse (retour cellules RC).

Tableau V.4 : Composition chimique du résidu lixiviation à traiter

Zn%	Zn(H <sub>2</sub> O)%	Zn(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )%	Fe%	Cd%	Cu%	Pb%	Al%	Ca%	As%	H <sub>2</sub> O%
19.30	4.41	7.42	26.74	0.09	0.78	4.5	/	0.78	0.05	40

Tableau V.5: Composition chimique de la solution d'attaque  
(Retour cellules)

Zn(g/l)	Cd(mg/l)	Cu(mg/l)	Fe(mg/l)	Pb(mg/l)	Mn(g/l)	Mg(g)	H <sup>+</sup> (g/l)
53.09	0.90	0.38	8.22	1.50	1.69	4	156

### V 3.1 Méthode d'extraction du zinc par attaque acide

L'essai consiste à attaquer une quantité du résidu (200g) par une solution RC dans un bécher, tout en faisant varier les paramètres d'extraction. (Température de la réaction, pH de la solution d'attaque, temps de la réaction.) et laisser agiter à l'aide d'un agitateur sur plaque chauffante. Après le temps fixé de la réaction on effectue une filtration pour séparer la solution des boues. En analysant ces boues et les solutions obtenues, on peut juger l'efficacité des expériences.

#### a) Paramètres d'extraction

Essai 1 : variation du pH de la solution d'attaque à température et temps constants. L'intervalle suivant de pH a été choisi en se rapprochant du contexte industriel de la lixiviation acide qui s'effectue à un pH égal à 2.5 en prenant une valeur inférieure et une valeur supérieure. L'intervalle est le suivant : 1.5, 2.5, 3.5 et avec une solution RC sans modification (190 g/l d'acidité)

Essai 2 Variation de la température à pH de la solution d'attaque et temps de la réaction constant. Cet intervalle de température 50°C, 70°C, 90°C a été choisi également en tenant compte de la lixiviation acide.

Essai 3 Variation du temps de réaction en maintenant la température et le pH de la solution d'attaque constante. On a pris le temps égal à 120 et à 180 minutes.

**b) Préparation de la solution RC**

On a préparé 3 solutions RC<sub>i</sub>

RC<sub>1</sub> : solution à pH 1.5 Prélever 20 ml de la solution à l'aide d'une pipette, Transvaser dans une fiole jaugée de 2 litres. Jauger avec de l'eau distillée.

RC<sub>2</sub> : solution à pH 2.5 Prélever 2 ml de la solution à l'aide d'une pipette, Transvaser dans une fiole jaugée de 2 litres. Jauger avec de l'eau distillée.

RC<sub>3</sub> : solution à pH 3.5 Prélever 0.2 ml de la solution à l'aide d'une pipette, Transvaser dans une fiole jaugée de 2 litres. Jauger avec de l'eau distillée.

Pour mesurer le Ph de la solution d'attaque on utilisé un pH mètre, cet appareil a été soigneusement étalonné et nettoyé avant chaque mesure.



Figure V.3 : photo de pH mètre

**c) Mode opératoire**

L'essai consiste à attaquer une quantité du résidu (200g) par 400 ml d'une solution de retour cellules à des différents pH dans un b cher de 1000 ml, et laisser agiter à l'aide d'un agitateur sur plaque chauffante. Après le temps fixé pour la réaction on effectue une filtration pour séparer la solution des boues. En analysant ces boues et les solutions obtenues, on peut juger l'efficacité des expériences. Un ajustement avec l'eau distillée a été opéré pendant la réaction pour éviter une évaporation continue.

- Prendre 400 ml de la solution d'attaque préparée introduire dans un b cher de 1000ml.
- Laisser sur plaque chauffante pendant 5 minutes puis on ajoute 200 g de résidu petit à petit tout en agitant
- Contrôler la température, en essayant de la stabilisée, ainsi que le degré d'agitation.
- Après l'heure fixée (120 ou 180 minutes) pour la réaction on passe à la filtration, le filtre et laver avec quelques 20 ml d'eau distillée.

Le résidu obtenu passe à l'échantillonnage pour préparer un échantillon significatif pour les analyses : Laisser le résidu obtenu dans une étuve pendant 12 heures à une température de 105 C, broyer le résidu sec à l'aide d'un broyeur à cylindres.

Les résultats obtenus des analyses de résidu et de filtrat obtenu sont rapportés dans les tableaux suivants :

Tableau V.6: teneur en zinc dans l'extraction humide du zinc a pH 1.5  
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)		120	180	120	180	120	180
Température (°C)		50	50	70	70	90	90
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)		53.4	58.23	77.98	79.88	75.31	77.22
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	16.88	16.77	15.72	15.09	16.36	16.49
	Zn(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	6.22	6.18	5.73	4.47	5.33	5.71
	Zn(H <sub>2</sub> O)	4.75	4.70	4.55	3.42	3.78	3.90

Tableau V.7: Teneur en zinc dans l'extraction humide du zinc a pH 2.5  
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)		120	180	120	180	120	180
Température (°C)		50	50	70	70	90	90
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)		42.11	45.22	45.27	49.72	50.33	52.52
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	16.47	16.50	16.51	16.76	16.79	16.88
	Zn(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	8.38	8.15	8.11	8.03	7.94	7.77
	Zn(H <sub>2</sub> O)	3.166	3.122	3.00	2.4	3.55	3.82

Tableau V.8: teneur en zinc dans l'extraction humide du zinc a pH 3.5  
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)		120	180	120	180	120	180
Température (°C)		50	50	70	70	90	90
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)		34.70	37.45	35.22	38.51	37.22	41.13
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	17.4	17.05	17.47	17.2	17.87	17.66
	Zn(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	10.94	11.22	11.45	10.31	11.31	10.02
	Zn(H <sub>2</sub> O)	5.36	5.73	5.69	5.22	4.88	4.74

Tableau V.9: teneur en Fer dans l'extraction humide du zinc a pH 1.5  
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	120	180	120	180	120	180
Température (°C)	50	50	70	70	90	90
Fe (%)	33.72	29.44	29.22	28.88	27.93	27.87
Fe <sup>tot</sup> (mg/l)	27500	29250	31200	32800	33700	34400
Fe <sup>++</sup> (mg/l)	568.08	652.24	663.22	683.8	832.64	838.22

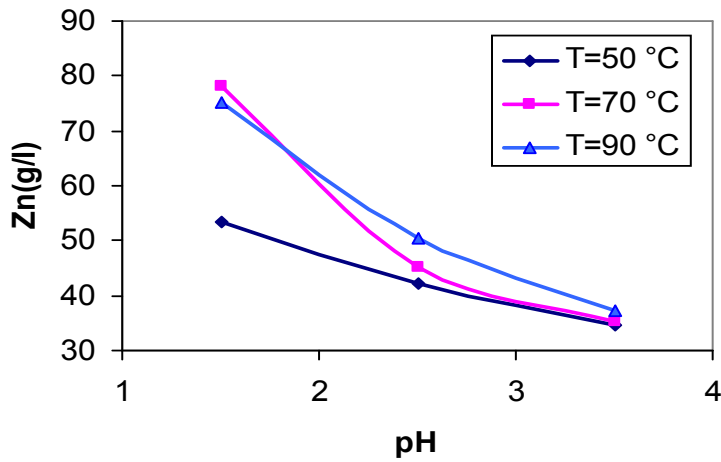
Tableau V.10: teneur en Fer dans l'extraction humide du zinc a pH 2.5  
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	120	180	120	180	120	180
Température (°C)	50	50	70	70	90	90
Fe (%)	31.47	31.13	31.24	30.80	30.91	29.78
Fe <sup>tot</sup> (mg/l)	14380	14850	15220	15860	15914	16320
Fe <sup>++</sup> (mg/l)	440.31	621.56	533.22	632.43	714.31	722.38

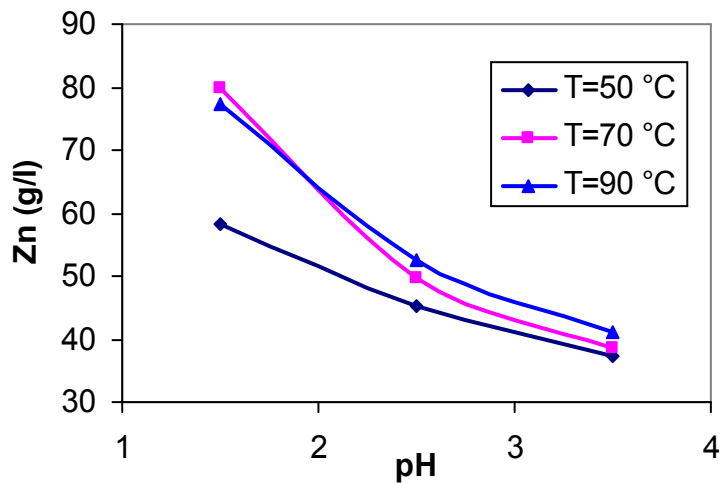
Tableau V.11: teneur en Fer dans l'extraction humide du zinc a pH 3.5  
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	120	180	120	180	120	180
Température (°C)	50	50	70	70	90	90
Fe (%)	41.70	41.586	39.921	39.227	30.57	29.67
Fe <sup>tot</sup> (mg/l)	5468	5960	6312	6445	15670	16212
Fe <sup>++</sup> (mg/l)	332.65	352.31	364.65	374.22	407.13	431.33

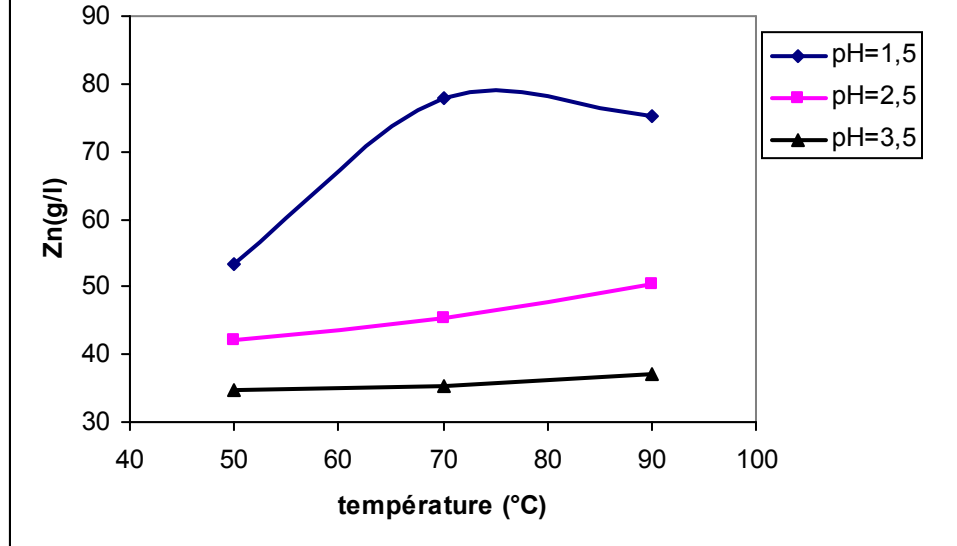
**Graphe 1: Variation de la teneur en Zinc dans le filtrat en fonction de pH pour un temps de réaction 120 min**



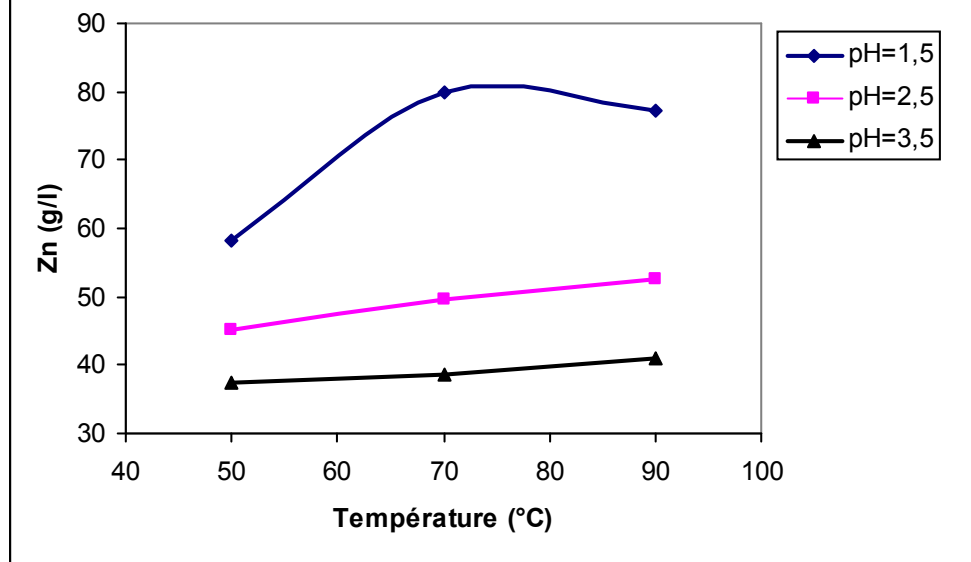
**Graphe 2: Variation de la teneur en Zinc dans le filtrat en fonction de pH pour un temps de réaction 180 min**



**Graphe 03: Variation de la teneur en Zinc dans le filtrat en fonction de la température pour un temps de réaction 120 min**

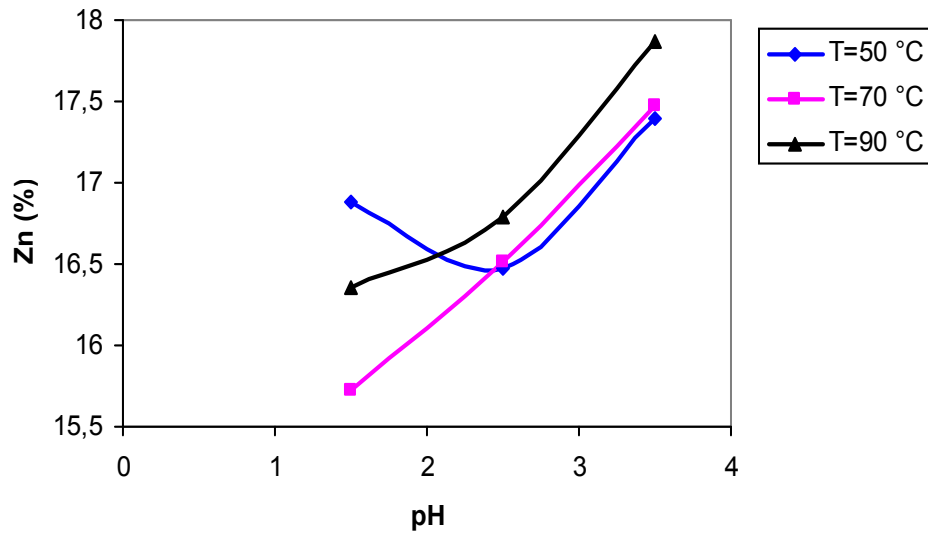


**Graphe 04: Variation de la teneur en Zinc dans le filtrat en fonction de la température pour un temps de réaction 180 min**

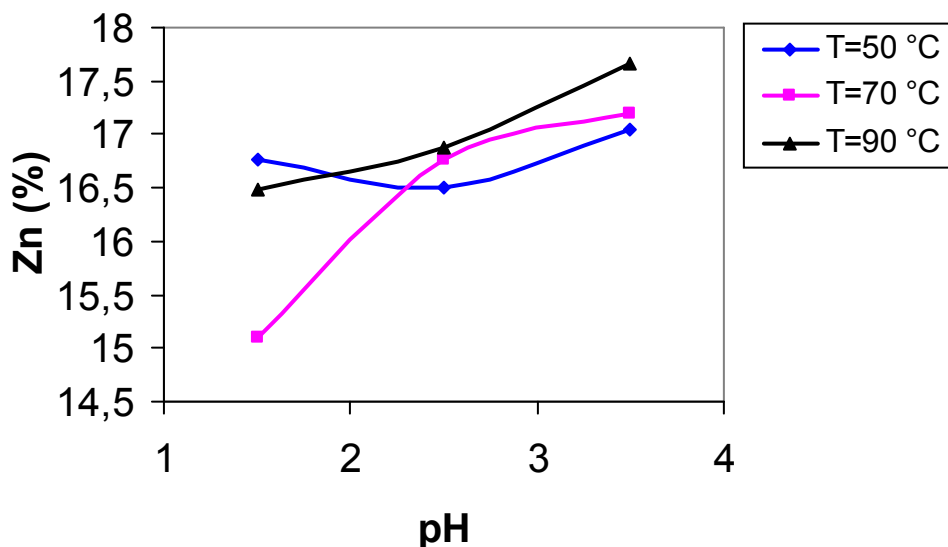




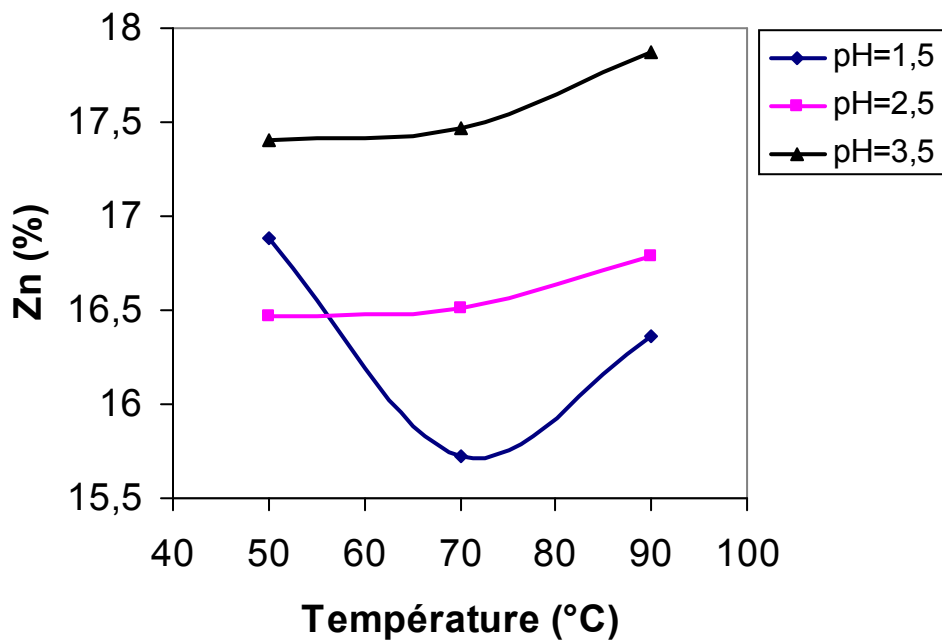
**Grappe 5: Variation de la teneur en Zinc dans le résidu en fonction de pH pour un temps de réaction 120 min**



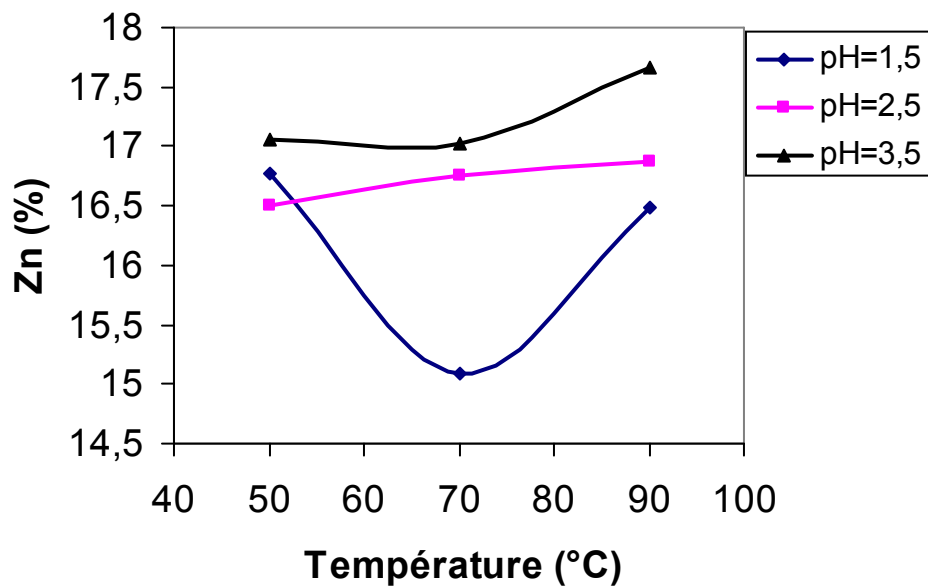
**Grappe 6: Variation de la teneur en Zinc dans le résidu en fonction de pH pour un temps de réaction 180 min**



**Graphe 7: Variation de la teneur en Zinc dans le résidu en fonction de la température pour un temps de réaction 120min**



**Graphe 8: Variation de la teneur en Zinc dans le résidu en fonction de la température pour un temps de réaction 180 min**



## Application du procédé jarosite Pour l'élimination du fer contenu dans les solutions de lixiviation de zinc

### Résumé :

Le procédé jarosite qui consiste en la précipitation du fer est largement utilisé dans le domaine de l'hydrométallurgie du zinc.

Des travaux de recherche ont montré que le procédé jarosite. Dispose d'avantages dont les principaux sont mentionnés ci-après :

- La précipitation du fer est opérée à une température inférieure à 100°C et une pression égale à 1 atm.
- La séparation des deux phases après précipitation s'effectue par une simple filtration. [26]

### Introduction :

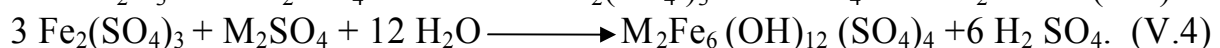
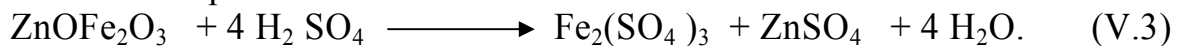
L'objet de cette étude consiste en l'élimination du fer sous forme de jarosite, les différents types de jarosites sont élaborés à base de Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et K<sup>+</sup>. [26]

Les résidus de zinc issus de la lixiviation du minerai de zinc (ZnS) de l'unité Alzinc renferment une quantité importante de fer combiné avec le zinc.

Les principaux constituants sont les silicates de zinc ZnSiO<sub>2</sub>, de ferrites de zinc ZnOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (68%) et d'aluminates de zinc ZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ces phases minéralogiques sont formées au cours de l'étape de grillage des Résidus de zinc. Ce procédé est basé sur la précipitation du fer sous forme de M<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> avec: M = K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>. qui ont été identifier par diffraction aux rayons X (DRX) [27].

Les réactions globales de précipitation du fer à partir des ferrites de zinc sont décrites par :



Dans le présent travail, nous avons d'une part effectué des tests de précipitation du fer sous forme de jarosite, et d'autre part, examiné les principaux paramètres influençant le procédé jarosite. Il s'agit de la nature, la concentration des agents de précipitation et le temps de réaction.

### TESTS EXPERIMENTAUX :

Après les tests d'extraction acide de zinc effectué précédemment on observe que la meilleure extraction s'effectue en milieu acide à pH=1.5 et à température de 70°C.

Les testes de précipitation du fer sous forme de jarosite ont été effectuées à partir des solutions de la lixiviation décharge acide avant la décantation acide. Les agents précipitant utilisés sont: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les solutions de lixiviation et les agents de précipitation sont introduits, sous une agitation,

dans un b cher de 600 ml. La température du système est maintenue à 70 C au et le pH se fixe à 1.5.

#### **MATÉRIEL :**

B chers 600ml, erlenmeyer, pipette jaugée de 20 mL, agitateur à compression fiole jaugée de 100mL. Entonnoir, papier filtre et fiole à filtration. Burette graduée, balance.

#### **PRODUITS :**

- Solution de décharge acide.
- Acide sulfurique retour cellule.
- L'eau régal (7ml Hcl et 21 ml de HNO<sub>3</sub>).
- Le calcine ZnO.
- Sulfate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Sulfate de potassium K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Solution d'EDTA (acide éthylène diamine tétracétique).
- Orangé de xylénol.
- solution tampon.
- Eau distillée.

#### **Mode opératoire :**

- Prélever 20 ml de la solution de décharge acide dans un b cher de 600 ml.
- Ajouter 50 ml de la solution d'acide sulfurique (RC) et l'eau régale (21 ml Hcl et 7ml de HNO<sub>3</sub>).
- l'excès de l'acide est neutralisé par le calcine ZnO.
- le pH du mélange réactionnel doit être fixé à 1,5 et à température de 70 C.
- après l'heure fixée. refroidir et filtrer.
- Déterminer la teneur en fer (solution mer de décharge acide).
- On procède le même travail on ajoutant des quantités différentes en (mg) des sels alcalins (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). 10ml de KMNO<sub>4</sub> et 5g de MNO<sub>2</sub>, ajusté à 300 ml avec l'eau distillé.
- Porter à douce ébullition 70 C sous une vive agitation pendant des durées de temps déterminer (120 min et 300 min). La jarosite précipite. Refroidir sous un courant d'eau. Filtrer la solution, laver sur le filtre deux fois avec de l'eau distillée et recueillir la totalité des filtrats dans un b cher.
- Transvaser le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml, Ajuster à 100mL avec l'eau distillée et homog niser.
- Déterminer la teneur en Fer et en Zinc dans la prise.

❖ Les résultats obtenus sont notée dans les tableaux suivants :

Tableau 7 : Influence de la masse de  $K_2SO_4$  sur la précipitation du fer.

Masse de $K_2SO_4$ (mg)	250		500		750		1030	
Temps (min)	120	300	120	300	120	300	120	300
Masse de fer précipité (mg)	<b>500</b>	<b>450</b>	<b>520</b>	<b>490</b>	<b>600</b>	<b>760</b>	<b>680</b>	<b>800</b>

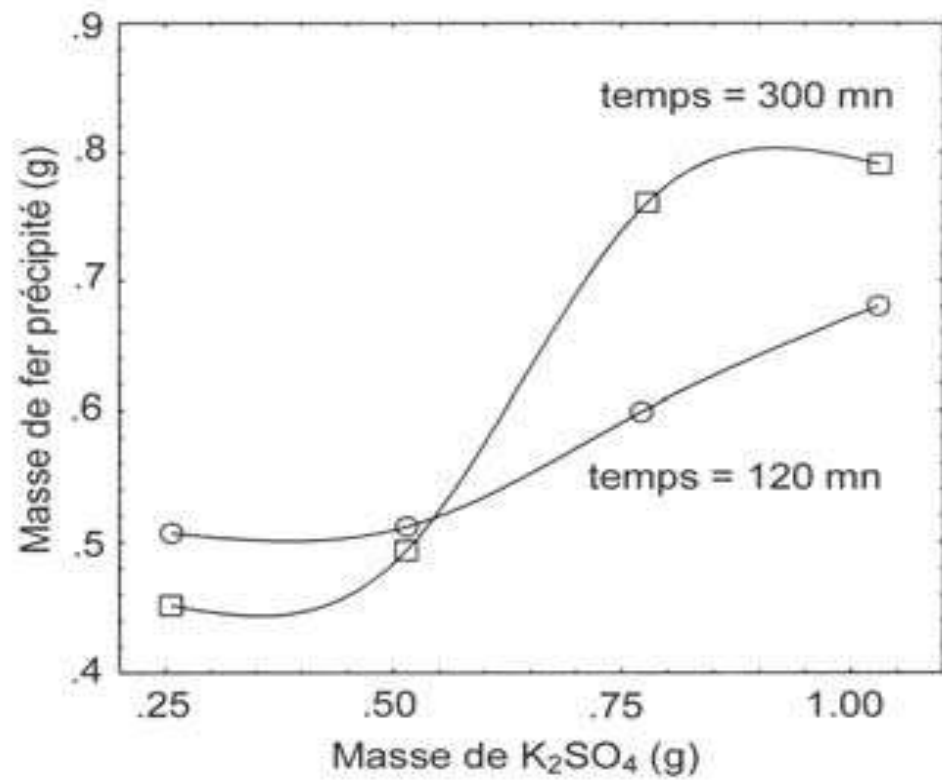
Tableau 8 : Influence de la masse de  $Na_2SO_4$  sur la précipitation du fer.

Masse de $Na_2(SO_4)$ (mg)	200		400		600		800	
Temps (min)	120	300	120	300	120	300	120	300
Masse de fer précipité (mg)	<b>50</b>	<b>120</b>	<b>140</b>	<b>240</b>	<b>180</b>	<b>420</b>	<b>200</b>	<b>460</b>

Tableau 9 : Influence de la masse de  $(NH_4)_2SO_4$  sur la précipitation du fer.

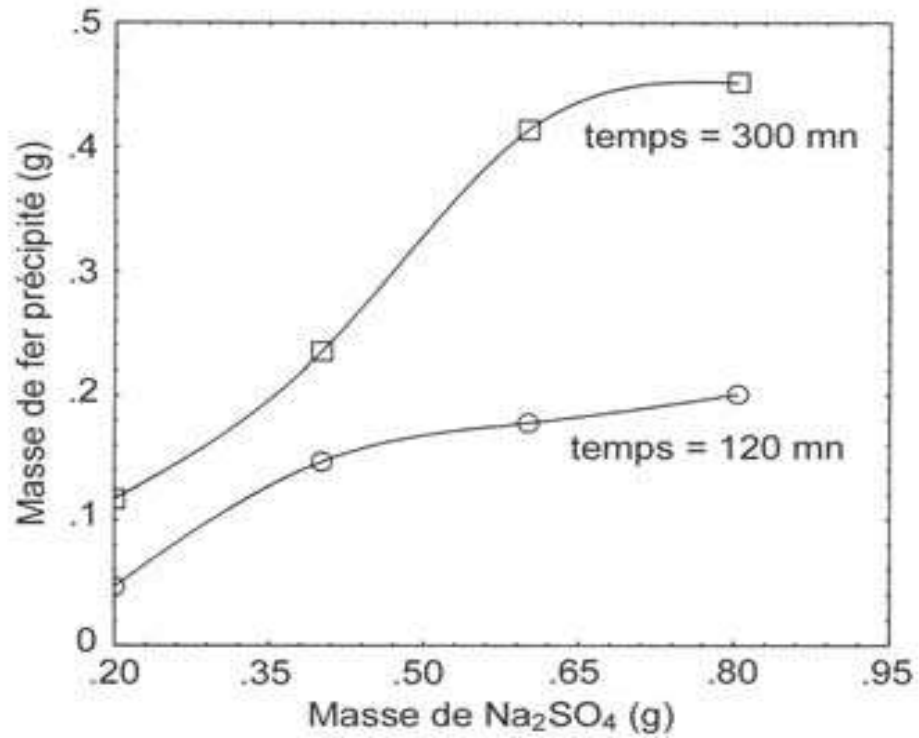
Masse de $(NH_4)_2(SO_4)$ (mg)	200		400		600		800	
Temps (min)	120	300	120	300	120	300	120	300
Masse de fer précipité (mg)	<b>75</b>	<b>100</b>	<b>90</b>	<b>420</b>	<b>240</b>	<b>600</b>	<b>390</b>	<b>570</b>

- ❖ La variation de la masse du fer précipité sous forme de jarosite en fonction de la masse de  $K_2SO_4$  est illustrée par le graphe 9.



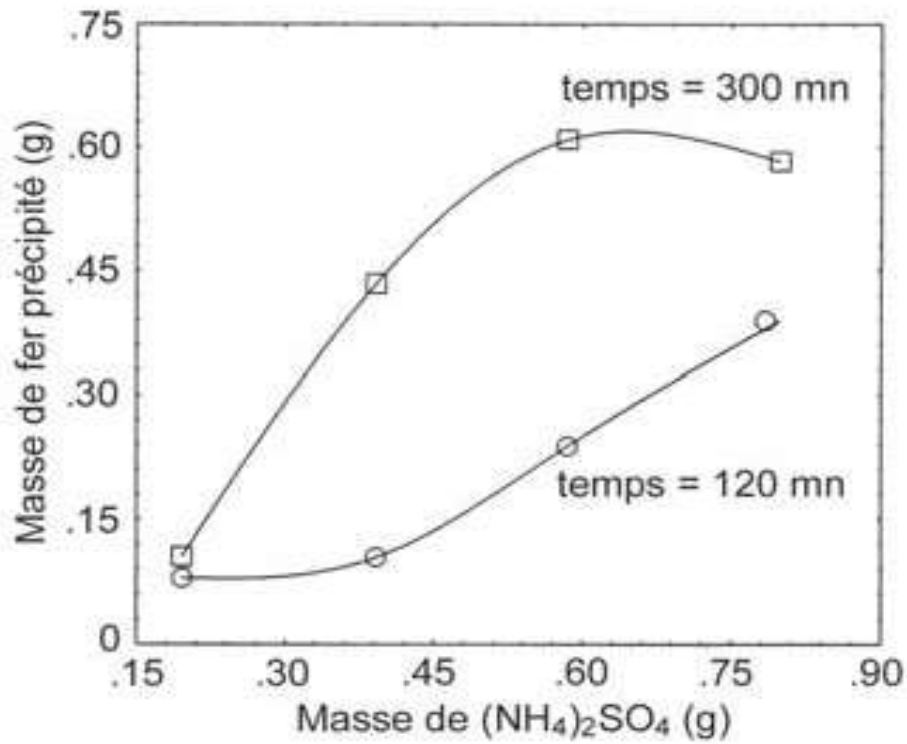
Graphe9 : Influence de la masse de  $K_2SO_4$  sur la précipitation du fer.

- ❖ La variation de la masse du fer précipité sous forme de jarosite en fonction de la variation de la masse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est illustrée par le graphe 10.



Graphe 10 : Influence de la masse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur la précipitation du fer.

- ❖ La variation de la masse du fer précipité sous forme de jarosite en fonction de la variation de la masse  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  est représentée par le graphe 11.



Graphe11: Influence de la masse de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sur la précipitation de fer.



**Tableau 10 : teneur en zinc dans l'extraction humide de zinc par procédé jarosite. Cas de  $K_2SO_4$  :**

Masse de $K_2SO_4$ (mg)		250		500		750		1030	
Temps (min)		120	300	120	300	120	300	120	300
Teneur en Zinc dans le filtrat (g/l)		124	116	128	122	150	198	174	216
Teneur en Zinc dans le résidu (%)	$Zn_{tot}$ (%)	7.22	8.00	7.23	7.28	6.88	5.9	6.56	4.33
	$Zn(H_2SO_4)$	4.72	4.53	4.62	3.92	3.83	3.68	3.44	2.00
	$Zn(H_2O)$	2.20	2.18	2.00	1.98	1.93	1.89	1.80	1.52

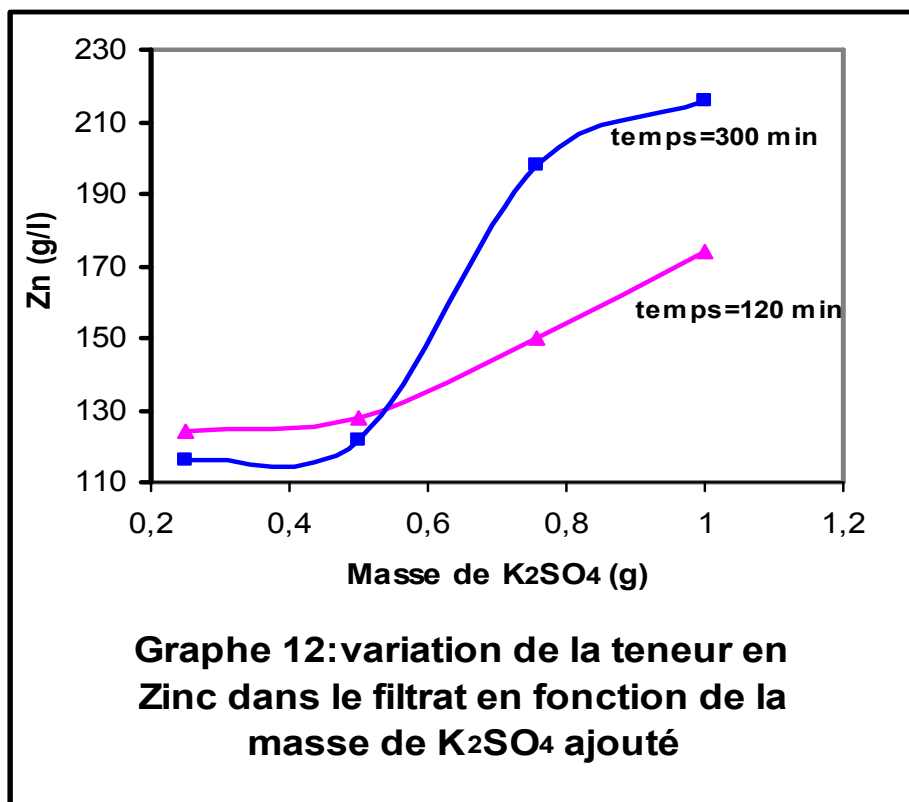
**Tableau 11 : teneur en zinc dans l'extraction humide de zinc par procédé jarosite. Cas de  $Na_2SO_4$  :**

Masse de $Na_2SO_4$ (mg)		200		400		600		800	
Temps (min)		120	300	120	300	120	300	120	300
Teneur en Zinc dans le filtrat (g/l)		80	88	90	104	96	111	98	118
Teneur en Zinc dans le résidu (%)	$Zn_{tot}$ (%)	13.81	12.98	12.94	8.20	9.34	8.11	9.24	7.98
	$Zn(H_2SO_4)$	6.33	4.72	5.92	4.92	5.83	4.33	4.74	3.21
	$Zn(H_2O)$	2.52	2.39	2.30	2.02	1.94	1.84	1.66	1.5

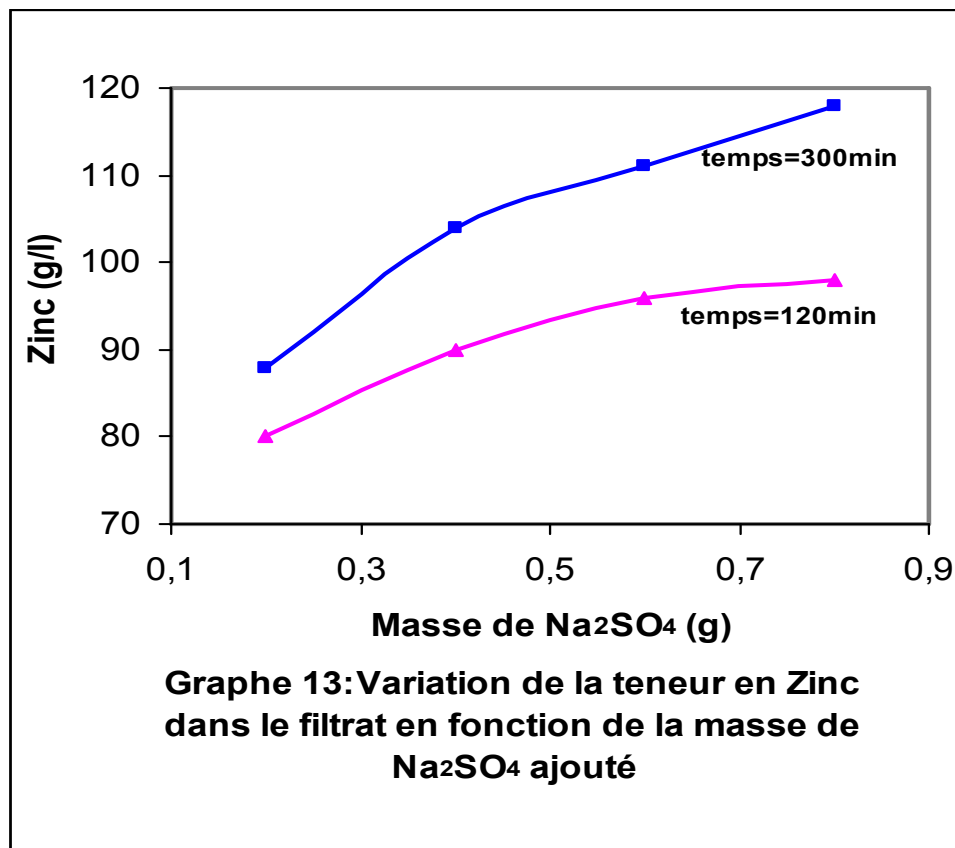
Tableau 12 : teneur en zinc dans l'extraction humide de zinc par procédé jarosite. Cas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :

Masse de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (mg)		200		400		600		800	
Temps (min)		120	300	120	300	120	300	120	300
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)		81	87	88	110	103	147	107	145
Teneur en zinc dans le résidu (%)	$\text{Zn}_{\text{tot}}$ (%)	13.50	13.22	13.28	8.12	8.24	7.23	8.18	7.14
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{SO}_4)$	6.88	6.31	6.55	6.18	6.17	5.99	6.22	6.03
	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})$	3.74	3.54	3.22	3.12	3.10	2.98	3.08	3.00

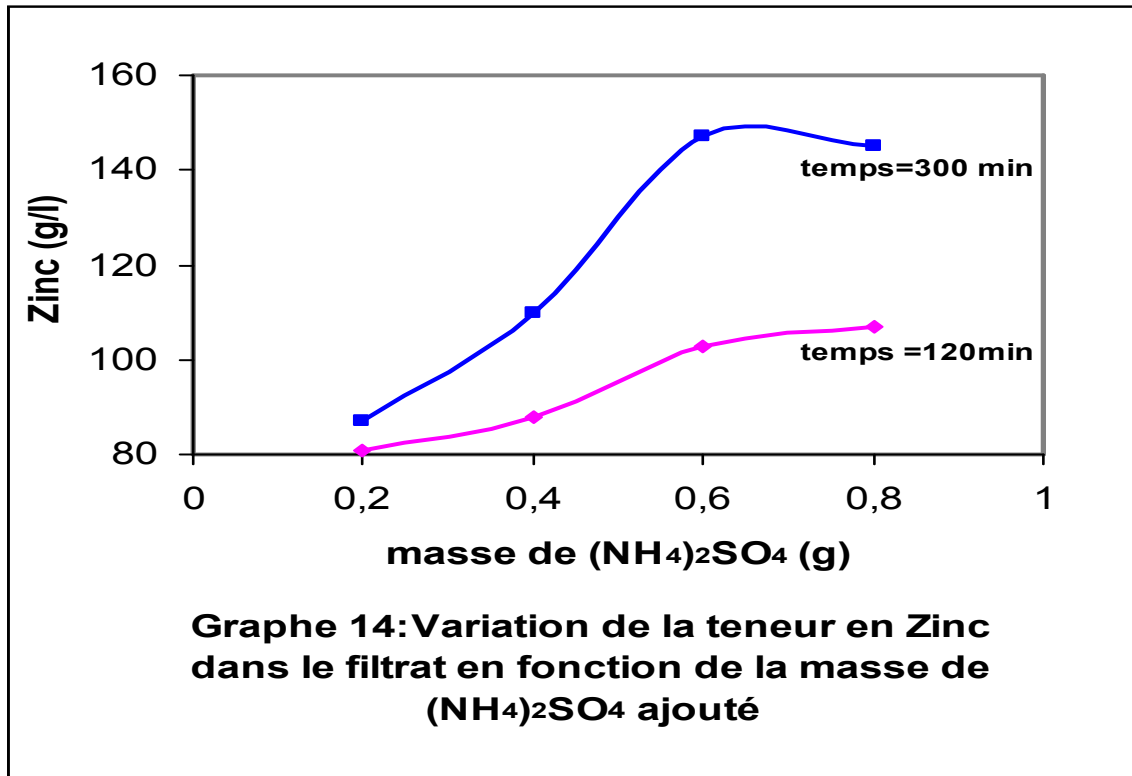
- ❖ La variation de la teneur en Zinc dans le filtrat en fonction de la masse de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  est illustrée par le graphe 12.



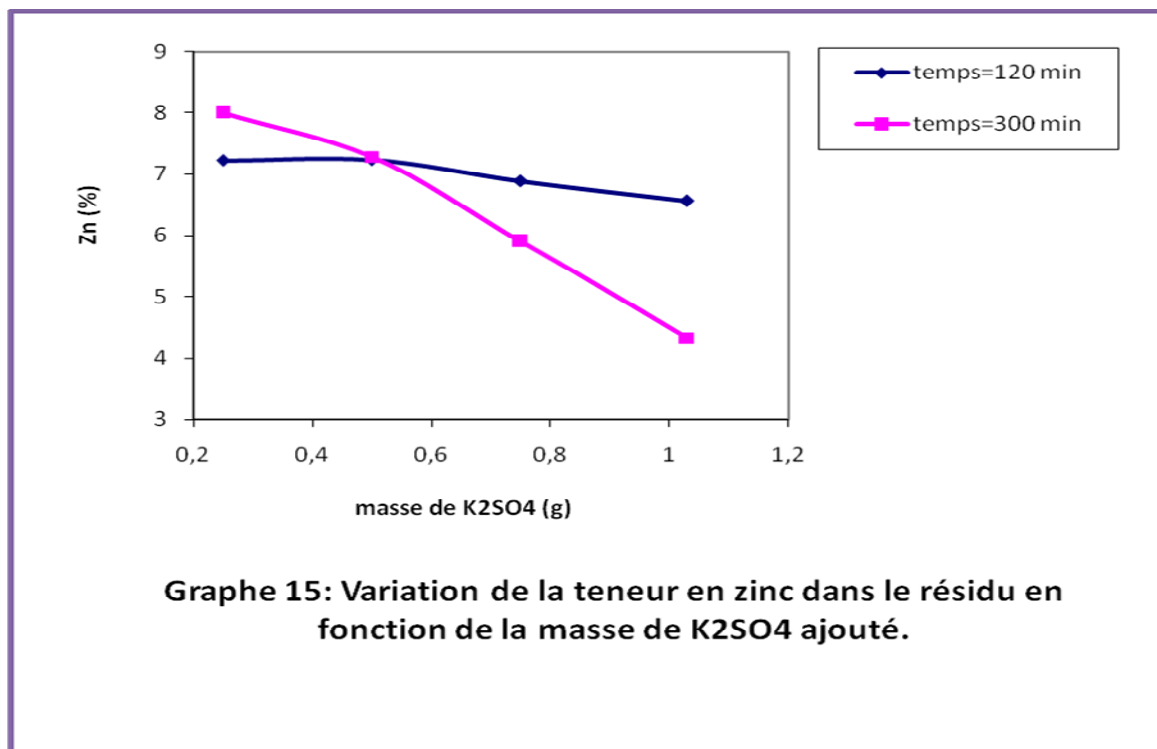
- ❖ La variation de la teneur en Zinc dans le filtrat en fonction de la masse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est illustrée par le graphe 13.



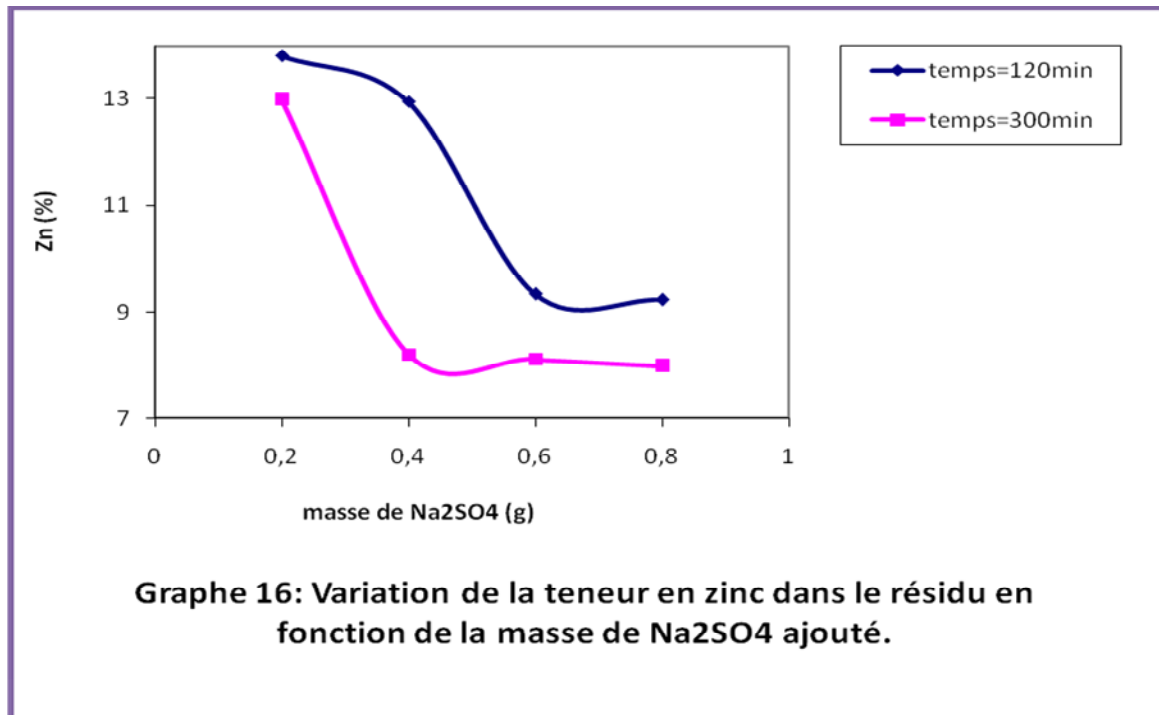
- ❖ La variation de la teneur en Zinc dans le filtrat en fonction de la masse de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  est illustrée par le Graphe 14 :



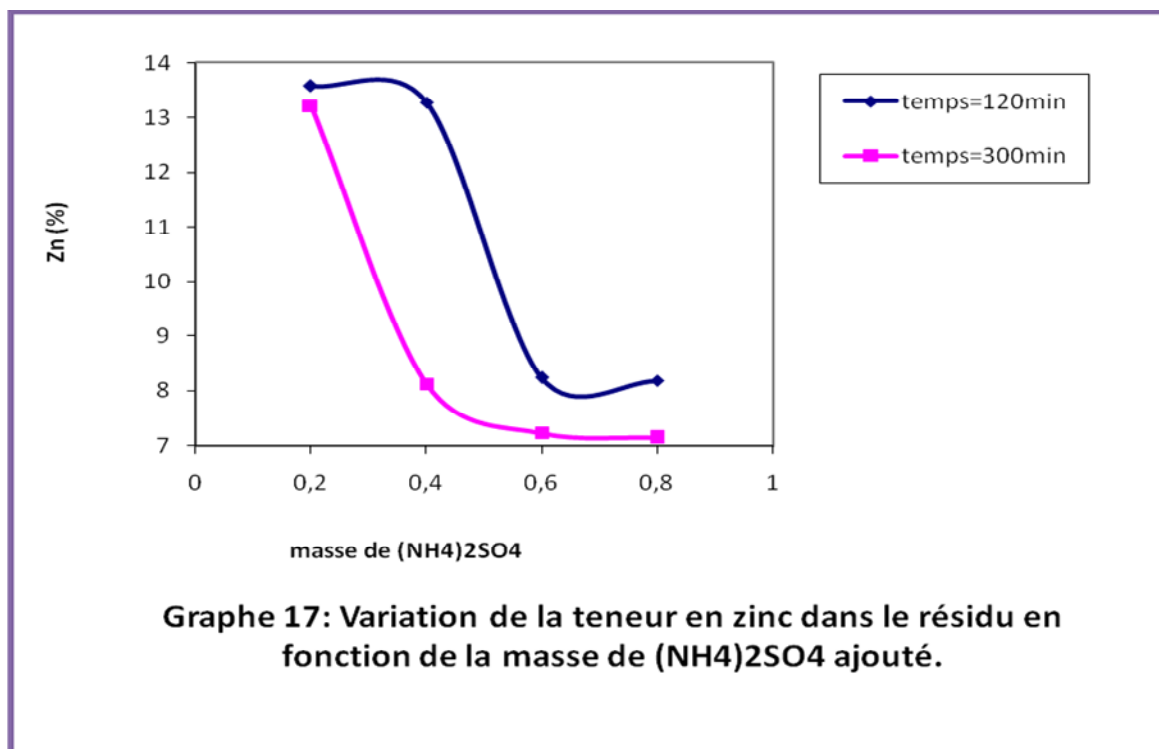
- ❖ La variation de la teneur en Zinc dans le résidu en fonction de la masse de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  est illustrée par le graphe 15.



- ❖ La variation de la teneur en Zinc dans le résidu en fonction de la masse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est illustrée par le graphe 16:



- ❖ La variation de la teneur en Zinc dans le résidu en fonction de la masse de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  est illustrée par le Graphe 17 :



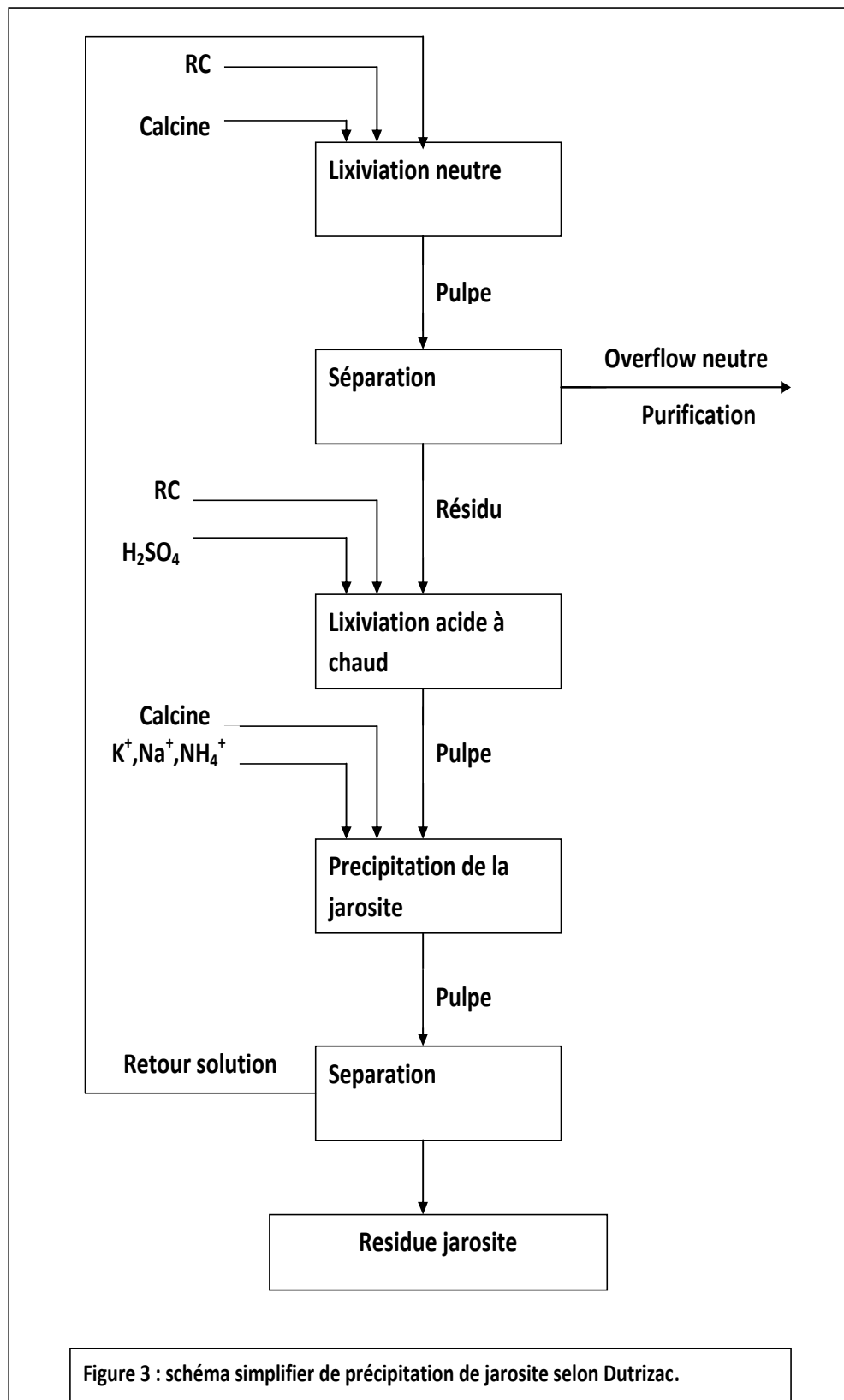




Figure V.4: schéma explicatif des essais

## **Chapitre VI**

### ***Discussions Des Résultats***



**Introduction :**

L'extraction du zinc se fait dans la plus part des cas par voie hydrométallurgie ou voie humide se terminant par une opération électrométallurgique de déposition en zinc cathodique. Une des difficultés pour l'industrie d'extraction est la présence du fer dans le concentré du zinc. Le rétablissement du zinc des concentrés de zinc exige un rejet à la lixiviation d'un résidu de fer sous une forme qui réduit au minimum l'entraînement de zinc.

**VI.1 Résultats d'analyse chimique des résidus de lixiviation :**

Ces résidus d'après les analyses effectuées par ALZINC et que nous avons refait ont montrées que le zinc est encore présent dans le rejet solide avec une teneur environ 20 % et une teneur en fer plus de 25 %. La composition chimique des résidus de lixiviation est donnée dans le tableau :

Tableau VI.1 Composition chimique du résidu lixiviation

Eléments	Teneur %
Humidité	40%
Fer	27.86
Zinc total	19.30
Zinc H <sub>2</sub> O	4.41
Zinc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.42

Ces résidus posent beaucoup de difficultés tant au niveau des pertes en zinc qui diminue le rendement mais aussi de l'accumulation de ces boues à l'atmosphère libre qui constitue une menace à l'environnement et la destruction du littoral. La solution pour un enfouissement technique de ces résidus ne constitue pas une solution définitive. C'est pourquoi nous avons choisi d'aborder dans ce sujet la solution technique pour les rejets solides de lixiviation qui consiste à trouver la méthode adéquate pour l'extraction du zinc en priorité et le traitement en vue d'une neutralisation complète de tout les corps chimiques se trouvant dans le process.

Dans le procédé actuel d'extraction humide du zinc par une double lixiviation le taux de mise en solution ne représente que 89% mais le développement de nouveaux procédés technologies d'extraction du zinc déjà opérationnelle dans beaucoup d'entreprise à travers le monde (procédés thermiques, jarosite, goethite, hématite...) ont montrés que le taux d'extraction peut atteindre jusqu'à 96%, ce qui a motivé notre étude.

Les pertes en zinc sont du principalement à :

- Présence du fer dans les concentrés de zinc lorsque la blende est riche en fer, ce qui est souvent le cas il se forme des oxydes mixtes de zinc et de fer, qui se forment pendant le grillage
- Température à la lixiviation, si elle diminue peut entraîner une baisse dans le rendement en zinc et si elle augmente ne conduit pas nécessairement à un bon rendement, car les éléments indésirables peuvent passer en solution et gêner l'extraction du zinc.
- Temps de réaction à la lixiviation qui pourra être insuffisant si les débits augmentent. Ce qui entraîne que la dissolution de ZnO ne sera pas suffisante et le rendement en zinc diminue.
- Acidité de la solution retour cellules (Solution RC) doit être maintenue à environ 160 g/L, une diminution de l'acidité entraînera une diminution dans l'extraction du zinc. La pureté de la solution d'électrolyse ne doit pas contenir d'impuretés en solutions. ces éléments diminuent le rendement en électrolyse et la qualité du zinc obtenu.
- Cinétique de dissolution liée au débit et à la vitesse d'agitation. Une diminution du temps de réaction ou un débit élevé peut entraîner une diminution dans la cinétique de dissolution. Le débit maximum est de 50 m<sup>3</sup>/h.
- Un milieu réactionnel oxydant est favorable pour transformer le fer ferreux en fer ferrique, mais la présence du soufre sous forme de sulfures par ses propriétés réductrices entraîne une diminution du rendement et la dissolution des impuretés, ce qui est le souvent le cas dans un mauvais grillage de la blende.

Le présent travail consiste à prélever des échantillons des résidus solides de lixiviation et à rechercher en laboratoire les conditions optimums pour l'extraction maximale du zinc.

Le zinc dans les résidus se trouve souvent dans des combinaisons complexes qu'on a pu déterminer sous quatre formes:

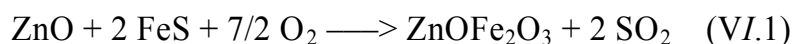
- **ZnS** insoluble.
- **Zn (Zn.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) environ 10%** soluble dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, insoluble dans l'eau. Cette perte est due à un lessivage acide imparfait ou à une défection dans la séparation granulométrique (hydrocyclones)
- **Zn (Zn.H<sub>2</sub>O) environ 6%** soluble dans l'eau, perte due à un manque de lavage aux filtres-rotatifs.
- **ZnO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (68%)** Ferrites de zinc, les silicates de zinc ZnSiO<sub>2</sub> et d'aluminate de zinc ZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont difficile à éliminés dans les conditions normales de marche.

Les dosages sont effectués pour déterminer le zinc sous trois formes :

- Zinc total
- Zinc soluble dans l'eau
- Zinc soluble dans l'acide sulfurique

- ✓ Le fer dans les résidus se trouve sous forme de combinaisons chimiques complexes qu'on a pu identifier comme : FeS, ZnO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>... etc.

La composition chimique des résidus de lixiviation dépend en grande partie de la composition de la charge du concentré en zinc de départ. Les résultats ont montrés qu'une teneur en fer élevé entraîne des pertes en zinc et un dépôt important de boues de décantation. Les installations de la lixiviation à ALZINC ont été conçues pour traiter des blends contenant moins de 6% en fer; provenant principalement de la mine EL ABED (Tlemcen), or ce minerai n'est plus disponible et l'entreprise est obligée de traiter différentes blends importées de l'extérieur et contenant souvent des teneurs en fer plus élevées. Le fer, durant le processus de grillage, se combine à d'autres métaux pour former des composés insolubles en lixiviation neutre tel que les silicates de zinc ZnSiO<sub>2</sub>, les aluminates de zinc ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une quantité prédominante de ferrites de zinc ZnOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (68%). selon la réaction suivante :



**En lixiviation neutre :** le milieu est rendu oxydant par injection d'air ou de dioxygène ou par ajout de dioxyde de manganèse ou de permanganate de potassium afin, d'oxyder les ions Fe<sup>2+</sup> en ions Fe<sup>3+</sup>. A ce stade, tous les ions Fe<sup>3+</sup> ne sont pas dissous, une partie est sous forme de ferrites insolubles. La solution passe, de façon continue, de cuves en cuves, le pH de la solution augmentant progressivement, par ajout de calcine, pour atteindre 5 dans la dernière cuve de lixiviation neutre. A ce pH, l'hydroxyde ferrique précipite. Une décantation permet de séparer la solution des résidus insolubles.

## VI.2 Extraction acide du zinc :

La méthode d'extraction acide du Zinc des résidus solides de lixiviation que nous avons développés dans ce projet consiste à attaquer une prise d'essai du résidu par la solution RC tout en étudiant les paramètres d'extraction, avec agitation sur plaque chauffante. Après écoulement du temps de la réaction une filtration pour séparer la solution des boues a été opérée.

### VI.2.1 Influence de la température:

La température joue un rôle déterminant dans l'extraction du zinc. Une augmentation de température dans la mise en solution permet d'extraire le zinc dans le filtrat, et une diminution des pertes de zinc sous la forme solide dans les résidus. Une augmentation importante de la température peut entraîner la redissolution des éléments indésirables. L'essai que nous avons effectué avec une température de 70°C a augmenté le rendement de récupération de zinc en filtrat mais des analyses sur filtrats ont montrés la redissolution d'une quantité importante de fer qui influe, lors de son recyclage, sur le rendement et la qualité du zinc.

### VI.2.2 Influence du pH :

Le pH du milieu réactionnel dépend de l'acidité de la solution d'attaque RC. Le pH est aussi un facteur déterminant pour le rendement tel qu'elle doit être maintenue l'acidité au alentour de 180 g/L. Les résultats ont montrés que plus l'acidité du milieu augmente (pH acide) plus la mise en solution augmente moins les pertes en zinc dans les résidus. Les essais avec utilisation d'une solution RC ajustée à un **pH =1.5**, montrent que le zinc soluble dans l'acide est resté plus au moins stable 3 à 5% et qui se trouve pratiquement sous forme de  $ZnSO_4$  favorable à l'extraction, Tableau V.6.tandis que les essais sur résidu avec une solution RC **pH=2.5** montrent la dissolution de zinc de l'ordre de 3% Tableau V.7, et à **pH=3.5** la mise en solution de zinc est pratiquement faible de l'ordre de 1 à 2 % Tableau V.8.

Les résultats montrent aussi que le pH le plus acide favorise la dissolution de fer contenue dans le résidu sous forme d'hydroxyde de zinc  $Fe(OH)_3$ , ferrites de zinc  $ZnFe_2SO_4$ .....etc. ce qui gêne l'extraction idéal de zinc. Ce la exige un procédé adéquat pour avoir éliminé ce fer.

De ces essais on observe que la meilleure extraction s'effectue à pH : 1,5.

### VI.2.3 Influence du temps de mise en solution :

D'après les Tableau V : 6, 7 et 8 on observe que le temps est un facteur qui peut modifier l'extraction du zinc. Les résultats ont montrés que la dissolution de zinc peut être améliorée si le temps de la réaction augmente permettant une meilleure teneur du zinc dans les filtrats. On obtient toujours des teneuses favorable en zinc pour un temps de réaction **180 min** que celle de **120 min** dans les mêmes conditions. Une élévation du temps améliore les conditions d'extraction mais se pose des problèmes à l'échelle industrielle qui peut être résolue en étudiant les paramètres influençant la cinétique de la réaction telle que la concentration des réactifs, la température, solvant.....etc.

### VI.2.4 Teneur en Zinc récupérée par extraction acide :

Les teneurs en zinc récupéré par la méthode d'extraction acide sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau VI.2 : Teneur en zinc récupéré par extraction acide :

Zinc récupéré	Teneur %
Zinc total	1 - 4
Zinc $H_2SO_4$	0.20 – 5
Zinc $H_2O$	0.68 – 2

### VI.2.5 Extrapolation :

Ces résultats montrent que la meilleure extraction acide de zinc initialement perdu dans les résidus de lixiviation s'effectue à un pH ajusté à **1.5**, une température **T=70°C** et un temps suffisamment long **t = 180 mn**. Au niveau industrielle la quantité récupérée reste très faible ce qui exige une recherche approfondie d'une procédure valable industriellement pour récupérer le zinc perdue.

### VI.3 Extraction du zinc suivi de procédé Jarosite :

Le procédé jarosite qui consiste en la précipitation de fer à base des sels alcalins sous forme :  $M_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$  avec  $M = K^+, NH_4^+, Na^+$  est largement utilisé dans le domaine de l'hydrométallurgie du zinc.

Le résidu insoluble résultant de la "lixiviation neutre" est attaquée à chaud, 70 °C, par la solution d'acide sulfurique provenant de l'électrolyse (180 à 190 g/l, 30 à 50 g/l de  $Zn^{+2}$ ) dans ces conditions les ferrites de zinc dissolvent et les métaux contenus (Zn, Fe) passent à l'état des cations  $Fe^{+3}$  et  $Zn^{+2}$  en solution selon la réaction (V.3)

L'élément Fe peut se trouver aussi à l'état de  $Fe^{2+}$  qui est difficile à séparer du cation  $Zn^{2+}$ . Pour réaliser la séparation, on l'oxyde à l'état d'ions  $Fe^{3+}$ , plus facile à éliminer ; on utilise  $KMnO_4$  et  $MnO_2$  pour cet intérêt.

Pour former la jarosite, on ajoute à la solution contenant les ions  $Fe^{3+}$  à éliminer les sels alcalins tels que sulfate de potassium, sulfate de sodium et sulfate d'ammonium. La jarosite précipite sous forme d'un solide facilement filtrable suivant la réaction (V.4).

#### VI.3.1 Discussion des résultats obtenus lors d'extraction de Zinc suivie d'une jarosite :

Pour les essais que j'ai effectués au laboratoire, je trouve les résultats suivants : La concentration en fer total dans la solution de décharge acide (solution mère) se trouve égale à 1,0 g/l, et une teneur en zinc égale à 80g/l.

##### ❖ Influence de la masse des sels alcalins sur la précipitation du fer & la variation de la teneur en zinc dans le filtrat :

###### Cas de $K_2SO_4$ :

- Influence de la masse de  $K_2SO_4$  sur la précipitation du fer est représentée par le graphe 9.

Nous remarquons que lorsque la masse du sel  $K_2SO_4$  varie de 0,25 à 1,03g, la masse du fer précipité augmente de 0,50 à 0,68 g qui représente un taux d'élimination de 68 % à  $t = 120$  min et donne une teneur en zinc dans le filtrat égale à 174 g/l. La même variation de masse de  $K_2SO_4$  conduit à l'élimination du fer de 80 % à  $t = 300$  min et une teneur maximale en zinc atteint 216 g/l.

###### Cas de $Na_2SO_4$ :

- Influence de la masse de  $Na_2SO_4$  sur la précipitation du fer est représentée par le graphe 10.

Nous remarquons que lorsque la masse du sel  $Na_2SO_4$  varie de 0,20 à 0,80 g, la masse du fer précipité augmente de 0,05 à 0,20 g qui représente un taux d'élimination

de 20% à  $t = 120$  min et présente une teneur en zinc égale à 98 g/l. La même variation de masse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  conduit à l'élimination du fer de 46 % à  $t = 300$  min. et une teneur en zinc atteint 118 g/l.

#### Cas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :

- Influence de la masse de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sur la précipitation du fer est représenté par le graphe 11.

Nous remarquons que lorsque la masse du sel  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  varie de 0,2 à 0,8 g, la masse du fer précipitée augmente de 0,075 à 0,39 g qui représente un taux d'élimination du fer de 39 % à  $t = 120$  min et donne une teneur en zinc dans le filtrat égale à 107 g/l. La même variation de masse de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  conduit à l'élimination du fer de 57 % à  $t = 300$  min et une teneur en zinc atteint 145 g/l.

**NB :** les résultats des teneurs en zinc dans le filtrat en fonction de la masse des sels alcalins sont illustrés par les graphes V : 12, 13, 14.

Tableau VI.3 : Teneur en zinc récupéré :

Zinc récupéré	Teneur %
Zinc total	15
Zinc $\text{H}_2\text{SO}_4$	2 – 6.5
Zinc $\text{H}_2\text{O}$	0.16 – 3.22

#### VI.3.2 Extrapolation :

La présente étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- Comme cela était déjà prévu et au vu des résultats obtenus de précipitation du fer à partir des solutions de lixiviation de zinc, le sel  $\text{K}_2\text{SO}_4$  est retenu comme agent de précipitation comparativement aux autres agents  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

- L'élimination de fer parmi la libération de zinc en filtrat ce qui conduit à une bonne teneur de zinc peut atteindre environ 300 g/l pour une élimination totale de fer .

- A la lumière des résultats obtenus on remarque une nette amélioration dans l'extraction du zinc perdu dans les résidus de lixiviation avec une teneur moyenne de 15% en utilisant la solution RC avec un pH ajusté à 1.5, une température à  $70^\circ\text{C}$ , un temps suffisamment long  $t=300$  mn et une forte agitation pour permettre un bon contact entre les réactifs.

- Pour les deux méthodes d'extraction on a toujours une perte de zinc sous forme  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})$  et  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{SO}_4)$  ce la exige une implantation d'un nouveau système de filtration filtre à bande, ils permettent également de procéder un double lavage en utilisant en

premier lavage des eaux provenant du deuxième secteur de lavage facilitant la cimentation et améliorant le rendement en filtration et lavage .

#### VI.4 Conclusion :

A la lumière des résultats obtenus lors des deux méthodes d'extraction et d'après les graphes on remarque que l'extraction de zinc en solution dépend de nombreux paramètres physiques et chimiques tels que : la nature et la concentration des corps chimiques réagissant, le pH du milieu réactionnel, la température, le temps de réaction, l'agitation et la méthode d'extraction.

Au terme de cette étude et pour les deux méthodes d'extraction et d'après les essais et les résultats obtenus on remarque que le procédé jarosite donne de bon résultats en considérons le rendement en zinc et la faible mise en solution des éléments indésirable comme le fer.

Les résidus de jarosite sont ensuite soumis à un processus de stabilisation et solidification à l'aide de chaux et de ciment Portland. Le mélange est déversé dans un camion à benne pour être transporté jusqu'à un site d'accumulation, situé environ 1 km plus loin.

*Conclusion Générale*  
*Et*  
*Perspective*



**Conclusion :**

L'étude dans le cadre de ce sujet est de pouvoir récupérer par extraction un maximum de zinc contenu dans les résidus de lixiviation par suite d'une mise en solution réduite par la présence du fer. Le résidu solide peut contenir, si le minerai de départ est riche en fer, une part importante du zinc initialement présent dans le minerai.

La présente étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

Les pertes en zinc sont du principalement à :

- Présence du fer dans les concentrés de zinc lorsque la blende est riche en fer, ce qui est souvent le cas il se forme des oxydes mixtes de zinc et de fer, qui se forment pendant le grillage
- Une perte due à un lessivage acide imparfait ou à une défection dans la séparation granulométrique (hydrocyclones) résultant le  $(\text{Zn.H}_2\text{SO}_4)$  environ 10% soluble dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , insoluble dans l'eau.
- une perte due à un manque de lavage aux filtres-rotatifs.  $(\text{Zn.H}_2\text{O})$  environ 6% soluble dans l'eau.
- ZnS insoluble

A la lumière des résultats obtenus lors des deux méthodes d'extraction et d'après les graphes on remarque que :

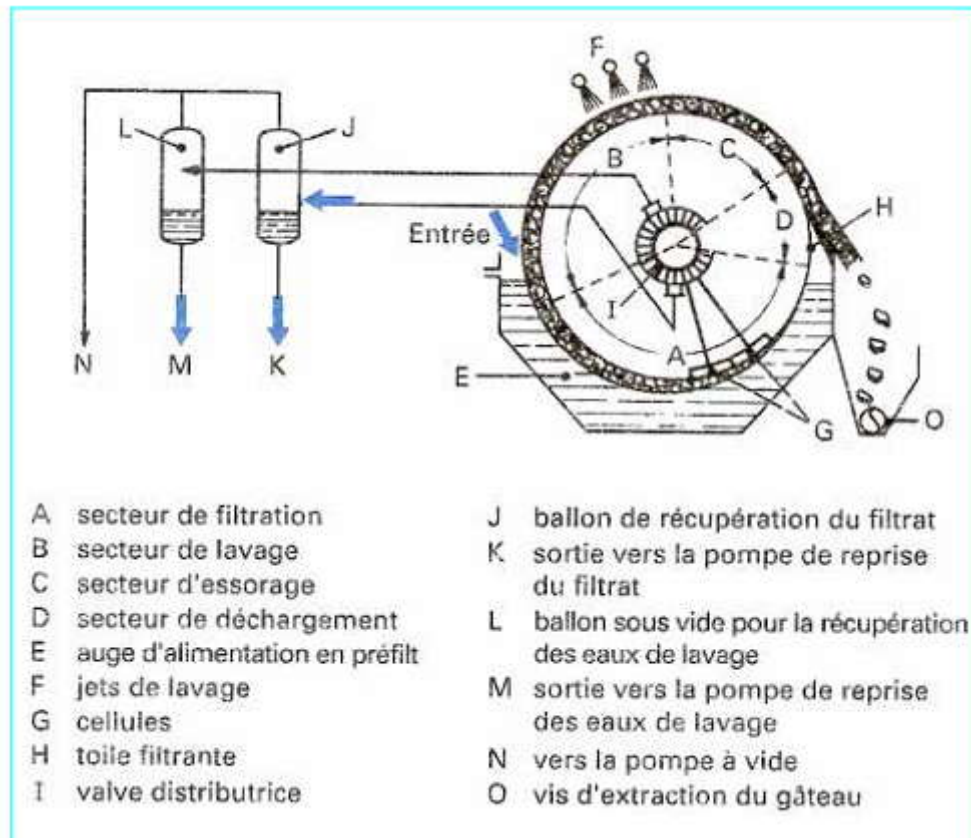
- La teneur en zinc dans les solutions de purification conçue pour l'électrolyse dépend de la teneur en fer dans les solutions de la lixiviation.
- Les testes de précipitation du fer sous forme de jarosite ont été effectuées à partir des solutions de la lixiviation décharge acide. Les agents précipitant utilisés sont:  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- Comme cela était déjà prévu et au vu des résultats obtenus de précipitation du fer à partir des solutions de lixiviation de zinc, le sel  $\text{K}_2\text{SO}_4$  est retenu comme agent de précipitation comparativement aux autres agents  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Conduit à l'élimination de 80 % de fer.
- La teneur importante de  $\text{Zn.H}_2\text{SO}_4$  en résidu exige un milieu réactionnel plus acide.
- La teneur en  $\text{Zn.H}_2\text{O}$  exige une nouvelle technologie de filtration filtre à bande permet d'améliorer le rendement de récupération en filtration et lavage.

Le recours à un procédé d'extraction de zinc dans l'opération de lixiviation par voie hydrométallurgique constitue une solution compétitive pour pallier à la disparition de zinc dans les résidus solides de la lixiviation due à plusieurs facteurs qui ont été déclaré précédemment.

Nous sommes intéressés à l'extraction du zinc par procédé jarosite qui consiste à un traitement des solutions de lixiviation à base des sels alcalins tout en éliminant les ions ferriques par formation de complexe insoluble augmentant le rendement d'extraction du zinc qui peut aller jusqu'à 96% de zinc récupéré.

Le procédé jarosite est actuellement mis en œuvre par un groupe d'Alzinc qui sont travaillé sans cesse pour atteindre les conditions optimums d'exploitation de ce procédé.

# ANNEX

Annexe :Figure 1 : Schéma simplifié principe de filtre rotatif :❖ Principe de fonctionnement :

Le tambour ou cylindre horizontal (figure1), composé de cellules indépendantes, est revêtu d'une toile filtrante tendue sur un support perforé en métal, ébonite ou plastique, et immergé partiellement dans une auge alimentée en produit à filtrer. Les cellules sont reliées en bout d'arbre à une valve de distribution par une araignée de tuyauteries. Cette valve communique elle-même avec une pompe à vide par l'intermédiaire du ballon de séparation de filtrat, et avec un compresseur.

Pendant la rotation lente du tambour, les cellules sont immergées à tour de rôle dans l'auge. Sous l'action du vide, le liquide traverse la toile filtrante, et les sédiments se déposent en gâteaux sur la toile. Le tambour continuant son mouvement de rotation, le gâteau émerge et reste maintenu à la surface de la cellule sous l'action de la dépression régnant dans ce secteur. Si on le désire, on peut, dans cette position, le laver en pulvérisant à sa surface le liquide approprié.

La cellule sort ensuite de la zone de lavage et, l'action du vide continuant, l'air aspiré à travers le gâteau entraîne une grande partie du liquide d'imprégnation.

Lorsque le compartiment se présente devant le couteau racleur, l'action du vide cesse et la valve de distribution envoie de l'air comprimé, à contre-courant, facilitant le dérochage du gâteau.

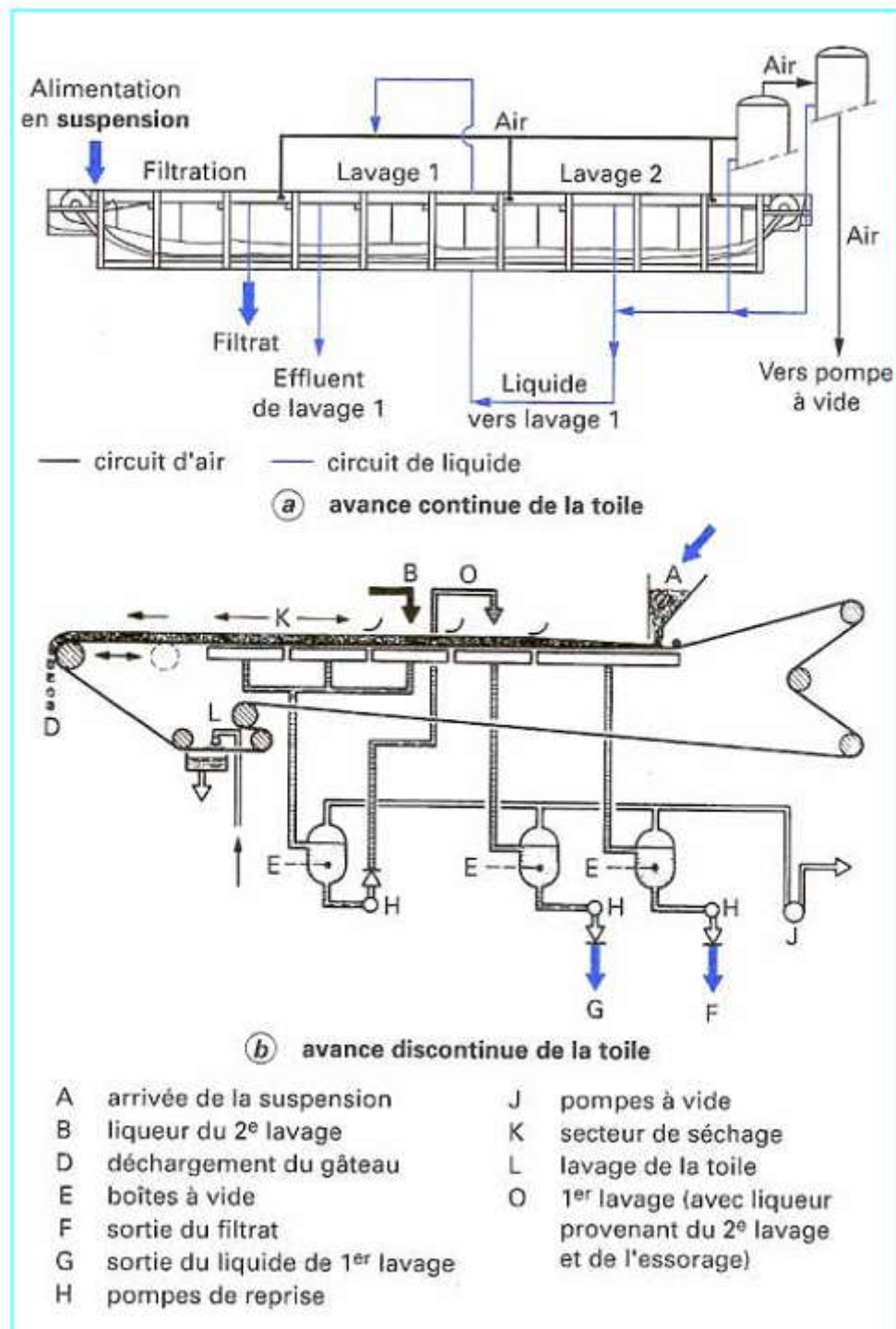
La submergence du tambour dans l'auge, c'est-à-dire la proportion de surface mise en contact avec le produit à filtrer, et la vitesse de rotation sont définies en fonction de la filtrabilité du gâteau.

La submergence varie dans la majorité des cas de 25 à 45 %, mais peut atteindre 70 % pour des produits particulièrement difficiles, et la vitesse de rotation varie de 10 à 70 tr/h (suivant le diamètre du tambour).

Par exemple si la filtrabilité est mauvaise, la submergence devra être importante (70 % du volume total du tambour) et la vitesse sera faible (10 tr/h).

La submergence varie dans la majorité des cas de 25 à 45 %, mais peut atteindre 70 % pour des produits particulièrement difficiles, et la vitesse de rotation varie de 10 à 70 tr/h (suivant le diamètre du tambour).[28]

Figure 2 : Schéma simplifié principe de filtre à bande:



❖ Principe de fonctionnement :

Ces filtres (figure 2 a) sont constitués essentiellement d'un ensemble de une ou deux bandes en caoutchouc, supportant une bande de toile filtrante, enroulée sur deux tambours, le tout analogue à un transporteur à courroie. Des boîtes à vide fixes, placées sous la bande, créent une dépression permanente qui permet le passage du liquide à travers la toile filtrante.

Le rôle des bandes en caoutchouc est triple : réaliser une étanchéité dynamique entre la boîte à vide et la toile, assurer la transmission du mouvement, drainer et collecter vers la partie axiale le liquide filtré à travers la toile. Le filtrat est recueilli dans les boîtes à vide et évacué par ballons séparateurs. La bouillie à filtrer est déversée à une extrémité du filtre et passe successivement par un secteur filtration, lavage, essorage, une boîte à vide recueillant pour chaque secteur le filtrat et les liquides provenant du lavage et de l'essorage.

La bande de toile avance en mouvement **continu** à une vitesse de 1 à 6m/min, et les gâteaux peuvent atteindre une épaisseur de 8 cm. Ces filtres sont fabriqués avec des surfaces variant de 0,5 à 200 m<sup>2</sup>.

Dans une version différente, le filtre est constitué d'un ensemble de caissons sous vide en polypropylène équipés d'une grille, en polypropylène ou acier inoxydable, sur laquelle glisse la toile filtrante. (figure 2b).

La bande de toile avance d'une longueur de 0,50 m de façon **discontinue** pendant un temps déterminé par une minuterie. Durant l'avance, le vide est interrompu pour permettre un déplacement rapide en limitant l'effet de frottement.

Le gâteau est débâti pendant cette séquence et la toile est lavée avant son retour en tête du filtre.

Lorsque la toile s'immobilise, les caissons sont remis sous vide permettant de réaliser simultanément les opérations de filtration, de lavage et d'essorage. La conception modulaire de cet appareil offre la possibilité de modifier à volonté la surface du filtre en conservant les modules de tête (alimentation) et d'extrémité (déchargement) et en interposant des modules intermédiaires. La surface varie entre 0,5 et 50 m<sup>2</sup>.

La construction en polypropylène présente également un grand intérêt dans le cas de filtration de produits corrosifs.

L'alimentation des filtres à bande par gravité facilite la sédimentation et améliore le rendement en filtration et lavage. Ils permettent également de procéder à des lavages méthodiques par réutilisation, en premier lavage, des petites eaux provenant du deuxième secteur de lavage. [28]

Figure 3 : Schéma d'un décanteur :

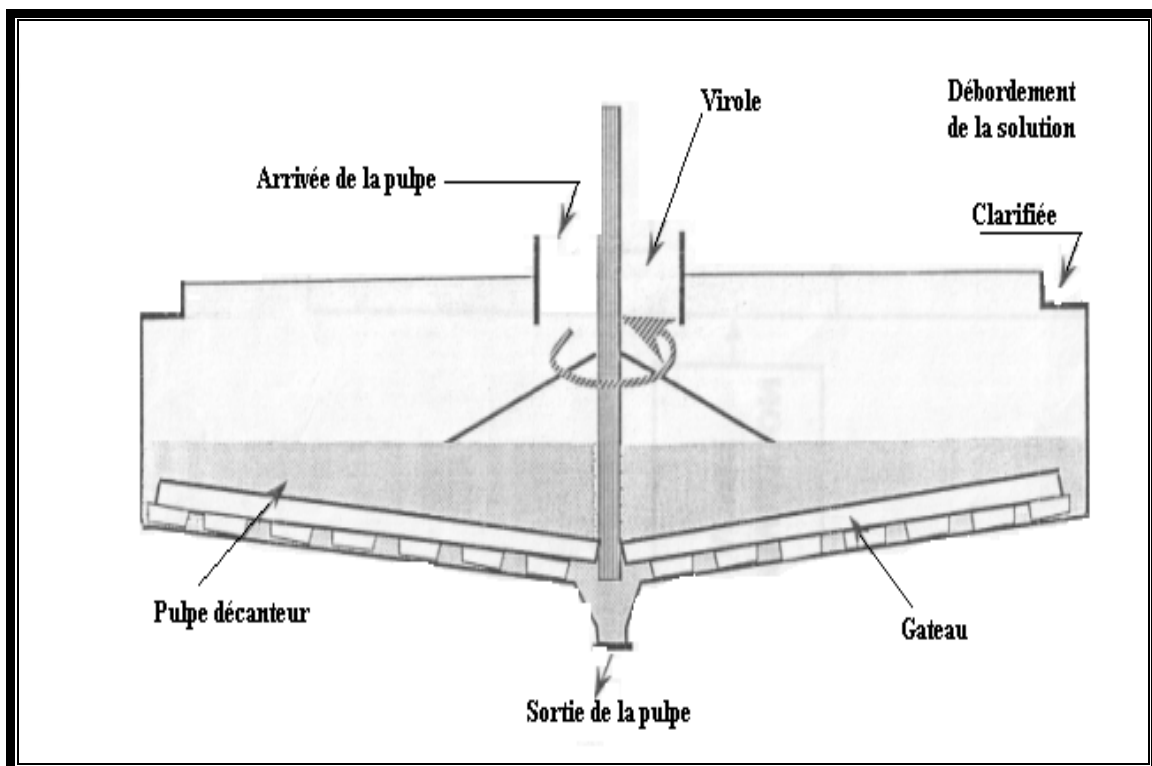
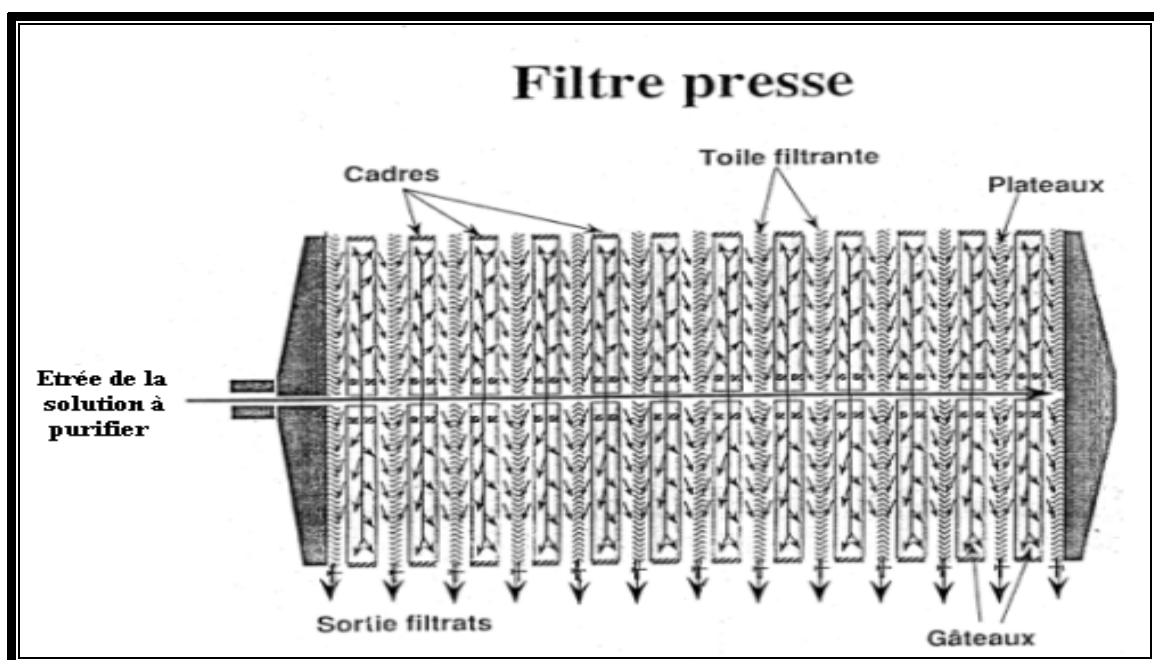


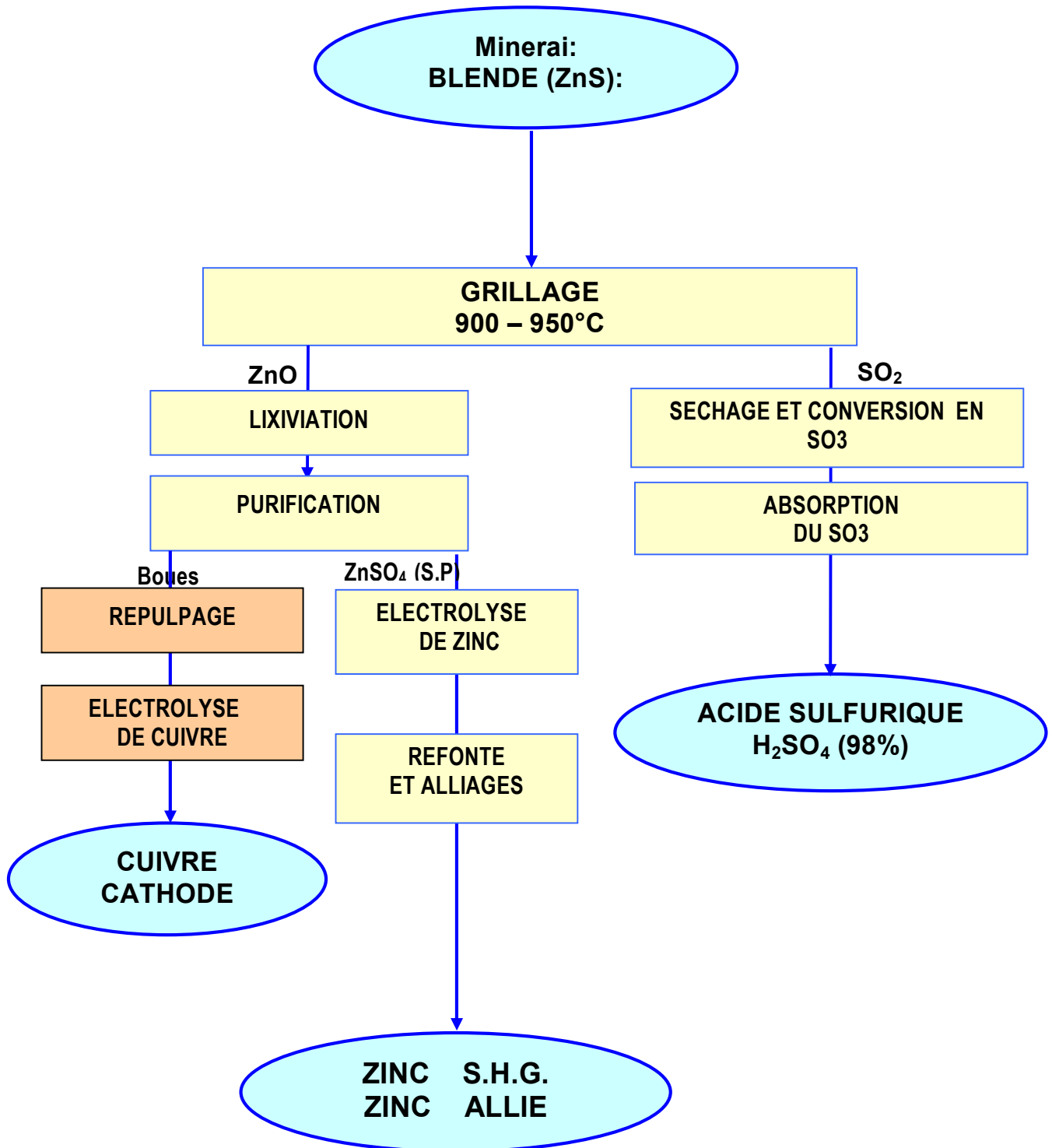
Figure 4 : Schéma d'un filtre presse :





Les Processus et Métiers d'ALZINC

## LOGIGRAMME – PROCESSUS DE PRODUCTION -ALZINC



# *Bibliographie*

## Bibliographie :

- [1]: J.Duchaussoy, « le zinc », presses universitaires de France, 1971.
- [2]: Jean Philibert, Alain Vignes, Yves Bréchet, Pierre Combrade, Métallurgie du minerai au matériau ,2002.
- [3]: Michel Darcy : « Métallurgie du zinc », technique de l'ingénieur.1988.
- [4]:V.Alexéeve, analyse qualitative, édition Mir, Mouscou. 1980.
- [5]: Guedria A. (1981) Comportement des métaux (Pb-Zn) dans des sols encroutés par le calcaire (région de Bougrine, Tunisie) : limites application à la prospection géochimique de ces métaux. Thèse en géologie. Université d'Orléans.
- [6]: M.ABDERABAH et J-M.BABY : « une vie de zinc : les minerais de zinc et leur application» -B.U.P Juillet, août et septembre 1994.
- [7]: H.Ramdani, l'amélioration de la mise en solution de l'oxyde de zinc au niveau de la lixiviation, Projet de fin d'étude, 2005.
- [8]: B.Hamoudi, « amélioration de l'extraction de zinc », projet de fin d'étude, 2004
- [9]: Afadil Hassan Doukou « influence du refroidissement sur la solidification du zinc et de ses alliages », projet de fin d'étude ,2004
- [10]: Ammour Mustapha « étude de certains produits de rejets de l'usine d'électrolyse de zinc ALZINC6-Ghazaouet », projet de fin d'étude, 2005
- [11]: A.Daoud et L.Benomrane, « extraction par procédé hydrométallurgique du zinc et l'Argent continus dans le minerai d'ALABED », projet de fin d'étude, 1996
- [12]: M.BERNARD et F. BUSNOT : chimie générale et minérale, aide mémoire. Dunod.
- [13]: ALZINC, documents technique, M.ZIANI, Formation sur site des techniciens en production Process de lixiviation, ALZINC 2004
- [14]: <http://w.w.w,mindat.org/min-2078.html>
- [15] : ALZINC document, procédés de fabrication du zinc
- [16] : ALZINC document, ALZINC qualité et environnement.
- [17] : ALZINC document, le zinc à Ghazaouet.
- [18] : ALZINC document, labo process sur absorption atomique.

- [19]: <http://ro.unctad.org/infocomm/francais/zinc/descript,htm>
- [20] : <http://w.w.w.fondsderevenunoranda.com/com/corporate/environnement,html> -24k-
- [21] : Sebai A. (2007) Impacts des rejets miniers sur l'environnement Cas des bassins versants des oueds Méllègue et Tessa (Tunisie Septentrionale). Thèse, Faculté des Science de Tunis. 259p.
- [22]: <http://webmineral.com/data/jarosite,shtml>
- [23] : A. VAN CEULEN et C.EUSEBE : «traitement des résidus de l'hydrométallurgie de zinc » Revue de métallurgie.
- [24] : E:\Métallurgie extractive du zinc - Wikipédia\_222\Métallurgie extractive du zinc - Wikipédia.htm
- [25] : E:\Métallurgie extractive du zinc - Wikipédia\_222\Zinc - Wikipédia.htm
- [26]: Dutrizac J.E., "The physical chemistry of iron precipitation in the zinc industry", in J.M. Cigan, T.S. Mackey and T.J. O'Keefe (Editors), Lead-Zinc-Tin '80. The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, (1979), pp. 532-564.
- [27]: Elgersma F., Witkamp F. and Van Rosmalen G.M., "Simultaneous dissolution of zinc ferrite and precipitation of ammonium jarosite", Hydrometallurgy, 34 (1993), pp. 23-47.
- [28]: Georges MÉRIGUET Séparation physique des phases (techniques de filtration). Technique de l'ingénieur.
- [29]: <http://w.w.w.sfc.fr/donnees/metaux/zn/texzn.ht>
- [30]: <http://www.galvaunion.com/fr/offre-galvanisation/centrifugation-galvanisation.php>