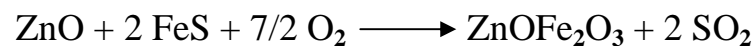


Introduction :

L'extraction humide du zinc par lixiviation est l'opération technologique qui consiste à un passage du zinc en solution (mise en solution) qui peut se faire en milieu neutre et en milieu acide. Cette transformation n'est pas complète et il en résulte des résidus solides contenant plus de 21% de zinc et d'autres éléments ; dans ces résidus le zinc se trouve sous la forme d'oxydes mixtes de zinc et de fer insoluble dans la solution aqueuse d'acide Sulfurique utilisée lors de l'extraction selon la réaction :



Plus la concentration en fer du minerai est grande, plus la quantité des métaux qui deviennent insolubles durant le grillage est grande. 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 MeOFe_2O_3 dans laquelle **Me** représente n'importe quel métal qui accompagne le fer dans les concentrés.

Dans les résidus solides, le zinc peut se trouver sous quatre formes.

- **ZnS** insoluble.
- **Zn (ZnO)** soluble dans H_2SO_4 , insoluble dans l'eau.
- **Zn (ZnSO₄)** soluble dans l'eau.
- **ZnO.Fe₂O₃**. Ferrites de zinc insolubles dans les conditions normales.

Ces formes de zinc, principalement la dernière forme, il est souvent difficile d'extraire le zinc en solution par le procédé de double lixiviation. Il sera nécessaire de compléter l'extraction humide par un autre procédé tel que le procédé Jarosite, goethite ou hématite qui consiste à former un complexe de fer facilement filtrable.

Nous sommes intéressés dans ce travail, à l'extraction du zinc et au procédé d'extraction à partir des résidus solides de lixiviation. Ces résidus

riches en zinc et d'autres éléments présentent d'une part l'inconvénient majeur du procédé de la double lixiviation et d'autre part une menace pour l'environnement en cas de stockage à l'air.

1- Procédés de Traitement des résidus lixiviation

1.1 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 :

a) Four Waelz : Le résidu séché est mélangé avec les poussières de coke dans un four tournant fonctionnant en continu, dans lequel le gaz et les 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.

b) 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.

1.2 Procédés humides :

Le zinc a été récupéré des concentrés de sulfure par les itinéraires hydrometallurgiques 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

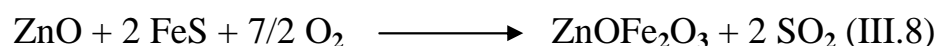
Le fer dissous à la lixiviation acide ne peut être éliminé par simple neutralisation car l'hydroxyde formé a des caractéristiques de filtration médiocres. Les procédés actuellement utilisés pour précipiter le fer sous une forme filtrable sont les suivants:

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 $\text{Me O Fe}_2\text{O}_3$ 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 minerai, le zinc est sous quatre formes.

- **ZnS** insoluble.
- **Zn (ZnO)** soluble dans H_2SO_4 , insoluble dans l'eau. Cette perte

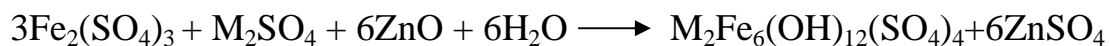
Est due à un lessivage acide imparfait ou à une défection des hydrocyclones (passage de grosses particules difficilement attaquables).

- **Zn (ZnSO₄)** soluble dans l'eau, perte due à un manque de lavage aux filtres-rotatifs.

- **ZnO.Fe₂O₃**, Ferrites de zinc insolubles dans les conditions normales de marche.

1° Procédé jarosite:

C'est celui qui est adopté le plus souvent. Les jarosites regroupent une famille de composés cristallins dont la composition générale est : Fe(OH)₁₂(SO₄)₄M₂ ou M est un ion alcalin Na⁺, K⁺, N⁺ mais peut être également H₃O⁺ ou bien Ag^{+1/2}Pb⁺⁺, etc. la forte concentration en SO₄²⁻ 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 NH₄. Il faudra plus limiter l'acidité par une addition de calcine au cours de la précipitation qui correspond à la réaction:



L'ion M généralement adopté est l'ammonium. La température est de l'ordre de 90°C.

Cette précipitation entraîne une diminution de la teneur en sulfate, qu'il faudra compenser par un apport d'acide sulfurique. Elle est le plus souvent pratiquée en deux étapes à contre-courant, la première terminée à 10 g/l d'acide, la seconde, à pH 5 pour diminuer au mieux la teneur en fer de la solution, qui reste autour de 1 à 2 g/l. 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 sur décharge, lavée avec une solution acide 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.

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 .

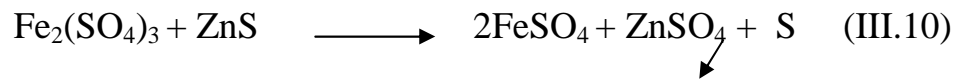
N.B : Le procédé Jarofix traite environ 160 000 tonnes par année de résidus de jarosite. Suivant ce procédé de classe mondiale mis en service à la fin de 1998, le matériel épaissis du processus de lixiviation est pompé dans trois filtres à courroie pour l'égouttage et le lavage.

2° Procédé goethite:

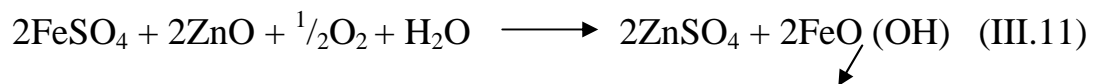
Dans ce cas, on évite la perte de sulfate en précipitant le fer sous forme $\text{FeO}(\text{OH})$. La plage de température est de 80 à 90°C; il faut également neutraliser l'acidité par un apport de calcine, et maintenir le pH, mesuré à 70°C au-dessus de 2.8 à 3.0 .comme la solution contenant le fer est sorti 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^{3+} soit faible, d'où deux méthodes:

a) Apport de la solution contenant Fe^{3+} en continu à la vitesse ou ce fer est précipite : 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:

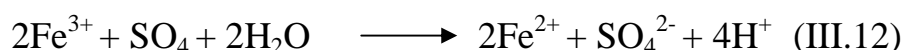


Les agitateurs sont des turbines, pour assurer une bonne émulsion de l'oxygène. Des éléments en solution tels que le cuivre favorisent l'oxydation. Notons que la réduction préalable de Fe^{3+} en Fe^{2+} permet de réduire de 1/3 la quantité de calcine nécessaire, donc de diminuer d'autant les pertes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

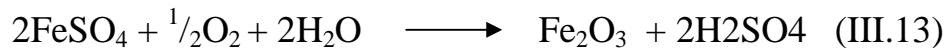
3° Procédé hématite:

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 SO_2 , ceci mettant en solution le fer à l'état divalent, selon la réaction :



Le Cu^{++} est précipité par H_2S 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 :



2- 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 que ALZINC .

