

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 par double lixiviation suivie d'une jarosite en utilisant comme solution d'attaque, la solution d'acide sulfurique provenant du retour cellules d'électrolyse (solution RC) en tenant compte des conditions physico – chimiques des réactions.
- Extraction par relevage à l'eau à température ambiante et à température 60°C pour éviter la redissolution des impuretés.

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.

1- Matériels et méthodes:

Les échantillons à traiter et à analyser (résidu lixiviation "bous filtres rotatif", retour cellules, underflow acide) ont été prélevés soigneusement des

différents sites de l'installation de lixiviation et ont fait l'objet de microanalyse au laboratoire centrale de l'usine ALZINC en utilisant les méthodes volumétriques et par absorption atomique pour déterminer, les caractéristiques chimiques des éléments extraits.

1.1- Mode de prélèvement :

Le prélèvement des échantillons a été effectué avec le plus grand soin 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.

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 41.3 % pour les essais effectués.

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.

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.

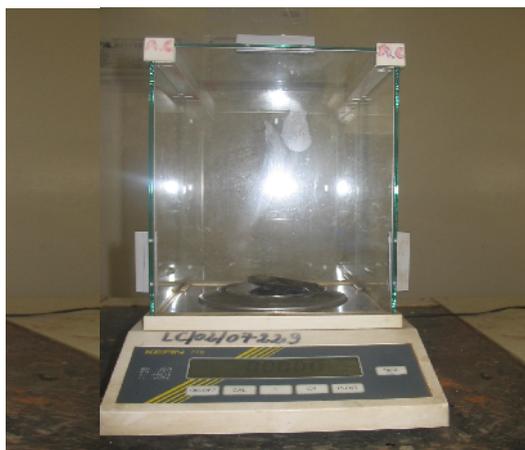


Figure .1: Photo de La balance de mesure de poids

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 :

$$C_a V_a = C_b V_b \quad (\text{IV .1})$$

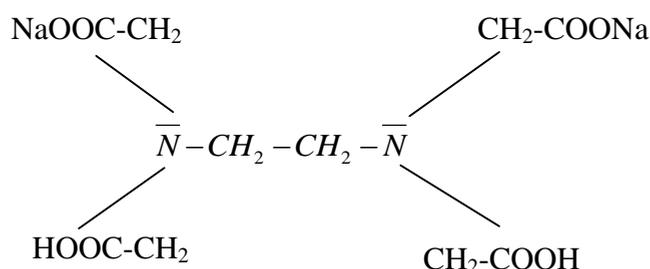
Cette relation traduit l'équivalence acido-basique. Pour déterminer expérimentalement la fin du dosage, nous utilisons :

- 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.

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 Zn^{2+} selon la réaction de complexation suivante :



$M = \text{Zn}$

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.

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.

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 « I » (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.

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.

ε : 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 .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 mesurer 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.).

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 ensuite prélever suivant un mode opératoire (pour analyse par absorption atomique)

Préparation des prises d'essais : pour le passage à 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 HNO₃.
- * Aller à sec.
- * Reprendre avec 30 ml HCl + H₂O.
- * 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:

$$X (\%) = \frac{\text{(Lecture courbex100 x dilution)}}{\text{(Prise d'essai x1000)}}$$

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

Calcule 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 ¼ (20 % du volume de dilution)

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

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 dépasse 20%. Des analyses en parallèle effectué par ALZINC ont montrées des teneurs en zinc se trouvant dans les résidus de lixiviation sous forme. Zn(tot), Zn(H₂O) et Zn(H₂SO₄) et qui sont dus à la mise en solution neutre et acide par suite de l'influence du fer se trouvant dans le concentre.

On donne la composition chimique de la blende et de résidu lixiviation d'après ALZINC.

Tableau 1: Composition chimique de la blende d'après ALZINC

Teneur en %	Blende Pérou	Blende Algérie Chabat el Hamra
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 ₂	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 .2 : Composition chimique de résidu lixiviation d'après ALZINC

Teneur en %	03/2010	04/2010
Zn	20.38	21.42
Zn(H ₂ SO ₄)	10.75	10.41
Zn(H ₂ O)	4.62	4.24
Cd	0.12	0.10
Ag(g/l)	340	300
Fe	28.00	28.05
Pb	3.79	4.74
Cu	0.83	1.02
S(SO ₄ ^{2-oo})	5.82	4.93
S(S ²⁻)	0.20	0.16
SiO ₂	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 a 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 a 4% et d'augmenter le rendement d'extraction du zinc.

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).

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.

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 HNO₃.
- * Aller à sec.
- * Reprendre avec 10 ml HCl + 10ml H₂O + 5 ml H₂SO₄ .
- * Bouillir.
- * Transvaser-le tout dans une fiole jaugée de 250 ml contenant déjà 10ml H₂O₂ + 50ml NH₄Cl.
- * Neutraliser avec NH₄OH + 15 ml en excès.

- * Refroidir puis jauger à 250 ml avec H₂O 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 H₂O.
- * 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 H₂O 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 NH₄ OH coloration bleu de la solution. .
- * Rendre acide avec HCl1/1 jusqu'à coloration jaune de la solution.
- * Verser 200 ml H₂O.
- * 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_2SO_4

Mode opératoire : dans un erlen

- * Introduire une prise d'essai de 2.5 gr de résidu à analyser.
- * Ajouter 200 ml H_2O .
- * Puis 7 ml H_2SO_4 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_2O_2 .
 - * 50 ml NH_4Cl .
 - * Neutraliser avec NH_4OH + 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_2O .
 - * 30 ml solution tampon pH (5,5 - 6).
 - * 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 H₂O 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:

On a intérêt à 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)_4^{2-} . le tampon PH= 4 à 5 est un compromis permettant un bon titrage du Zn^{2+} .

2.1. 2-Dosages du fer :**a) Dosage du Fer dans le résidu:**

Mode opératoire : dans un erlen

Attaquer 1g d'échantillon par 7ml HNO₃ et 21ml HCl. Evaporer à sec. Reprendre par 10 ml HCl et 20 ml HClO₄ évaporer à fumées blanches. Laisser refroidir Ajouter 50 ml H₂O et 10ml H₂O₂ Neutraliser avec NH₄ OH filtrer à chaud dans un erlenmeyer de 500ml, après filtration reprendre le précipité dans le 1^{er} 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 SnCl₂ jusqu'à réduction complète du fer(la solution devienne incolore) laisser refroidir puis

ajouter 200ml H₂O + 15ml HgCl₂+10ml H₂SO₄ a 20%+5ml H₃PO₄+3 gouttes de phényle amine. Titrer avec K₂Cr₂O₇

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 H₂SO₄ à20%+ 5ml H₃PO₄. Ajouter 3 gouttes de phényle amine

Titrer avec K₂Cr₂O₇ jusqu'à coloration bleue violette

Calcul :

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

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 H₂O et quelques gouttes de H₂O₂, ainsi que 3 gouttes de méthyle orange.

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

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 piégeage du fer sous forme de complexe insoluble facilement éliminé.
- ❖ *Relavage neutre* qui consiste à laver les résidus à l'eau légèrement chauffée afin d'éviter toute redissolution des impuretés et d'extraire le zinc.

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 du 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 bécher, 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 8 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 .3 : Composition chimique du résidu lixiviation à traiter

Zn%	Zn(H ₂ O)%	Zn(H ₂ SO ₄)%	Fe%	Cd%	Cu%	Pb%	Al%	Ca%	As%	H ₂ O%
22.74	8.94	12.58	25.75	0.10	0.70	4.65	/	0.73	0.05	40.82

Tableau .4: 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 ⁺ (g/l)
52.28	0.87	0.38	8.32	1.50	1.69	4	152

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 (152g/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 55°C, 65°C, 75°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 90 et à 120 minutes.

a) Préparation de la solution RC :

On a préparé 3 solutions RC_i

RC₁ : solution à pH 1.5 Prélever 3 ml de la solution à l'aide d'une pipette, Transvaser dans une fiole jaugée de 2 litres. Jauger avec de l'eau distillée.

RC₂ : solution à pH 2.5 Prélever 1.8 ml de la solution à l'aide d'une pipette, Transvaser dans une fiole jaugée de 2 litres. Jauger avec de l'eau distillée.

RC₃ : solution à pH 3.5 Prélever 0.5 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'ataque on utilisé un pH mètre, cet appareil a été soigneusement étalonné et nettoyé avant chaque mesure.



Figure .3 : photo de pH mètre

b) 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 bécher de 1000 ml, et laisser agiter à l'aide d'un agitateur sur plaque chauffante. Après le temps fixée 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 et 83 ml de l'eau distillée, introduire dans un bêche de 1000ml
- Laisser sur plaque chauffante pendant 5 minutes puis on ajoute 200 g de résidu petit a petit tout en agitant

- Contrôler la température, en essayant de la stabilisée, ainsi que le degré d'agitation.
- Après l'heure fixée (90 ou 120minutes) 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 .5: 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)		90	120	90	120	90	120
Température (°C)		55	55	65	65	75	75
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)		62.19	66.28	73.17	85.36	101.01	111.15
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	19.17	18.78	18.62	17.98	17.10	16.20
	Zn(H ₂ SO ₄)	6.24	6.02	6.21	5.31	4.90	4.18
	Zn(H ₂ O)	3.62	3.35	3.00	2.75	2.59	2.31

Tableau .6: teneur en mg/l des éléments présent dans le filtrat après
l'extraction humide du zinc a pH 1.5
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	90	120	90	120	90	120
Température (°C)	55	55	65	65	75	75
Fe ^{tot}	2452	2515	2599	2673	2863	2913
Fe ⁺⁺	738.21	858.87	896.32	908.19	946.31	1020.12
Cu	410	618	725	800	825	856
Cd	222	238	237	250	306	336
Pb	3.99	4.56	5.89	6.12	7.28	8.88

Tableau .7: teneur en % des éléments présent dans le résidu après l'extraction
humide du zinc a pH 1.5
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	90	120	90	120	90	120
Température (°C)	55	55	65	65	75	75
Fe	27.77	28.12	28.25	27.93	27.85	27.54
Cu	0.64	0.63	0.57	0.52	0.53	0.51
Cd	0.10	0.096	0.090	0.088	0.085	0.083
Pb	6.21	5.32	3.85	3.56	3.06	3.02

Tableau .8: 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)		90	120	90	120	90	120
Température (°C)		55	55	65	65	75	75
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)		41.21	43.36	43.45	50.95	55.47	61.20
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	20.38	20.02	19.56	19.92	19.71	19.21
	Zn(H ₂ SO ₄)	8.14	7.51	7.11	6.74	6.14	5.47
	Zn(H ₂ O)	4.17	4.15	3.91	3.82	3.74	3.65

Tableau .9: teneur en mg/l des éléments présent dans le filtrat après l'extraction humide du zinc a pH 2.5
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	90	120	90	120	90	120
Température (°C)	55	55	65	65	75	75
Fe ^{tot}	1245	1283	1897	1327	1434	1541
Fe ⁺⁺	494.14	556.12	620.43	796.32	858.10	912.62
Cu	100	160	175	210	218	279
Cd	181	200	233	271	312	353
Pb	4.02	4.72	6.34	6.60	7.72	8.14

Tableau .10: teneur en % des éléments présent dans le résidu après l'extraction humide du zinc a pH 2.5

(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	90	120	90	120	90	120
Température (°C)	55	55	65	65	75	75
Fe	31.47	31.13	31.24	30.80	30.91	29.78
Cu	0.67	0.67	0.65			
Cd	0.11	0.10	0.10	0.095	0.089	0.086
Pb	6.36	5.82	4.18	3.80	3.33	3.16

Tableau .11: 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)	90	120	90	120	90	120	
Température (°C)	55	55	65	65	75	75	
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)	37.84	40.80	41.56	43.32	47.69	52.42	
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	21.78	21.21	20.75	20.52	20.23	19.82
	Zn(H ₂ SO ₄)	9.56	9.35	9.12	8.75	8.28	7.96
	Zn(H ₂ O)	5.45	5.21	5.12	4.81	4.71	4.52

Tableau .12: teneur en mg/l des éléments présent dans le filtrat après
l'extraction humide du zinc a pH 3.5
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	90	120	90	120	90	120
Température (°C)	55	55	65	65	75	75
Fe ^{tot}	1155	1214	1294	1312	1345	1417
Fe ⁺⁺	185.24	205.52	246.26	325.63	398.47	456.74
Cu	82	100	109	195	204	278
Cd	151	148	210	251	310	328
Pb	2.25	2.58	5.80	6.12	6.94	7.96

Tableau .13 : teneur en % des éléments présent dans le résidu après l'extraction
humide du zinc a pH 3.5
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	90	120	90	120	90	120
Température (°C)	55	55	65	65	75	75
Fe	40.23	39.21	38.64	38.27	32.57	30.78
Cu	0.65	0.66	0.68	0.65	0.64	0.57
Cd	0.13	0.12	0.10	0.10	0.099	0.097
Pb	6.54	6.21	5.31	4.09	3.50	3.17

3.2 Méthode d'extraction par double lixiviation suivie d'une Jarosite :

Essai:

L'expérience consiste à attaquer une quantité du résidu (200 g) par :

- 170ml d'une solution de retour cellules pur
- 40ml de H_2SO_4 concentré
- 50 ml de $MnSO_4$
- 5 g de MnO_2
- 20 g de ZnO
- 50 ml de NH_4OH

Mode opératoire:

1^{ère} étape de l'expérience:

- Prendre 170 ml d'une solution de retour cellules pur et 83 ml de l'eau distillée, introduire dans un bêcher de 1000 ml
- Laisser sur plaque chauffante pendant 5 minutes puis on ajoute 200 g de résidu petit a petit tout en agitant
- Laisser sur plaque chauffante pendant 60 minutes tout en agitant
- Contrôler la température a $90^{\circ}C$, en essayant de la stabilisée, ainsi que le degré d'agitation.
- Après l'heure fixée (120 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 $105^{\circ}C$, Broyer le résidu sec à l'aide d'un broyeur à cylindres.
- Le résidu obtenu subit un lavage à l'eau acidulée à pH 2.5 de 400 ml

2^{ème} étape de l'expérience

On ajoute au filtrat obtenu:

- 40ml de H₂SO₄ concentré
- 50 ml de MnSO₄
- 5 g de MnO₂
- 20 g de ZnO
- 44 ml de NH₄OH

- Laisser sur plaque chauffante pendant 60 minutes tout en agitant
- Contrôler la température à 90°C, en essayant de la stabiliser, ainsi que le degré d'agitation.
- Après le temps fixé (60 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.
- Le résidu obtenu subit un lavage à l'eau acidulée à pH 2.5 de 400ml

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

Tableau .14: teneur en zinc dans l'extraction humide du zinc par procédé jarosite

1^{ère} étape (Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)		120
Température (°C)		90
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)		185.13
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	11.51
	Zn(H ₂ SO ₄)	8.06
	Zn(H ₂ O)	4.43

Tableau .15: teneur en mg/l des éléments présent dans le filtrat après l'extraction humide du zinc par procédé jarosite

1^{ère} étape (Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	120
Température (°C)	90
Fe ^{tot}	2837
Fe ⁺⁺	2.45
Cu	341
Cd	12.18
Pb	5.15

Tableau .16 teneur en % des éléments présent dans le résidu après l'extraction humide du zinc par procédé jarosite (1^{ère} étape)
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	120
Température (°C)	90
Fe	26.87

Tableau .17: teneur en zinc dans l'extraction humide du zinc par procédé jarosite avec lavage des boues (1^{ère} étape)
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)		60
Température (°C)		25
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)		143.46
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	10.17
	Zn(H ₂ SO ₄)	6.93
	Zn(H ₂ O)	1.78

Tableau .18: teneur en mg/l des éléments présent dans le filtrat après l'extraction humide du zinc par procédé jarosite avec lavage (1^{ère} étape)
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	60
Température(°C)	25
Fe ^{tot}	8.36
Fe ⁺⁺	321
Cu	395
Cd	68.14
Pb	7.74

Tableau .19: teneur en zinc dans l'extraction humide du zinc par procédé jarosite avec lavage (2^{ème} étape)
(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	120	
Température (°C)	90	
Teneur en zinc dans le filtrat (g/l)	182.52	
Teneur en zinc dans le résidu (%)	Zn (total)	7.94
	Zn(H ₂ SO ₄)	5.82
	Zn(H ₂ O)	1.23

Tableau .20: teneur en mg/l des éléments présent dans le filtrat après l'extraction humide du zinc par procédé jarosite avec lavage (2^{ème} étape)

(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps (minutes)	120
Température(°C)	90
Fe ^{tot}	2.25
Fe ⁺⁺	114,5
Cu	249
Cd	410
Pb	5.70

Tableau .21: teneur en % des éléments présent dans le résidu après l'extraction humide du zinc par procédé jarosite avec lavage (2^{ème} étape)

(Prise d'essai du résidu solide lixiviation m=200 g)

Temps(minutes)	120
Température(°C)	90
Fe	52.58

3.3 Méthode d'extraction par relavage à l'eau :

La méthode consiste à laver les résidus avec une eau de process en faisant varier la température à la température ambiante et à 60°C

Pour traiter les résidus solides de la lixiviation avec un second lavage, on a effectué des prélèvements des échantillons avec le plus grand soin pour que ces échantillons soient représentatifs. Les prélèvements ont été effectués au niveau au de:

- Underflow de décanteur de la lixiviation acide (U.F.A)
- Boues des filtres rotatifs (B.F.R)

Où sont notés les points suivants : origine de prélèvement, puis on analyse chaque échantillon

Mode opératoire:

On fait subir aux boues filtre rotatif le traitement suivant:

- Temps de réaction 01 heure.
- Température ambiante, puis à 60°C
- Concentration 500 g de résidus humides par litre d'eau.
- Après l'heure fixée (60 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 :

Essai 1 :

Tableau .22: Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante

(Teneur des éléments présent dans les boues)

Désignation	Boues				
	Zn _{tot} %	ZnH ⁺ %	ZnH ₂ O%	Feg/l	H ₂ O%
U.F.A	25.87	15.46	8.24	20.76	47.35
B.F.R	24	15.18	6.61	25.97	40.23
B.F.R relavées a température ambiante	23.10	14.86	4.51	30.53	/

Tableau .23: Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température ambiante

(Teneur des Eléments présent dans le filtrat des B.F.R relavées)

Filtrat					
Zng/l	Fe ⁺⁺ mg/ l	Fe _{tot} mg/ l	Cd mg/l	Pb mg/l	Cu mg/l
20.89	11.06	22.9	16.0	2.66	17 .5

Essai 2 :

Tableau .24: Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température 60°C
(Teneur des éléments présent dans les boues)

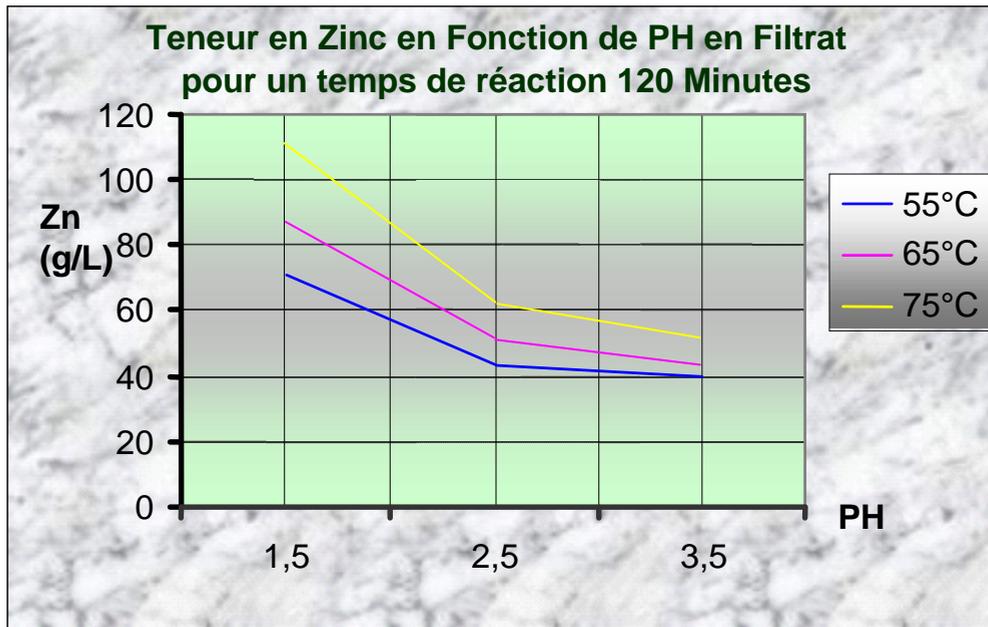
Désignation	Boues				
	Zn _{tot} %	ZnH ⁺ %	ZnH ₂ O %	Fe g/l	H ₂ O%
U.F.A	25.87	15.46	8.24	20.76	47.35
B.F.R	24	15.18	6.61	25.97	40.23
B.F.R relavées a 60°C	20.66	14.25	2.87	28.29	/

Tableau .25: Traitement des résidus de lixiviation par relavage neutre à température 60°C
(Teneur des Eléments présent dans le filtrat des B.F.R relavées)

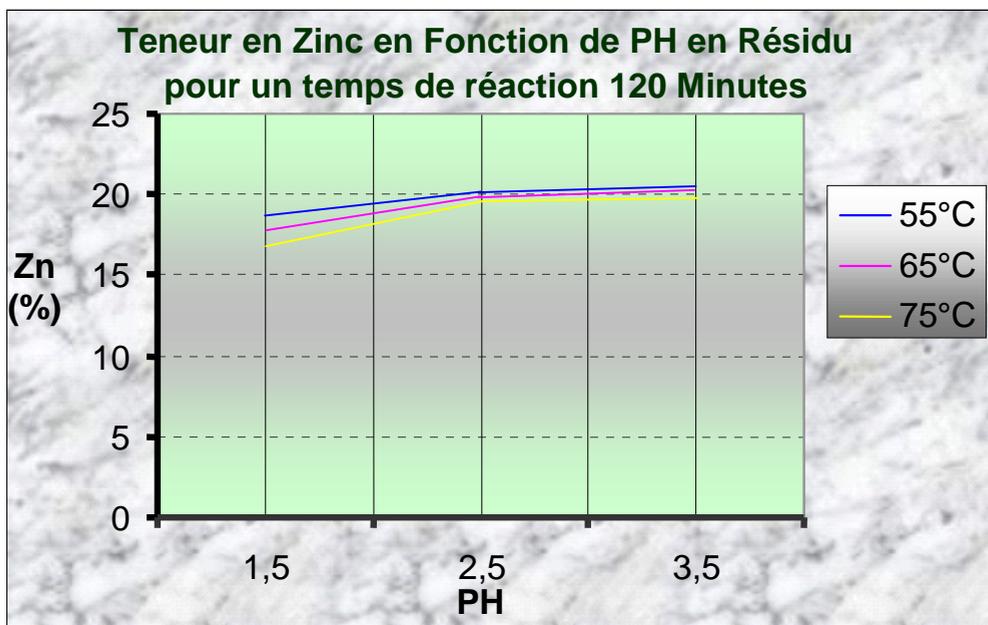
Filtrat					
Zn g/l	Fe ⁺⁺ mg/l	Fe _{tot} mg/l	Cd mg/l	Pb mg/l	Cu mg/l
23.65	4.42	26.7	22.6	6.24	20.7

4- Les graphes :

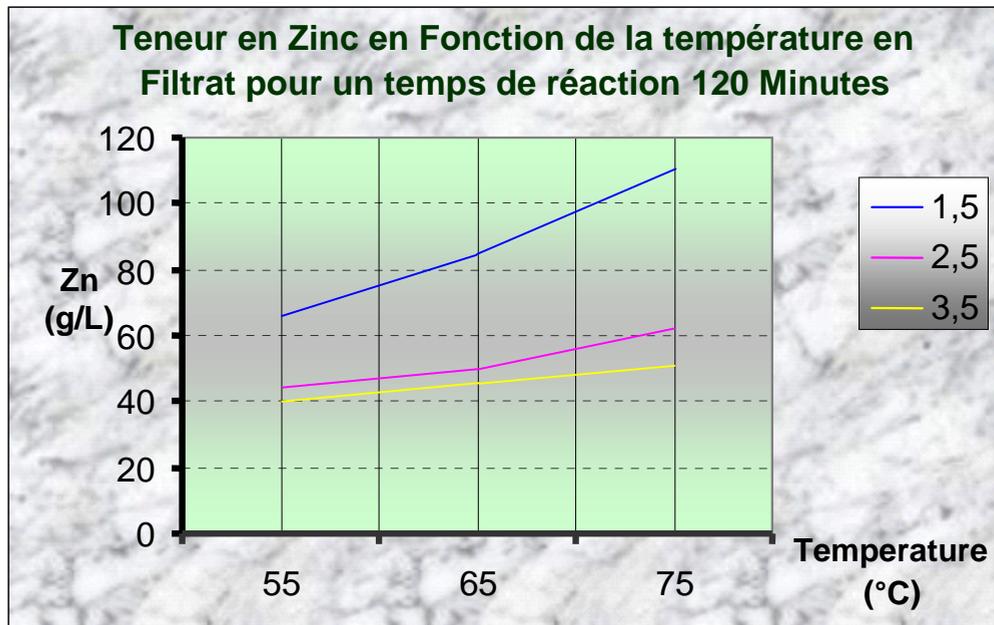
Graphe 1



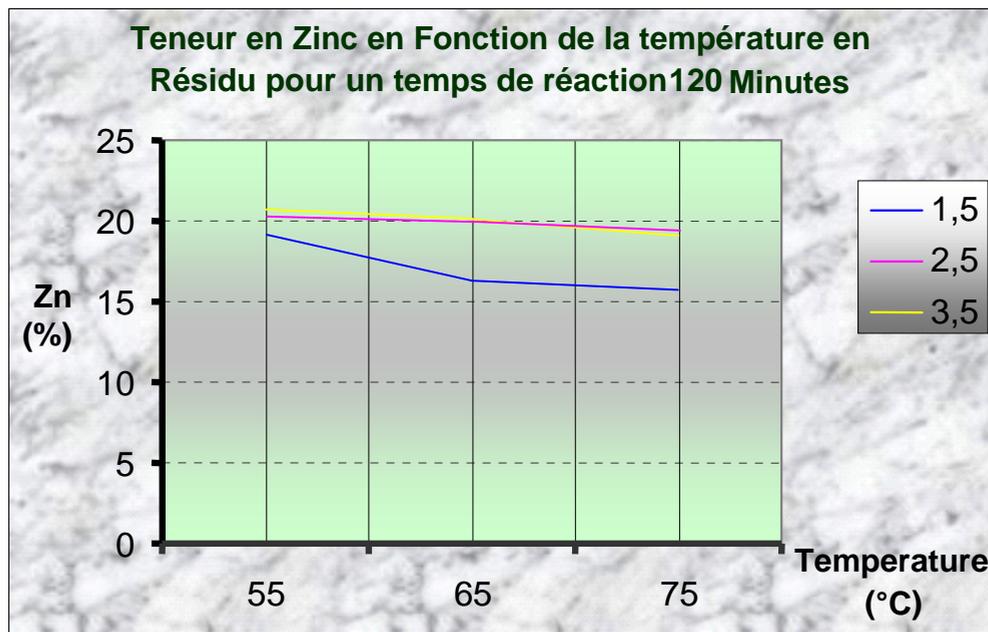
Graphe 2



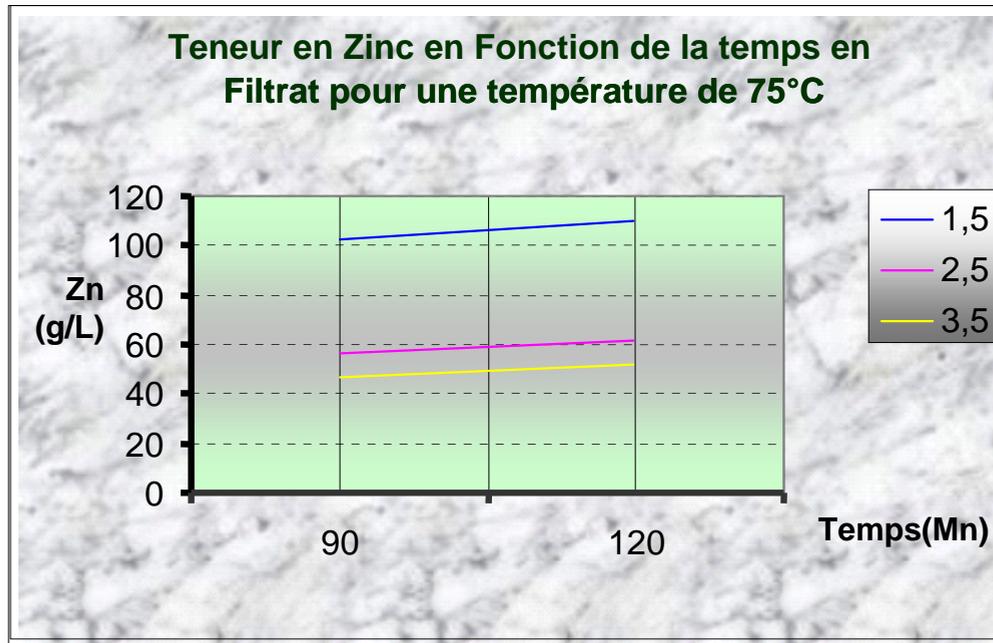
Graphe 3



Graphe 4



Graphe 5



Graphe 6

