



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
Et de la recherche scientifique
Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen
Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire

De Fin d'Etudes

Présenté pour l'Obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat
Option : Chimie et Génie des Procédés

Thème.

Amélioration de l'extraction du zinc (ALZINC)

Présenté par :

BEKKOUCHE M'hamed Tani

Soutenu le 26/02/2012
Devant le jury composé de :

Mr : B. BENGUELA

Président

Université. Tlemcen

Mr : M. BENHAMMOU

Encadreur

Université. Tlemcen

Mr : K.MEDJAHED

Examineur

Université. Tlemcen

Mr : F. GUANFOUD

Examineur

Université. Tlemcen

Promotion : 2010-2011

Created with

 **nitroPDF** professional

download the free trial online at nitropdf.com/professional

(SOMMAIRE)

INTRODUCTION	01
 CHAPITRE I : Description du Zinc	
1. Historique et présentation de l'élément.....	03
2. Etat naturel	03
3. Propriétés physiques.....	04
4. Propriétés chimiques	04
5. Propriétés biologiques	06
6. La lutte contre la corrosion.....	07
 CHAPITRE II : Utilisation du Zinc	
1. Utilisation et application du Zinc	0903
 CHAPITRE III: ELABORATION DU ZINC	
1- Introduction.....	13
2- Présentation de l'usine	13
3- Procédés d'élaboration du Zinc	17
3-1- Procédé par pyrométallurgie.....	17
3-2- Procédé par hydrométallurgie :(ALZINC)	20
4- Comparaison des procédés pyro et hydrométallurgique.....	37
 CHAPITRE IV : ENVIRONNEMENT	
Environnement, Pollution, Sécurité	40

CHAPITRE V : PROCEDES DE TRAITEMENT	
1-Introduction.....	47
2- Procédés Thermiques.....	45
3- Procédés Humides.....	45
4- Choix de procédé de traitement des résidus lixiviation.....	50
 CHAPITRE VI : METHODES D'ANALYSES ET RESULTATS	
Introduction	54
1- Matériels et Méthodes.....	54
2- Essais de laboratoire	62
3- Méthodes d'extractions du zinc des résidus lixiviation.....	69
 CHAPITRE VII : INTERPRETATIONS	
1- Causes des pertes du zinc.....	93
2- Extraction acide de zinc	94
3- Extraction acide de zinc suivie de Jarosite	96
4- Extraction neutre de zinc	97
 CONCLUSION	 98
BIBLIOGRAPHIE	99

Introduction:

Dans le cadre de l'élaboration de notre mémoire de fin d'études dans la filière « Chimie et génie des procédés » et ayant pour thème « l'amélioration de l'extraction de zinc » nous fumes orientés vers l'usine d'électrolyse de zinc (société ALZINC) implantée dans la ville de Ghazaouet, située à l'extrême Ouest du pays. Cette usine, créée en 1974 se doit de s'aligner, de nos jours, avec les normes universelles pour une meilleure compétitivité internationale et ce, par:

- Consommation obligée de concentrés de zinc à fortes teneurs en fer.
- Augmentation du taux d'extraction de 89%, actuellement, à un taux des usines similaires, à travers le monde, 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 (43200 t/An de zinc).

Pour être rentable il faut produire mieux et plus pour atteindre les objectifs avec un meilleur rendement et ainsi faire face au prix de revient de la matière première qui ne cesse d'augmenter pour assurer un approvisionnement régulier.

Après notre tournée à travers les différents services ayant duré plusieurs semaines, nous avons constaté que la qualité et la quantité du zinc jouaient un rôle déterminant dans la performance de l'usine.

Ainsi, le zinc perdu lors de ses différentes étapes de fabrication, ne fait qu'influer négativement sur la performance et la rentabilité de l'usine.

C'est dans ce souci que notre mission fut menée afin de déterminer les différents facteurs engendrant cette perte de zinc et d'en préconiser une éventuelle solution de récupération.

INTRODUCTION

Les résultats de notre analyse, menée à travers l'ensemble des étapes du process (grillage-lixiviation-purification-électrolyse et la refonte), nous amènent à déduire que la plus importante perte de zinc, se situe au niveau de la lixiviation (environ 1,4 tonne qui se trouve dans le résidu solide de lixiviation pour une production journalière de 120 tonne de lingots de zinc, soit 1,16%). Ainsi et dans le but recherché par notre mission, notre étude s'est basée, essentiellement, au niveau de cette étape.

Dans ce contexte, il nous a été confié d'effectuer des expériences au sein du laboratoire de l'usine qui consistent à traiter un résidu par une solution acide épuisée d'électrolyse et d'en étudier les paramètres influant sur la récupération 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 différentes structures et la fabrication du zinc au sein de cette unité ; dans le chapitre III nous présenterons une étude sur l'environnement, pollution et sécurité ; le chapitre IV comprendra l'étude sur les traitements des résidus de la lixiviation ; le chapitre V est une présentation des méthodes d'analyses et de leurs résultats ; dans le dernier chapitre nous interpréterons ces résultats.

Enfin nous terminerons ce mémoire par une conclusion, où nous évoquerons les recommandations dans le but d'améliorer l'extraction du zinc pour une meilleure rentabilité pour l'économie du pays.

1. Historiques et présentation de l'élément :

Le zinc est un élément de transition de numéro atomique $Z = 30$, il appartient au groupe II B de la classification périodique des éléments.

Connu depuis fort longtemps ; en particulier, l'oxyde de zinc ZnO est employé depuis l'antiquité comme pigment blanc, sous le nom de blanc de *zinc* ou *blanc de Chine*, des siècles avant d'être découvert sous sa forme pure, le zinc était connu à l'état d'alliage avec le cuivre pour former le laiton principalement. Il était également utilisé dans les soins des douleurs oculaires. On retrouve des exemples de ces différents emplois sous le règne de l'empereur romain Augustus, qui régna de l'an vingt avant Jésus Christ à l'an quarante après JC.

Les premières expériences de fonte et d'extraction étaient réalisées en Chine et en Inde (1000 après JC).

Décrit depuis le XVIème siècle⁽¹⁾, mais la connaissance moderne du zinc est attribuée au chimiste allemand : Andréas Marggraf qui a pu l'isoler en 1746. D'ailleurs le mot zinc vient de l'Allemand « zinke » qui signifie pointe en français[1]. Le premier procédé industriel fut inventé par le chimiste liégeois l'abbé Daniel Dony, à qui Napoléon 1^{er} avait concédé la mine de moresnet (Namur), à charger pour lui de rechercher le moyen d'en extraire le minerai. La première usine de fusion de zinc à grande échelle dans le monde occidental a été construite à bristol, en Angleterre, en XVIII ème siècle[2].

(1) L'élément est cité dans De re metallurgica, ouvrage du médecin et philosophe suisse Théophraste Von Hœnheim ou Paracelse (1493-1 541).

2. Etat naturel :

Le zinc est le vingt-quatrième élément le plus important de la croûte terrestre où il représente environ 0.02% de la lithosphère⁽²⁾; il est donc relativement abondant. Ses principaux minerais, tous à l'état d'oxydation (+II) sont, par ordre d'importance quantitative décroissante :

- La blende : sulfure de zinc ZnS ;
- La smithsonite : carbonate de zinc $ZnCO_3$;
- La willémitte : silicate de zinc $ZnSiO_4$;
- L'hémimorphite : calamine $Zn_4Si_2O_7(OH)_2, H_2O$;
- La zincite : oxyde de zinc ZnO ;
- La franklinite : oxyde mixte de zinc et de fer $Zn(FeO_2)O_2$.

En fait, les métallurgistes désignent par blendes tous les minerais sulfurés et donnent le nom de calamines aux autres.

Dans les minerais, Zn est très souvent associé à Pb et Cd ainsi qu'à Fe, Cu, Bi, Sb, As, Ge, In, Ag, Au... La teneur en Zn des minerais tout venant est de 4 à 20%. Les grandes exploitations se situent notamment, au Canada, aux états unis (Colorado, Utah), en Australie et au Pérou.

(2) Distribution du zinc dans la croûte terrestre : 70 à 170 10^{-6} % en masse.

3. Propriétés physiques :

Le zinc est un métal blanc bleuâtre son numéro $Z = 30$ et sa configuration électronique de l'état fondamental est : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}$. Le zinc présente cinq isotopes stables : ^{64}Zn (48,9 %), ^{66}Zn (27,8 %), ^{67}Zn (4,1 %), ^{68}Zn (18,6 %) et ^{70}Zn (0,5 %) ; la masse atomique moyenne ressort à 65,38g /mol. Le zinc métallique cristallise dans le système hexagonal compact, sa masse volumique est de 7130 Kg/m³, les températures de fusion et d'ébullition du zinc sont remarquablement basses pour un métal : fusion à 419,5°C (692,7K) et ébullition à 907°C (1180K). Il est malléable entre 100 et 150°C et devient cassant au dessus de 200°C ainsi qu'au dessous de 5°C. Voici quelques autres propriétés du zinc :

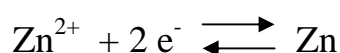
- Dureté Vickers : 2-6 ypsum ;
- Résistivité électrique : 5,96 $\mu\text{ohm.cm}$;
- Résistance à la traction : 19 daN/mm² ;
- Conductibilité thermique : 113W/m.K.

4. 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, insoluble. Cette caractéristique du zinc explique l'usage qui est en fait dans le bâtiment. Le zinc est insensible à la plupart des substances organiques.

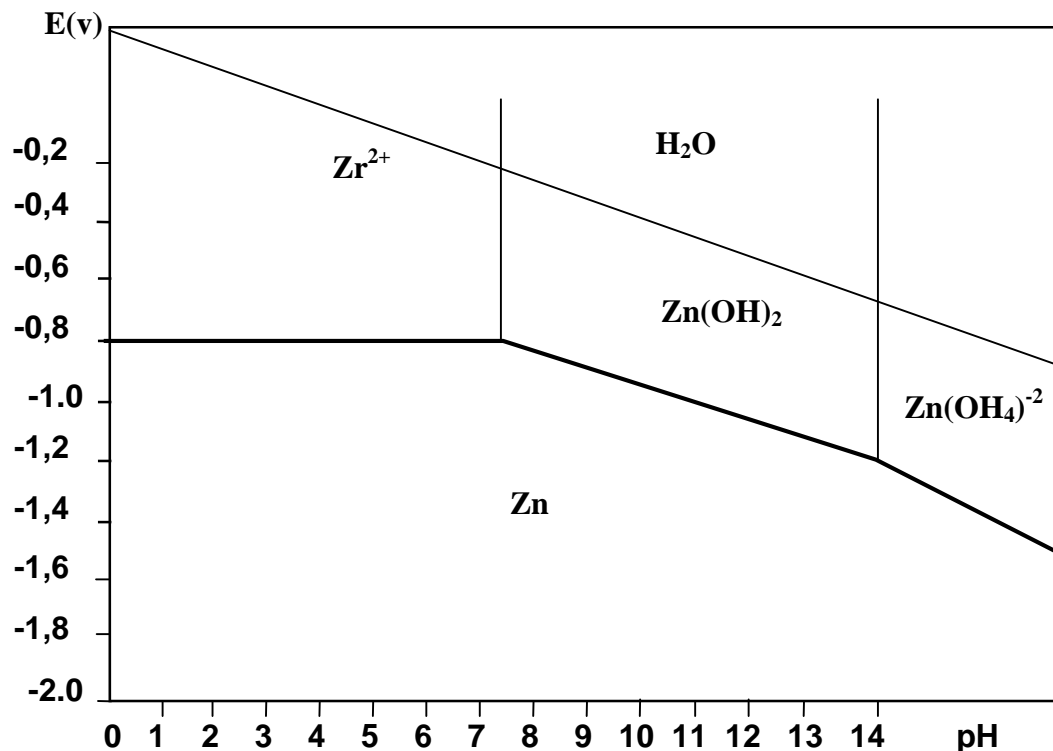
Au point de vue électrochimique, le zinc est un réducteur vis-à-vis de la plupart des métaux sauf de l'aluminium et du magnésium. Son potentiel normal par rapport à l'électrode à hydrogène est - 0,76V :



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.

Le diagramme de Pourbaix du zinc nous informe sur les possibilités de corrosion du zinc en fonction des conditions de potentiel et de pH :



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.

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 sa pureté.

c) Action des bases :

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

5. Propriétés biologiques :

Le zinc fait aussi partie des éléments nécessaires à la vie en quantité réduite mais non nulle, l'organisme renferme presque autant de zinc que de Fer⁽³⁾, 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, phénomènes de vieillissement.

Le zinc est peu toxique ; aussi la concentration limite d'une eau potable est fixée légalement à 5 mg/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/m³ dans les lieux de son traitement. Cependant, les polluants secondaires de l'industrie du zinc (arsenic, cadmium, mercure, plomb, dioxyde de soufre) sont à priori nettement plus dangereux que le zinc lui-même.

(3) L'organisme d'un homme de 70 Kg contient de 2 à 3g de zinc ; sa distribution dans le corps humain est de 30 à 40 10⁻⁶% en masse.

6. La lutte contre la corrosion :

Le zinc est un métal très réducteur de potentiel standard $E^\circ = -0,76\text{v}$. Malgré cette valeur basse, le zinc résiste significativement à la corrosion ; s'il est attaqué par les acides et les bases fortes, il ne l'est pas dans les solutions de pH modéré.

Le zinc ne s'oxyde pratiquement pas en présence d'air sec (sauf à température élevée, $T > 500\text{K}$) ; en présence d'air humide, le zinc doit ses exceptionnelles qualités de matériau protecteur à une oxydation facile, doublée d'une passivation moyennement stable qui le font osciller selon l'environnement entre métal sacrifié et auto protecteur.

Oxydable, le zinc l'est puisque, d'après la valeur de E° , le couple Zn^{2+}/Zn se situe en dessous du domaine de stabilité de l'eau, il réduit les ions H_3O^+ avec dégagement d'hydrogène, et l'oxygène en ion OH^- . Ces deux réactions, heureusement réalisées à forte surtension, induisent un accroissement des ions OH^- , donc du pH.

Le zinc est aussi Passif, naturellement puisque, par recombinaison de Zn^{2+} et OH^- , on précipite la forme hydratée $\text{Zn}(\text{OH})_2$, très insoluble et qui freine les actions de l'eau et de l'oxygène, surtout si l'état de surface du métal est peu divisé. Comme l'air contient du dioxyde de carbone (à une pression de $3 \cdot 10^{-4}$ bar), si la ventilation est bonne, la précipitation de la forme carbonatée ZnCO_3 , très insoluble, peut intervenir. Malheureusement, les eaux chargées de dioxyde de carbone et de composés sulfurés l'attaque de manière continue. C'est pourquoi les toitures en zinc durent moins longtemps dans les grandes villes qu'à la campagne.

La couche d'hydroxyde carbonate de zinc arrête la corrosion, qui se poursuit vers l'intérieur qu'avec une vitesse très lente, cette dernière varie de $1\mu\text{m}$ par an en zone rurale à $10\mu\text{m}$ par an en milieu pollué.

Les films épais d'oxyde de zinc sont pulvérulents, ils sont bien moins protecteurs que les espèces carbonatées.

Utilisé comme revêtement de protection, le zinc est lentement consommé du fait de son auto passivation. Si au contraire, le métal à protéger se trouve à nu, la couche de passivation est assez fragile pour permettre localement le sacrifice du zinc.

Utilisations et applications du zinc :

Le zinc est particulièrement apprécié dans différents secteurs où ses caractéristiques chimiques et physiques lui permettant d'être associé à de nombreuses applications. Il bénéficie d'une réputation «métal écologique».

a- Principales applications :

* Galvanisation :

Le zinc sous forme métallique est principalement utilisé comme revêtement protecteur contre la corrosion du fer et des aciers, à cause de sa température de fusion relativement basse, une couche de zinc est obtenue par immersion de l'acier dans un bain de zinc fondu, alors l'acier est dit galvanisé.

* Electrozingage :

L'électrozingage en continu concerne principalement les tôles destinées à l'automobile, il y a dépôt électrochimique sur la pièce métallique à traiter qui est en cathode.

* Métallisation directe :

Projection au pistolet de métal fondu (procédé shoop) ou peintures antirouille, contenant environ 92% de zinc.

* Anodes sacrificielles :

Cette application découle des positions relatives du potentiel standard du zinc ($E^\circ = -0,76 \text{ v}$) et du fer ($E^\circ = -0,44 \text{ v}$), et du 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 protégées ou protègent les rails de chemin de fer, les citernes enterrées, les coques de navires...

*** 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.

*** Alliages :**

Le zinc entre dans la composition de nombreux alliages :

- Zamaks : (ZA4G, ZA4U1 G, ZA4U3G) contenant de 3,9 à 4,3% de Al, ainsi que Cu jusqu'à 3,5% et Mg jusqu'à 0,06%, utilisés dans l'automobile, dans le bâtiment, électricité...
- Laitons : des alliages avec Cu, 5 à 40% de Zn, les alliages présentent une bonne résistance à la corrosion et trouvent ainsi de nombreuses applications, en particulier pour l'industrie navale. Un inconvénient notable à relier est à aux propriétés physiques du zinc : lors des traitements thermiques indispensables pour la fabrication d'objets, le zinc peut s'évaporer. L'addition du zinc fait passer la couleur du rouge de Cu au jaune, sachant que le jaune est la couleur de l'or, on voit tout le pratique que peut: en tirer le mercantile !
- Le zinc peut aussi former d'autres alliages tel que : maillechort (cuivre zins Nickel), Ilzro, ZA8, ZA27, Kayern .

b - Autres applications :

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

- Au début des années 80, aux Etats unis, les pièces de 1 cent qui étaient traditionnellement en cuivre, ont été remplacées par les pièces de zinc recouvertes de cuivre, la consommation de ces pièces est particulièrement importante, plusieurs milliers de tonnes par an, du fait de la tradition de jeter ces pièces dans les fontaines.

- 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 pneumatique car il accélère la vulcanisation ⁽¹⁾, et améliore la résistance à l'usure du caoutchouc, il est aussi utilisé dans la fabrication des peintures, en agriculture et l'alimentation animale (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 Daniell.

Le sulfate 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.

(1) La vulcanisation est une réaction chimique favorisant la formation de ponts moléculaires entre macromolécules de caoutchouc, contribuant à la rigidité des structures.

1- Introduction:

Le zinc métal est produit à partir de minerai sous forme de complexe sulfuré, carbonaté, oxyde et autres combinaisons chimiques. La forme sulfurée connue 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 décrivons dans ce chapitre ces différentes méthodes d'élaboration du zinc métal en commençant par une présentation de l'usine AIZINC unité de Ghazaouet qui produit le zinc métal par voie humide.

2- Présentation de l'usine :

L'Usine de Ghazaouet fut fondée en 1969 avec la coopération de la société vieille montagne BELGIQUE. Elle est en production depuis 1974. Située juste au bord de la mer, elle est actuellement le centre d'activité industrielle le plus important de la région. Se site fut choisi en fonction de plusieurs facteurs tel que :

- La rapidité de l'acheminement de la matière première importée par bateau et l'exportation des produits par voie maritime.
- Son implantation à proximité de la mer, d'où l'eau est aspirée et déminéralisée pour satisfaire les besoins de l'unité.

L'usine de Ghazaouet raffine de la blende (Association zinc / soufre) par le procédé hydro- métallurgique et produit ainsi le zinc pour une capacité de 36.000 tonnes par An.

Elle emploie 450 personnes qui contribuent à la production du zinc et ses alliages tels que :

- Le ZAMALK5 et le ZAMALK3.

Ainsi que ses dérivés tels que :

-Le cuivre.

-L'acide sulfurique.

ALZINC

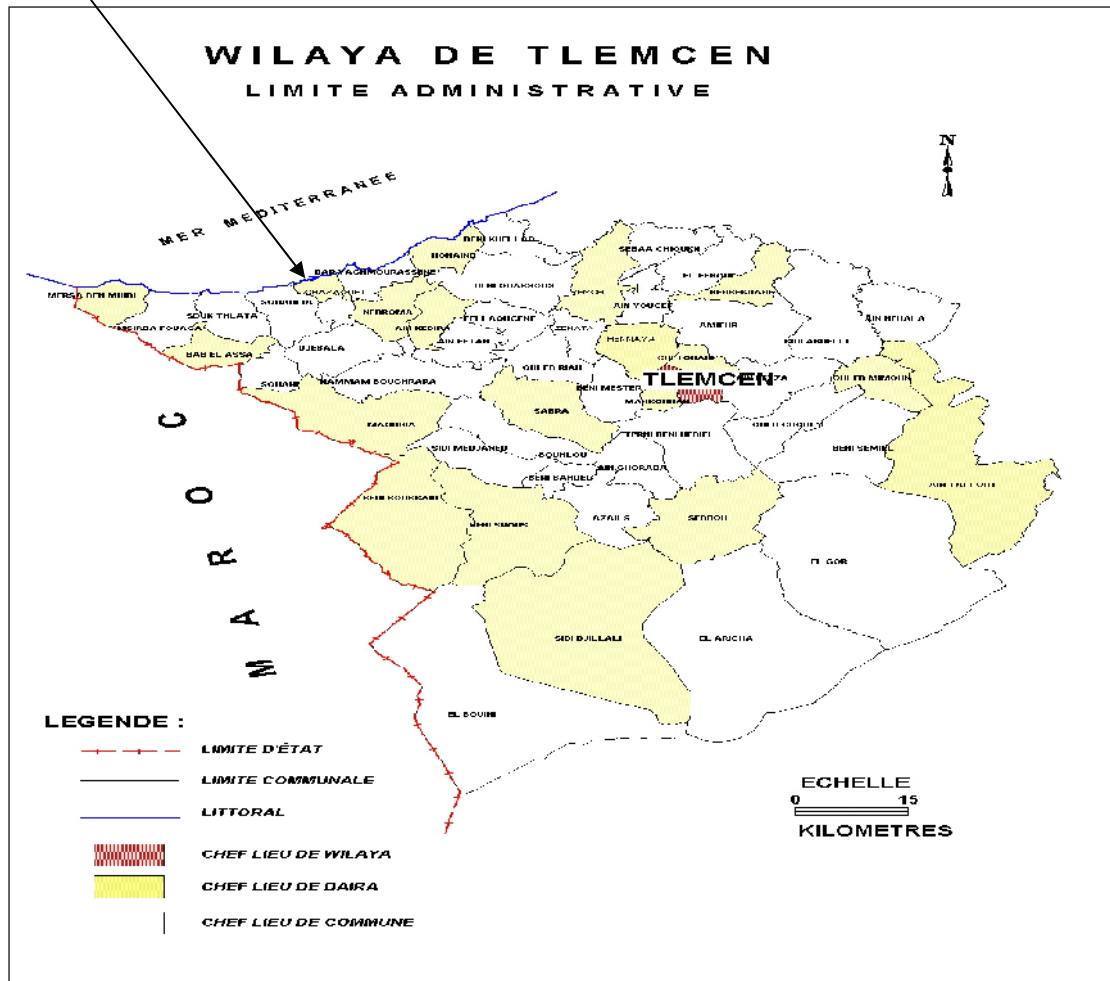


Figure 1: localisation de l'entreprise de production du zinc ALZINC

a- Les différents ateliers de soutien technique :

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.

b-Description de la station de la neutralisation:

Le but de l'atelier de neutralisation consiste à traiter les effluents acides de l'usine de manière à insolubiliser les éléments nocifs, d'une part, et d'autre part, amener les effluents à un pH tel qu'ils puissent être déversés à la mer.

Les effluents en provenance des différentes stations sont stockés en tête de neutralisation puis envoyés par pompes vers une série de trois cuves de traitement équipées d'agitateurs rapides et d'injecteurs d'air.

Un lait de chaux est ajouté en première cuve (facultativement deuxième cuve).L'addition du lait de chaux est contrôlée et régulée par mesure de pH (9-10).

À travers une cuve tampon, la solution de la troisième cuve est envoyée vers un décanteur clarificateur avec rajout d'un flocculant (magnafloc) à fin de faire la séparation solide liquide, ensuite l'underflow sera filtré dans un filtre tambour. Le gâteau de filtration (gypse hydratée et précipitée) sera transféré par camion vers un endroit de stockage.

L'overflow et le filtrat de filtre tambour peuvent être déversée dans la mer. Une partie de cette solution est recyclée en tête pour la préparation de lait de chaux.

Le lait de chaux utilisé est préparé par une chaux hydratée superfine 93% $Ca(OH)_2$ ou de chaux vive (CaO) mélanger avec la solution claire d'overflow.



c-Le laboratoire central :

Le laboratoire est en relation avec tous les ateliers de l'usine et de la chaîne de production. afin de contrôler le procès qualitativement et quantitativement depuis la matière première jusqu'au produit fini.

Le laboratoire comporte **04** sections :

a- Echantillonnage :

C'est un atelier très important, en effet les analyses d'un échantillon ne seront véritablement représentatives du 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.

b- Section des analyses classiques :

Au niveau de cette section, on utilise les différentes méthodes d'analyses quantitatives telles que: les analyses volumétriques, gravimétrique.

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

c- Section colorimétrie :

La colorimétrie est une méthode utilisée pour l'analyse des solutions et spécialement pour les éléments en traces, comme le Thallium, Germanium, Arsenic, Aluminium, Antimoine, Cobalt... chaque élément a un réactif spécifique qui donne une certaine couleur selon la concentration.

d- 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 standard. 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 quantitative qui permet de reconnaître l'existence de certains éléments et leurs teneurs à partir des raies spécifiques à chaque élément et sa longueur d'onde.

Analyse spectrale: est utilisée pour déterminer les concentrations des éléments chimiques (l'analyse spectrale d'émission optique des éléments).

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, Ti.
- 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.

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.

3-1 Procédé par pyrométallurgie :

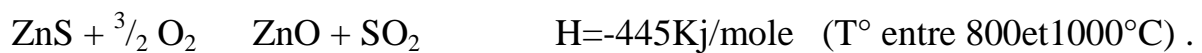
Ce procédé comporte les opérations suivantes :

- Grillage de la blende pour obtenir le zinc sous forme d'oxyde de zinc (ZnO).
- Réduction de l'oxyde de zinc pour obtenir du zinc métallique (Zn).

- Affinage du zinc par liquation et distillation pour supprimer les impuretés comme le plomb ou le fer.

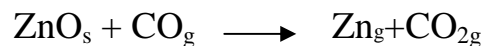
a-Grillage des sulfures :

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. La réaction est exothermique.



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'extérieur, à une température de 1300°C. Le Zinc produit est à l'état gazeux, sa récupération se fait par condensation des vapeurs.

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, 5 à 6 % de zinc et un composé ferreux de composition $\text{FeZn}(\text{OH})_3$.

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 condensants.

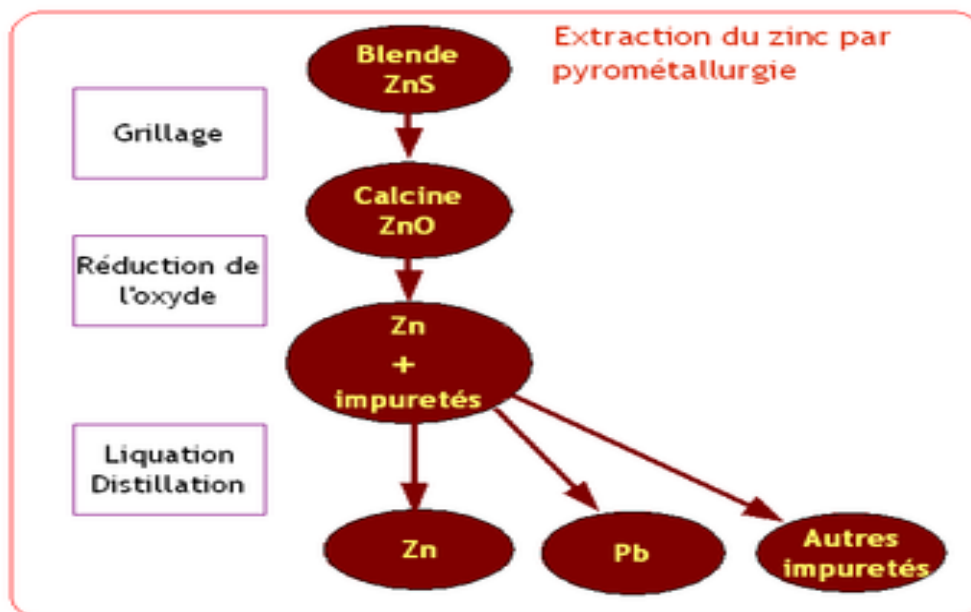


Figure 2 : Opérations technologiques d'extraction du zinc par Pyrométallurgie

3-2-Procédé par hydrométallurgie : procédé actuellement utilisé par (ALZINC)

Le procédé par voie humide ou hydrométallurgie se fait en 4 étapes :

1- Le grillage.

2- La lixiviation.

3- La purification.

4- L'électrolyse.

En parallèle d'autres procédés fonctionnent en annexe, pour la production de l'acide sulfurique et du cuivre, par électrolyse.

Procède d'Elaboration :

1- Grillage :

Le but de cette étape est de transformer des sulfures de zinc (ZnS) en oxydes de zinc (ZnO) qui est soluble dans l'acide sulfurique.

Matière première :

La matière première utilisée est la blende (sulfure de zinc ZnS) d'une teneur de Zn qui varie entre 45 et 60% et de nombreux éléments minéraux. La majorité de cette matière est importée du Pérou par voie maritime.

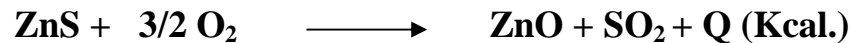
Description du procédé :

1.1- Production de ZnO :

Le concentré de blende alimente les six trémies d'alimentation du four, qui va ensuite vers un broyeur pour réduire la granulométrie des particules grossières.

La blende est alors soutirée de la trémie d'alimentation et chargée dans le four.

Le four utilisé est un four « LURGI » qui fonctionne selon la technique en lit fluidisé d'une capacité de 300 tonne/jours. La température de grillage est de $950^{\circ}C$. A cette température la réaction tend vers la formation de l'oxyde de zinc (ZnO) et l'anhydride sulfureux (SO_2) selon la réaction exothermique suivante :



Le grillé (calcine) le plus grossier est extrait du four par débordement vers le stockage, mais il ne représente que 30% du ZnO formé, le reste est récupéré du gaz par la chaudière, les cyclones et les électrofiltres secs :

a- Chaudière de récupération :

Elle est constituée par une grande chambre renferment six éléments de refroidissement dont quatre évaporateurs et deux surchauffeurs.

Les gaz issus du four de grillage seront refroidis jusqu'à 315°C. Elle récupère une grande partie de poussière entraînée par le gaz à la sortie du four. Les particules retenues par les éléments de chaudière qui seront nettoyés par un dispositif automatique.

b- Les cyclones :

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

c- Les électrofiltres secs :

Les gaz sortant des cyclones (T=300°C) traversent deux électrofiltres secs placés en parallèles, chacun renferme deux champs électriques. Les particules entraînées par le gaz se déposent sur les électrodes sous un effet du champ électrique et elles sont récupérées périodiquement par un dispositif de frappe, donc une troisième récupération des poussières ZnO.

Le gaz sort à une température de 270°C et il va à la partie contacte pour produire l'acide sulfurique, le ZnO récupéré est stocké dans deux silos de stockage.

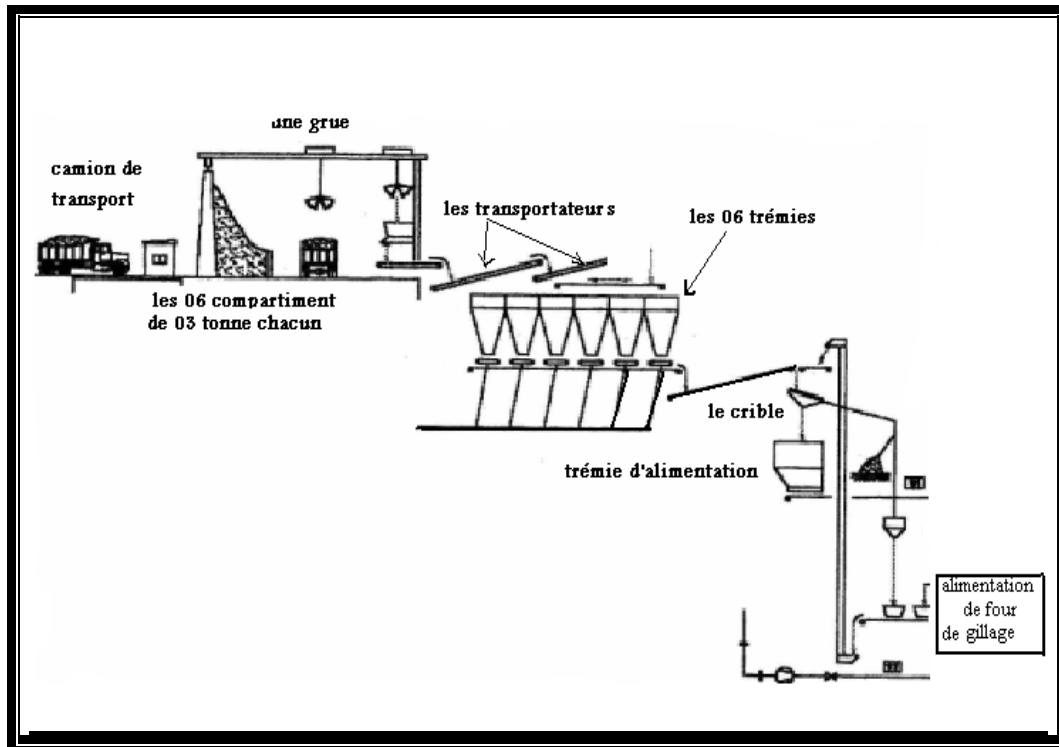


Figure 3: Transport et stockage de la matière première

1.2- Production de l'acide sulfurique :

Les gaz du grillage passent par plusieurs étapes pour produire enfin l'acide sulfurique.

A-La tour de lavage :

Le rôle de la tour de lavage est de refroidir les gaz contenant le SO_2 provenant des électrofiltres secs d'une température de 270°C à 60°C par moyen d'arrosage dont, la majorité es poussières sont éliminées.

b-Les électrofiltres humides :

Le rôle des électrofiltres humides est d'éliminer toutes les minuscules de poussières qui peuvent encore se trouver dans le gaz.

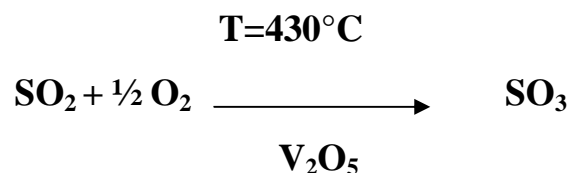
c-La tour de séchage :

Après avoir quitté les électrofiltres humide, le gaz passe dans la tour de séchage ou l'humidité est pratiquement éliminée par le contact avec l'acide sulfurique à 96% injecté par le haut de la tour.

d-La tour catalyse :

La tour contient 4 plateaux de catalyseurs de **Pentoxyde de Vanadium (V₂O₅)** et chaque plateau contient un volume différent. Pour obtenir une bonne conversion dans la tour de catalyse, chaque lit doit être réglé à 430°C.

Le gaz sort du premier plateau, à travers échangeur chaud à une température de 430°C puis entre dans le troisième plateau où le SO₂ est oxydé en SO₃ selon la réaction suivante :



Ensuite le gaz sort du 4^{ème} plateau vers un économiseur.

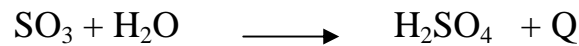
f- L'économiseur :

La température d'entrée du gaz est de 224°C, le refroidissement se fait au moyen d'un ventilateur à air.

g-La tour d'absorption :

L'absorption de SO₃ provenant de la tour de catalyse se fait par contact avec l'acide sulfurique à 98% qui s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur, et pour maintenir la concentration on ajoute l'eau et l'acide sulfurique 96%. La température de l'acide quittant la tour est de 97°C tandis que la température d'entrée est 71°C. Cette chaleur est éliminée dans les refroidisseurs à plaque utilisant l'eau de mer. La circulation de l'acide est assurée par une pompe immergée dans le réservoir. Une purge est faite au refoulement de la pompe de

circulation qui passe dans deux groupes de refroidissement d'acide 98% disposé en série puis les pompes à acide produit et se dirige vers le stockage.



L'acide sulfurique obtenu est ensuite refroidi puis passe aux tanks de stockage.

2- La lixiviation:

But :

Mettre le maximum de zinc en solution tout en essayant d'éviter la mise en solution des impuretés (pH=5,2).

Eliminer une grande partie des impuretés par oxydation de fer ferreux en fer ferrique qui sert d'entraîneur des particules.

Eliminer les solides par décantation.

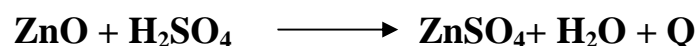
La lixiviation se fait en trois étapes principales qui sont :

- Circuit minéral grillé avec cuve de pulpage.
- Lixiviation neutre.
- Lixiviation acide.

a-Circuit minéral avec cuve de pulpage :

Le grillé (ZnO) en provenance du four de grillage est stocké dans 2 silos de 3000 tonnes avant d'être envoyé dans l'une des cuves de pulpage.

Le ZnO est soluble dans H₂SO₄ suivant la réaction :



La présence d'un peu de sulfate dans le minéral n'est pas nuisible, au contraire elle compense les pertes de SO₄²⁻ sous forme de CaSO₄ dans les aéro-réfrigérants et dans les résidus.

Les composés tels que les ferrites de zinc (FeO_3 , ZnO) et certains silicates sont par contre insolubles dans l'acide dilué, et leur présence entraîne une diminution du rendement de la mise en solution du zinc.

La présence de Zn due à un grillage imparfait gêne l'oxydation de Fe^{2+} au niveau de la cuve du pulpage et dans les cuves de la lixiviation. Il est dans ce cas indispensable d'ajouter de l'oxyde de Manganèse (MnO_2) au niveau de la cuve acide de tête ou des permanganates de potassium (KMnO_4) au niveau des cuves de la lixiviation.

Le grillé (ZnO) est partiellement attaqué par la solution provenant de la cuve de mélange.

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 afin 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.

La cuve de mélange reçoit l'acide de tête, l'overflow acide, le filtrat des filtres-rotatifs et la solution de retour-cellules.

L'addition de retour-cellules dans la cuve de mélange constitue la première phase du fonctionnement. Ce dernier permet la mise en solution progressive des silicates de zinc solubles et la précipitation de la silice.

L'acide de tête est constitué par le retour purification (O.F. répulpage neutre) et par la solution de manganèse

Les cuves de manganèse reçoivent un mélange de la solution récupérée après le dragage à vide des cellules d'électrolyse et de la purge des bacs de lavage des anodes, au quelle on additionne du bioxyde de manganèse, du sulfate de fer et du retour cellules.

Réaction :



b-La lixiviation neutre :**b.1- La mise en solution :**

La mise en solution se fait en continue dans 4cuves par addition de RC (solution du retour cellule). L'injection d'air sous une pression de 1.2 à 1.5 kg/cm² entraine un mouvement ascendant à la pulpe et oxyde de fer ferreux en fer ferrique. Ce dernier précipite sous forme d'hydroxyde (Fe(OH)₃) entraînent avec lui As, Ge et Sb.

A la sortie de la 4^{ème} cuve on ajoute un flocculant dont le nom commercial est **Magnafloc R155**, ce flocculant a pour but d'agglomérer les particules solides et mettre ainsi une meilleur décantation.

b.2- Décanteurs neutres :

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

L'overflow neutre est acheminé vers une cuve de stockage, il contiendrait des particules solides qui poseraient à la purification des problèmes de redissolution du cobalt et de filtrabilité (fer se réduit).

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

c- La lixiviation acide :

Les boues Underflow neutre riches en zinc sont attaquées une deuxième fois dans 4 cuves en milieu plus acide. La lixiviation acide complète la mise en solution, en y récupère environs 18% de zinc.

Elle est basée sur le même principe que la lixiviation neutre avec l'addition de la solution de retour cellule, injection de l'aire et addition d'un autre flocculant (**magnafloc R 351**) à la sortie de la 4^{ème} cuve.

-Décanteurs acides :

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

L'Overflow acide (couleur terre) rejoint la goulotte d'alimentation de la cuve de pulpage, tandis que l'Underflow acide sortira par le fond des décanteurs et est envoyé directement vers les bacs des filtres- rotatifs à l'aide de pompes (O.D.S).

-Filtration :

La solution de l'Underflow acide est pompée dans le bac du filtre rotatif (DORR-OLIVER), elle est ensuite aspirée par une pompe à vide.

Ces filtres sont constitués d'un cylindre tournant sur son axe horizontal, la partie inférieure baigne dans les boues à traiter

Le cylindre est divisé en secteurs fermés comportant une toile filtrante .Chaque secteur est soumis au vide lors du passage dans la solution. Juste avant son passage devant le couteau, il est soumis à une surpression pour décoller le gâteau de la toile.

D'une longueur de 4m 68 et d'un diamètre de 3m 66, le filtre Rotatif a une surface filtrante de 50m².

Il comporte 24 cellules d'aspiration et une cellule de gonflage de la toile.

Un système de lavage de gâteau est prévu à la partie supérieure à l'eau chaude (60°C) pour récupérer le ZnSO₄ (zinc soluble dans l'eau).

Le filtrat traverse la toile et retourne en tête de la lixiviation. Le gâteau essoré est décollé est stocké comme résidus.

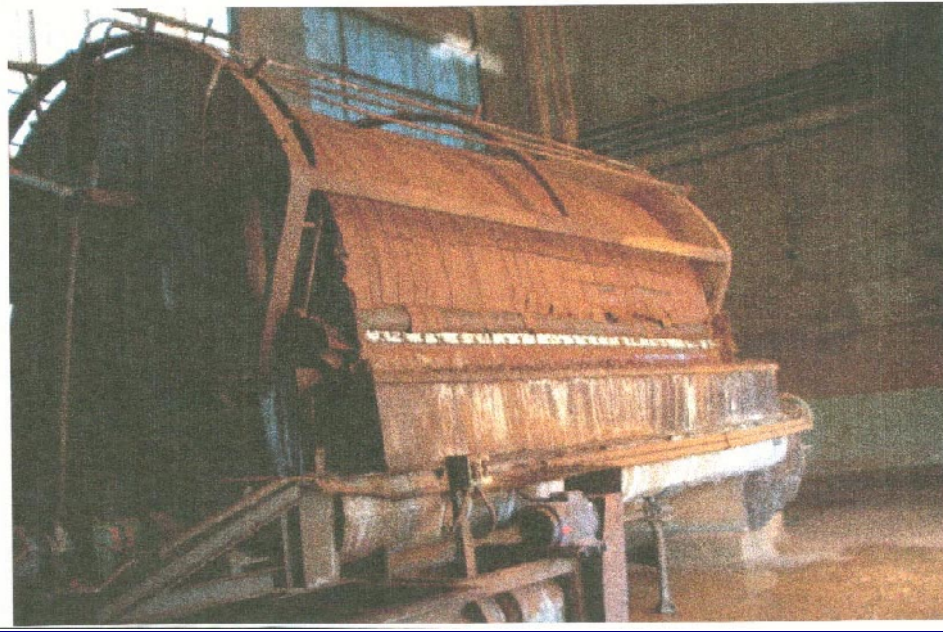


figure1:photo de filtre rotatif

3- La 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: la cémentation et la filtration.

A- La purification à chaud :

Elle sert à éliminer la plus grande partie des impuretés comme Ni, Co, Cd, Cu, As, Sb, Ge et Sn, de façon à pouvoir obtenir un bon rendement à l'électrolyse. Dans la purification à chaud la solution est tout d'abord portée de 50 - 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.

1^{er} 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 (en fonction de la teneur de Co).

2^e et 3^e 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.

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.

Filtration :

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

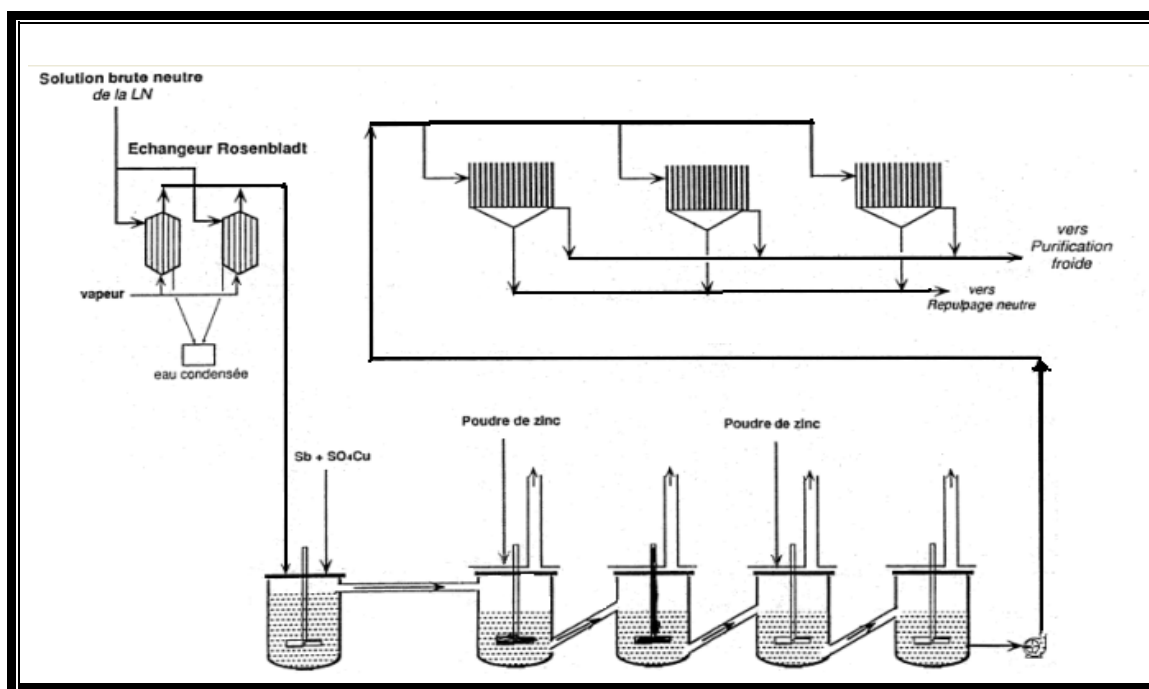


Figure4: montage simplifier de purification a chaud

B- La purification n à froid :

Elle consiste à éliminer les dernières traces de Cd et Tl afin d'obtenir un zinc de qualité.

Après les filtres presses de la purification à chaud, la solution contient encore des traces de Thallium et environ 2mg/l de Cadmium. L'évolution de la teneur en cadmium donne les indications sur le bon déroulement de cette opération.

(2 mg/l à 0.2 mg/l).

La solution est envoyée dans *deux* cuves en série de 2.5 m³ chacun. On ajoute dans la 1^{ère} cuve la poudre de zinc ; à la sortie la solution est envoyée sous une pression de 2 kg/cm² dans 3 filtres presses. La solution à la sortie de la purification sera pompée pour alimenter le circuit d'électrolyse du zinc.

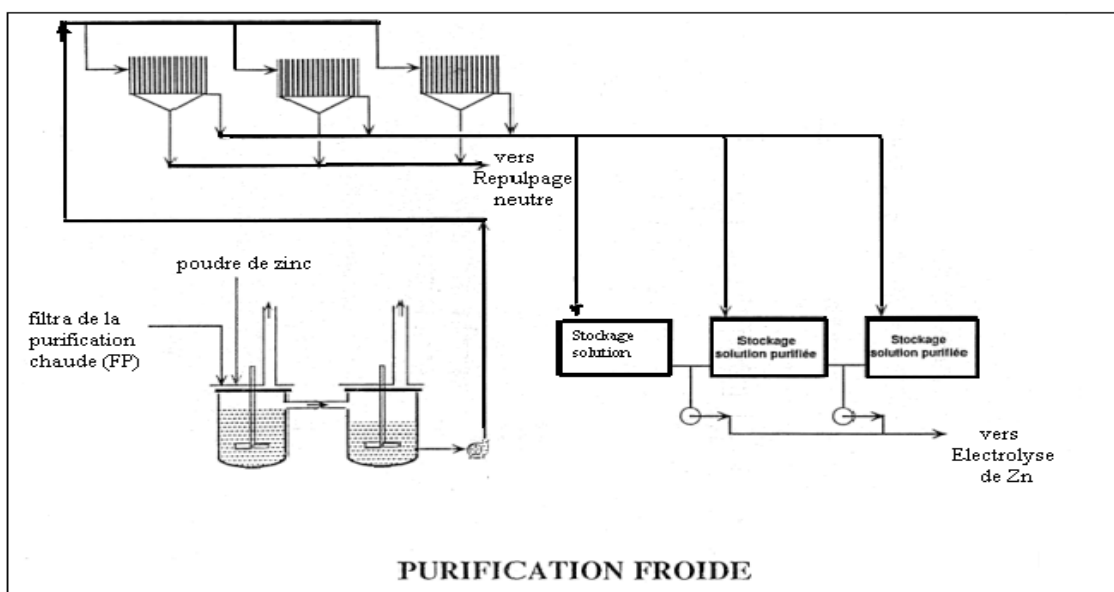


Figure 5 : montage simplifié de purification à froid

c-Repulpage :

Le Répulpage est l'opération technologique qui consiste à traiter les décantations solides provenant du traitement de la solution overflow 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.

1) 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 m³ 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 qui contient du 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.

2) Repulpage acide:

le but du repulpage acide est de récupérer principalement le cadmium et 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, le mélange est porté à une température de 60°C par injection de vapeur dans le but de faciliter la mise en solution du cadmium et du cuivre. Après réaction la solution est envoyée aux filtres presses où les boues sont lavées directement sur un filtre presse par injection de H₂O vapeur en évitant l'injection d'air qui peut donner lieu à la formation de sels basiques et un dépôt de CuSO₄ qui peuvent engendrer un phénomène de colmatage de la toile des filtres et par conséquent de diminuer sa durée de vie.

La solution récupérée, riche en cadmium, subira des opérations de cémentation et de décobaltage qui consisteront à éliminer respectivement les impuretés et le cobalt sera stocké pour une éventuelle opération de dépôt électrolytique.

Les boues riches en cuivre (de couleur noire) récupérées par les éléments filtrants seront aussi stockées séparément pour être utilisées dans la production du cuivre par électrolyse.

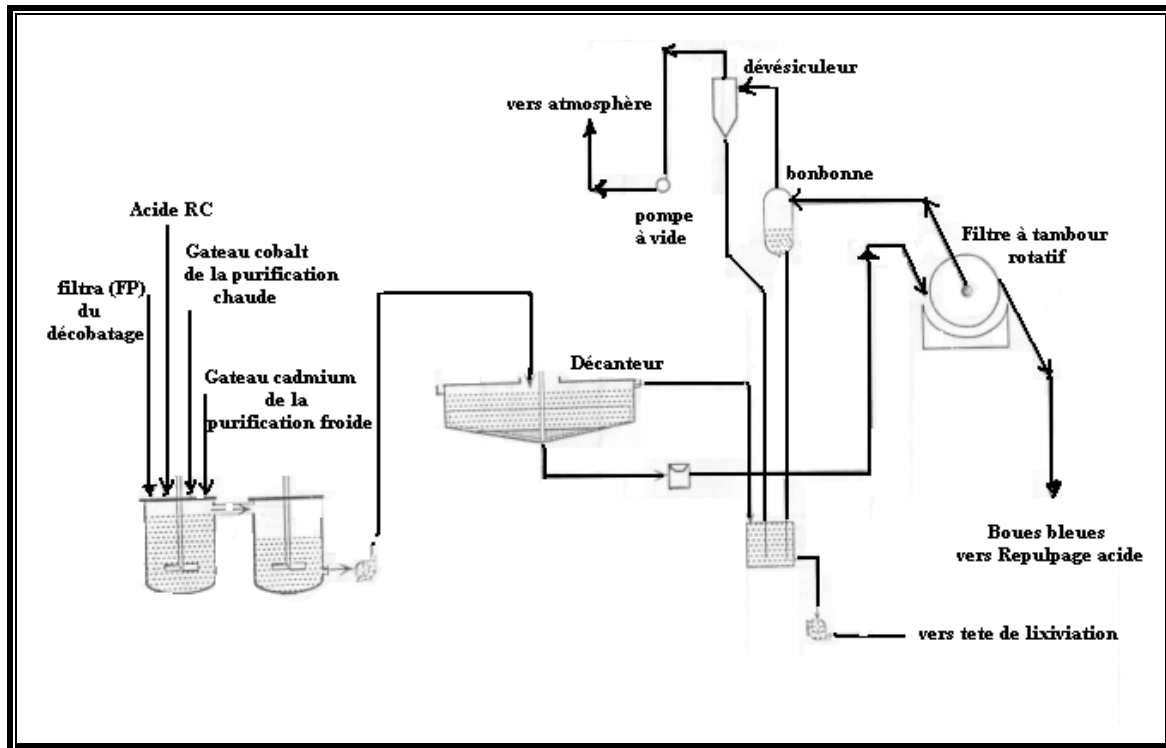


Figure 6: montage simplifier repulpage neutre

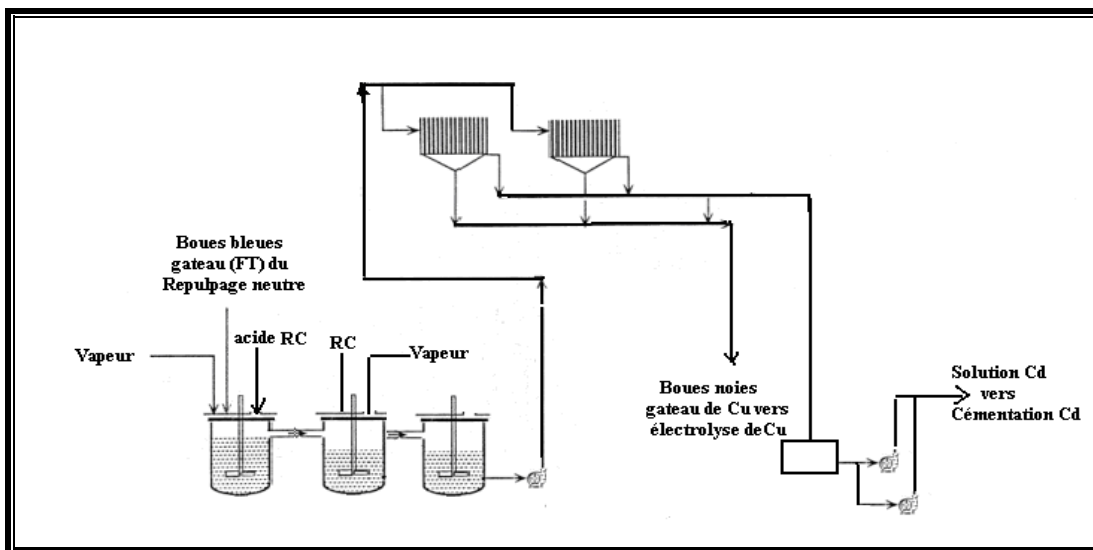


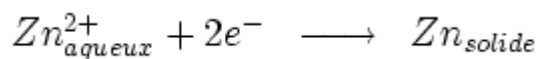
Figure 7: montage simplifier de repulpage acide

4 - L électrolyse :

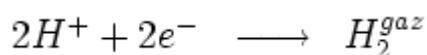
L'Électrolyse est effectuée en faisant passer un courant électrique entre deux électrodes dans la solution de sulfate de zinc obtenue à l'issue de l'opération de cémentation.

Elle met en jeu les réactions suivantes :

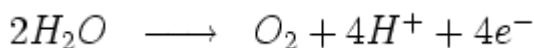
- Cathode en aluminium :



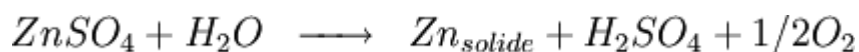
Et



- anode en plomb :



La réaction globale est :



Après épuisement, la solution d'électrolyse est régénérée à la lixiviation où elle est réutilisée pour la mise en solution d'entrée fraîche 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 ».

Tandis qu'au niveau de l'anode il y a des pots des dioxydes de manganèse MnO_2 qui sont décapés manuellement par grattage à l'aide d'un tambour contenant des manches en caoutchouc.

Description de l'installation :

L'installation est composée de deux halles, 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 1.3m^2 .

Le zinc est récupéré par action mécanique sur les cathodes.

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°C , pour alimenter les cellules d'électrolyse par l'intermédiaire des collecteurs.

La tension d'équilibre théorique est de $2,022\text{ V}$. Compte tenu des différents phénomènes physiques, de la géométrie de l'installation, les tensions réelles sont de $3,2$ à $3,7\text{ V}$ pour des intensités variant de 400 à 700 A/m^2 . La consommation électrique est de 2950 à 3500 kWh/t de zinc produit.



FigureII8: atelier d'électrolyse du Zinc.

Rendement faradique:

Le rendement faradique se traduit par le rapport entre la masse déposée et la masse théorique, qui dépend essentiellement de la teneur en zinc de l'électrolyse, de l'acidité et de la présence d'impuretés.

Remarque :

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. !
- *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.

5-Refonte et alliage :

L'atelier de refonte a pour but de transformer le zinc cathodique à une forme commerciale. Autre le zinc pur sous forme de lingots, l'usine produit deux types d'alliages (Zamak) ainsi que la poudre de zinc.

Description du procédé :**Refonte :**

Les feuilles de zinc provenant de l'effeuillage des cathodes sont fondues dans deux fours en parallèles portés à une température de 500°C.

Le zinc liquide alimente une bande roulante équipée de 160 moules. Cet appareil comporte un système de refroidissement par aspiration d'eau, le zinc est alors coulé en lingots de 25 Kg, assemblés en palettes d'une tonne.

En ajoutant du NH_4Cl dans les fours pour qu'il agglomère les impuretés.

Alliage de Zn :

L'atelier d'alliage est destiné à produire deux types d'alliage de Zn :

Le Zamak3 et le Zamak5, ces deux types d'alliages ne se différencient que par leur teneur en Cu et en Zn. Le zinc liquide nécessaire à la production du zamak est amené au niveau d'un four où on maintient sa température de fusion.

En parallèle, l'aluminium nécessaire à la combinaison est porté à son point de fusion.

Ces deux métaux à l'état liquide, sont déversés par l'intermédiaire de goulot dans un four d'élaboration, les métaux de constitution (Ca, Mg) sont ajoutés manuellement suivant le teneur demandée.

Le liquide métallique est pompé, pour être ensuite dirigé vers une chaîne lingotière comporte un système de refroidissement par aspiration d'eau.

Affinage produit a ALZINC :

Les alliages sont produits selon la demande de client mais les plus demandés sont le Zamak 5 et le Zamak3 dont les caractéristiques sont donnés dans le tableau suivant :

<i>Désignations</i>	<i>Nomenclatures</i>	<i>Constituants</i>	<i>%Max.</i>	<i>%Min</i>
ZA₄G	Zamak3	Al	4,30	3,90
		Mg	0,06	0,03
		Zn	95,64	96,07
ZA₄U₁G	Zamak5	Al	4,30	3,90
		Mg	0,06	0,03
		Cu	1,25	0,75
		Zn	94 ,39	95,32

Poudre du zinc :

Les lingots sont refondus dans deux fours à induction en ajoutant 1% de Pb au four pour augmenter la densité de la poudre de zinc utilisé lors de la purification.

Le zinc liquide est pompé vers un creusé chaud ou il coule par gravité en rencontrant de l'air comprimé qui le pulvérise dans une grande chambre de récolte. Les grosses particules descendent par gravité dans une chambre, alors que les poussières sont aspirées par un ventilateur et récupérées puis stockés dans deux trémies.

4-Comparaison des procédés pyrométallurgique et hydrométallurgique :

La fabrication du zinc est réalisée principalement par voie thermique et électrochimique. 80.6% de la production mondiale est par le procédé électrochimique, 13.2% par le procédé thermique et 6.2% par d'autres procédés. De part les chiffres annoncés plus haut il est constaté que le procédé hydrométallurgique est généralisé à travers le globe et prend la plus grande part de production mondiale soit le 4/5 de la production globale en raison des avantages qu'il offre et qui se résument comme suit :

- la qualité et la pureté du produit final.
- la capacité de production journalière importante.

Production, en parallèle, d'autres produits dérivés tels que l'acide sulfurique et le cuivre et les alliages de zamak.

- l'énergie mise à la disposition pour la production de produit final.
- prix de revient de produit final.

Cependant, ce procédé présente quelques inconvénients qui méritent d'être cités tels que :

- coût de l'investissement très élevé.
- perte de zinc dans les résidus solides qui en s'accumulant au fur et à mesure, devient très importantes et donne un impact négatif pour l'économie du pays tel est le cas d'ALZINC qui importe sa en devises.

Quant au procédé pyrométallurgique qui contribue à la production mondiale de zinc par à peine 1/7 de la production globale offre certains avantages qui sont les suivantes :

-frais de l'investissement réduit par rapport à celui de l'hydrometallurgique.

-valorisation d'autres métaux tels que le Pb, Co, Ag, Ge...

Dans le volet inconvénient que présente ce procédé il y a lieu de noter :

-l'incapacité d'une production journalière importante.

-consommation énergétique très élevée.

La qualité du produit final.

-prix de revient du produit final.

Tableau comparatif

Procédé hydrométallurgique		Procédé pyrométallurgique	
Avantages	inconvénients	Avantages	Inconvénients
1-qualité et pureté du produit final.	1-cout de l'investissement élevé.	1-coût de l'investissement réduit.	1apacité de production journalière limitée.
2-capacité de production journalière. 3-consommation énergétique. 4-prix de revient du produit final.	2-perte importante en zinc dans les réidus.	2-valorisation d'autres métaux présents dans la matière première de base.	2-consommation énergétique importante. 3-insuffisance sur qualité du produit final. 4-prix de revient du produit final.

Environnement. Pollution. Sécurité :

Pour aborder le volet, nous devons tout d'abord faire une approche du rôle joué par le zinc dans le monde et ses dérivés obtenues dans sa chaîne de fabrication.

Comme il a été déjà dit aux propriétés biologiques, le zinc est un élément essentiel du métabolisme humain car il entre dans la composition de nombreuses enzymes. On admet que l'homme adulte a besoin de 0,3 mg par jour. Le zinc est surtout apporté par les aliments, très peu par l'eau.

Selon l'organisation mondiale de la santé [OMS], la concentration limite en zinc pour une eau potable est de 15mg/l, mais à ce niveau, sans qu'il soit question de toxicité, on détecte déjà un goût, c'est pourquoi la plupart des pays fixe une valeur maximale de 5 mg/l.

L'oxyde de zinc en suspension dans l'air provoque des désagréments respiratoires. Dans une proposition de la directive du conseil de la communauté économique européenne [CEE], on note pour les fumées d'oxyde de zinc une teneur limite de 5 mg/l.

Pour la nutrition animale, du moins pour les mammifères, le zinc est un élément essentiel. Il est ajouté dans les aliments pour bétail sous forme d'oxyde de zinc. En revanche, le zinc présente certains effets toxiques. De nombreux facteurs influent sur la toxicité du zinc : L'anion associé, les autres cations présents, le pH, la dureté de l'eau, la température et la durée d'exposition.

Mais d'autres éléments secondaires rencontrés dans la métallurgie du zinc ont des effets beaucoup plus négatifs : le cadmium, le cuivre et le cobalt.

Dans l'objectif d'éviter les nuisances, l'attention du personnel devra se porter beaucoup plus sur des éléments secondaires plus toxiques contenus dans les minerais à des doses variables selon leur origine ; l'arsenic, le cadmium, le mercure, le plomb.

Dans les usines produisant le zinc, les gaz (provenant des fours de grillage) et qui contiennent des quantités importantes de SO_2 et de SO_3 , très nocif à l'environnement, sont dégagés dans l'atmosphère ; mais les progrès technologiques ont beaucoup amélioré le traitement, à la base, de ces gaz en réduisant leur toxicité par absorption catalytique des sulfures au moyen de filtres appropriés.

Dans les industries de zinc, les gaz sont rejetés autrefois dans l'atmosphère des quantités importantes de SO_2 et de SO_3 . Elles ont progressivement diminué avec les progrès technologiques qui ont amélioré les rendements de catalyse et d'absorption au moyen de filtres appropriés. Pour répondre à toutes les exigences vis-à-vis de l'environnement, les installations récentes sont équipées de la double catalyse ou bien du traitement des gaz de queue par un lait de chaux.

L'hydrométallurgie devra éviter tout rejet (solide et liquide) dans le milieu naturel ; ce qui explique la construction de l'ensemble des installations sur des dalles hermétiques.

En ce qui concerne l'alzinc, les différents rejets menaçant l'environnement sont comme suit :

1-le rejet des résidus solides qui s'effectue en zone hermétique, récemment conçue à cet effet.

2-le rejet liquide qui s'effectue par évacuation vers la mer, après neutralisation au moyen de la chaux.

3-le rejet gazeux qui se fait par cheminée très haute après passage à travers des filtres appropriés.

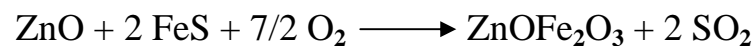
Quant au travail à l'intérieur des halls de l'électrolyse, il demeure pénible car une exposition à une atmosphère qui, en cas de mauvaise aération devient irritante pour les voies respiratoires ; cela est dû essentiellement à l'émanation des gaz des solutions acides et par le dégagement anodique d'hydrogène.

Pour cela et en application des mesures d'hygiène et de sécurité, édictées par les normes internationales, le personnel appelé à travailler dans ce espace est tenu de porter des vêtements et équipements de protection conçus ce genre de milieux pour lui assurer une meilleure sécurité sur a santé.(tenue de travail, gants, caque, masque, chaussure de sécurité

Pour le travail dans les laboratoires, les manipulations des solutions et des réactifs demandent des précautions classiques exigées par les mesures de sécurité internationale.

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

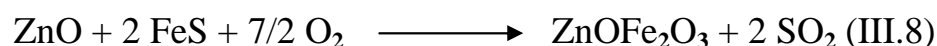
Le fer dissous à la lixiviation acide ne peut être éliminé par simple neutralisation car l'hydroxyde formé a des caractéristiques de filtration médiocres. Les procédés actuellement utilisés pour précipiter le fer sous une forme filtrable sont les suivants:

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 .

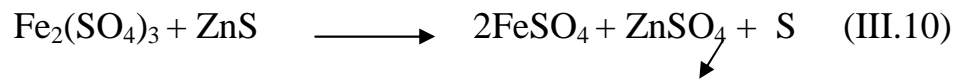
N.B : Le procédé Jarofix traite environ 160 000 tonnes par année de résidus de jarosite. Suivant ce procédé de classe mondiale mis en service à la fin de 1998, le matériel épaissis du processus de lixiviation est pompé dans trois filtres à courroie pour l'égouttage et le lavage.

2° Procédé goethite:

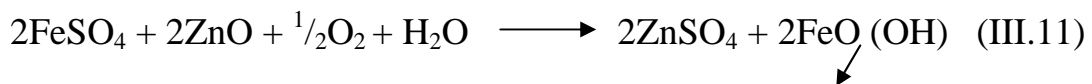
Dans ce cas, on évite la perte de sulfate en précipitant le fer sous forme $\text{FeO}(\text{OH})$. La plage de température est de 80 à 90°C; il faut également neutraliser l'acidité par un apport de calcine, et maintenir le pH, mesuré à 70°C au-dessus de 2.8 à 3.0 .comme la solution contenant le fer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

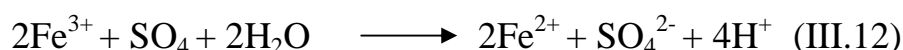


Les agitateurs sont des turbines, pour assurer une bonne émulsion de l'oxygène. Des éléments en solution tels que le cuivre favorisent l'oxydation. Notons que la réduction préalable de Fe^{3+} en Fe^{2+} permet de réduire de 1/3 la quantité de calcine nécessaire, donc de diminuer d'autant les pertes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

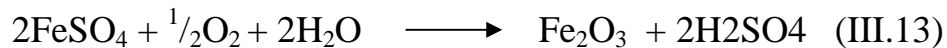
3° Procédé hématite:

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

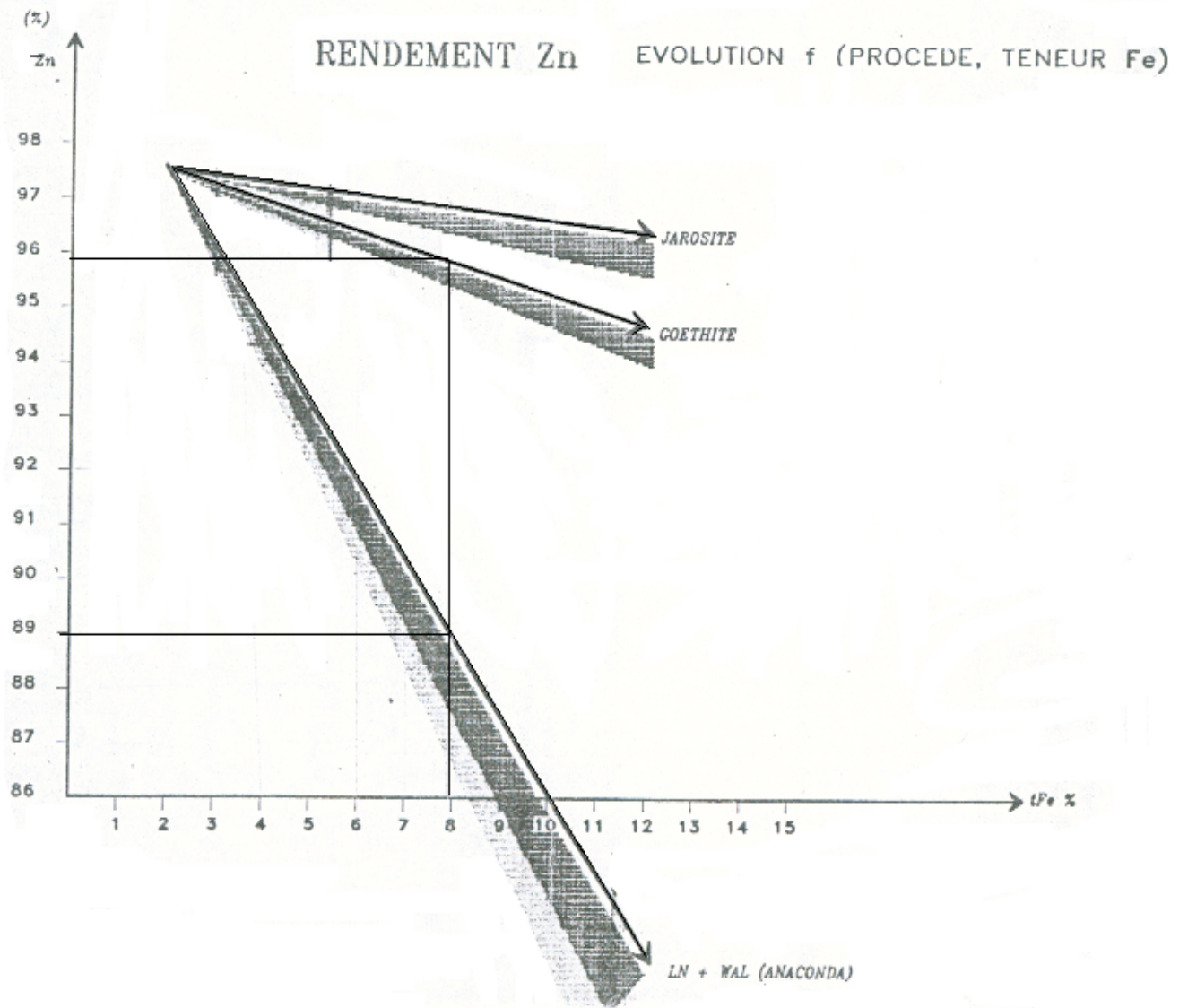
filtration se forme rapidement. Le procédé goethite présente les avantages suivants:

- ✚ 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 .



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 :

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

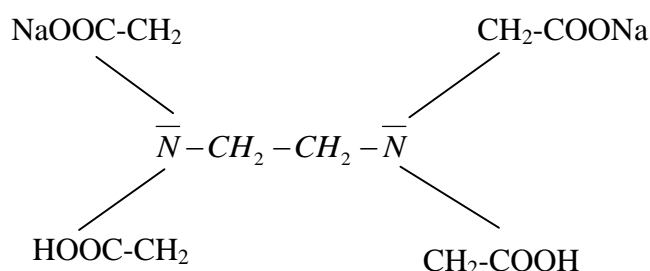
Cette relation traduit l'équivalence acido-basique. Pour déterminer expérimentalement la fin du dosage, nous utilisons :

- 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 :

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

a.3) Dosage du zinc soluble dans l'acide H₂SO₄

Mode opératoire : dans un erlen

- * Introduire une prise d'essai de 2.5 gr de résidu à analyser.
- * Ajouter 200 ml H₂O.
- * Puis 7 ml H₂SO₄ 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 H₂O₂.
 - * 50 ml NH₄Cl.
 - * Neutraliser avec NH₄OH + 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 H₂O.
 - * 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)

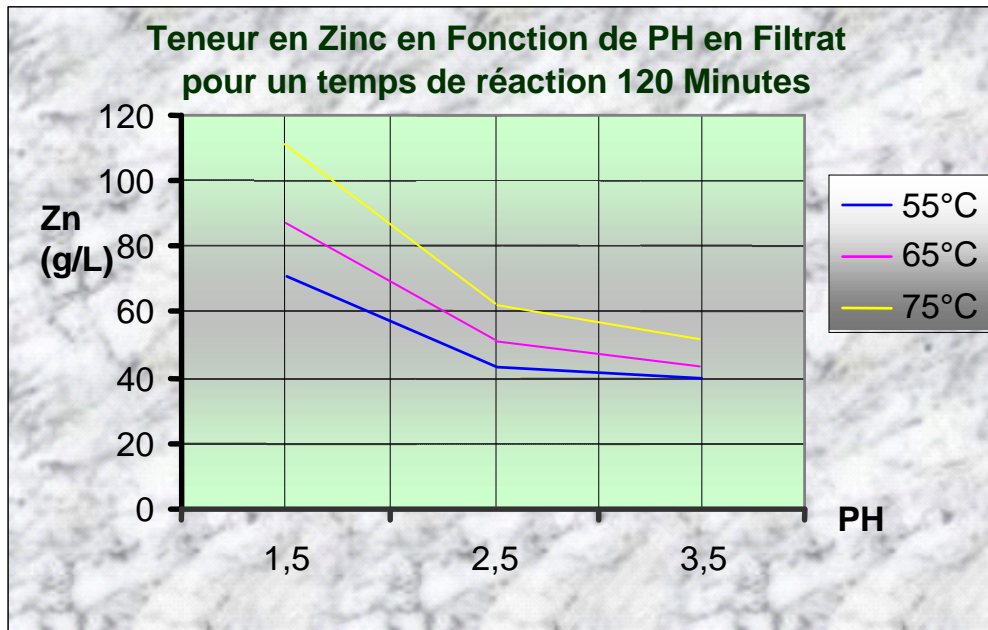
Désignation	Boues				
	Zn _{tot} %	ZnH ⁺ %	ZnH ₂ O %	Fe g/l	H ₂ O%
U.F.A	25.87	15.46	8.24	20.76	47.35
B.F.R	24	15.18	6.61	25.97	40.23
B.F.R relavées a 60°C	20.66	14.25	2.87	28.29	/

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)

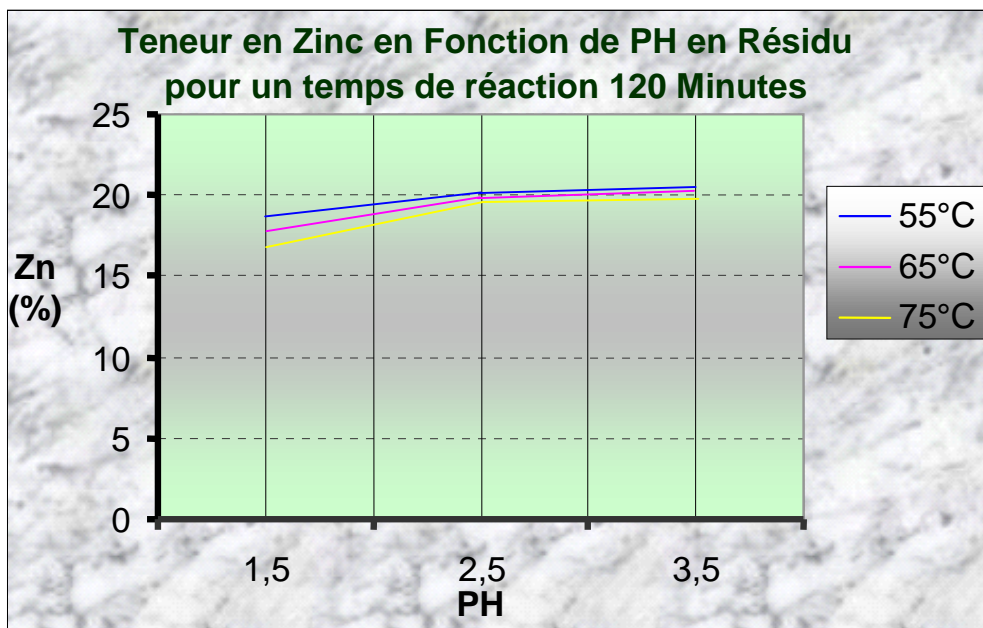
Filtrat					
Zn g/l	Fe ⁺⁺ mg/l	Fe _{tot} mg/l	Cd mg/l	Pb mg/l	Cu mg/l
23.65	4.42	26.7	22.6	6.24	20.7

4- Les graphes :

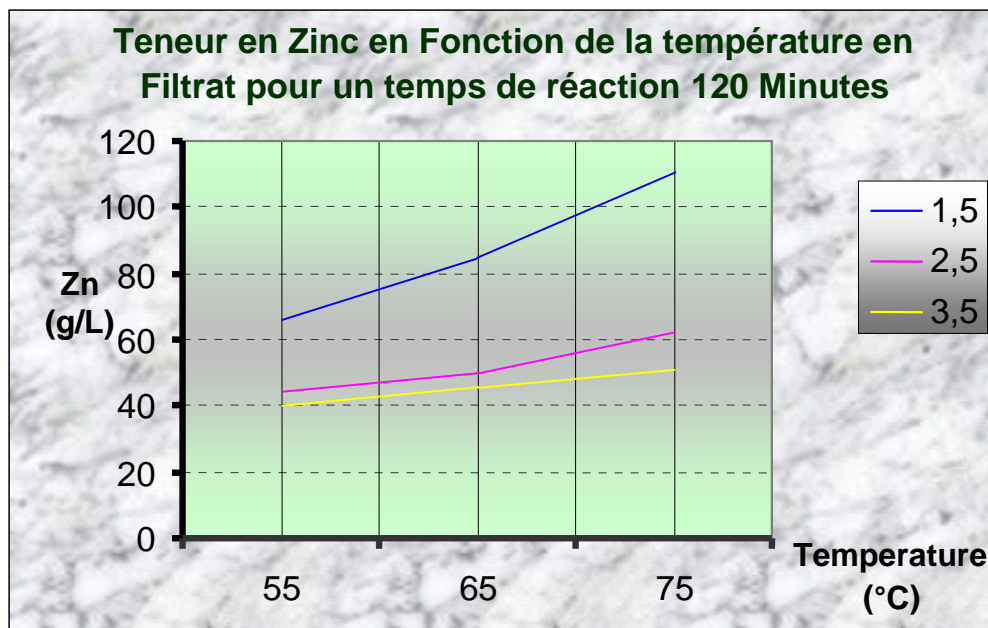
Graphe 1



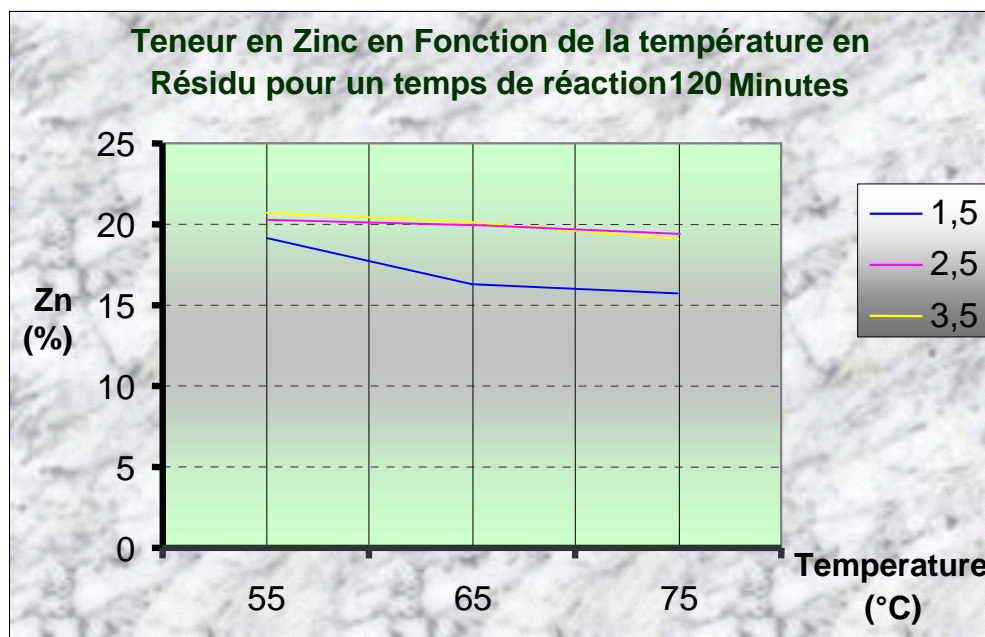
Graphe 2



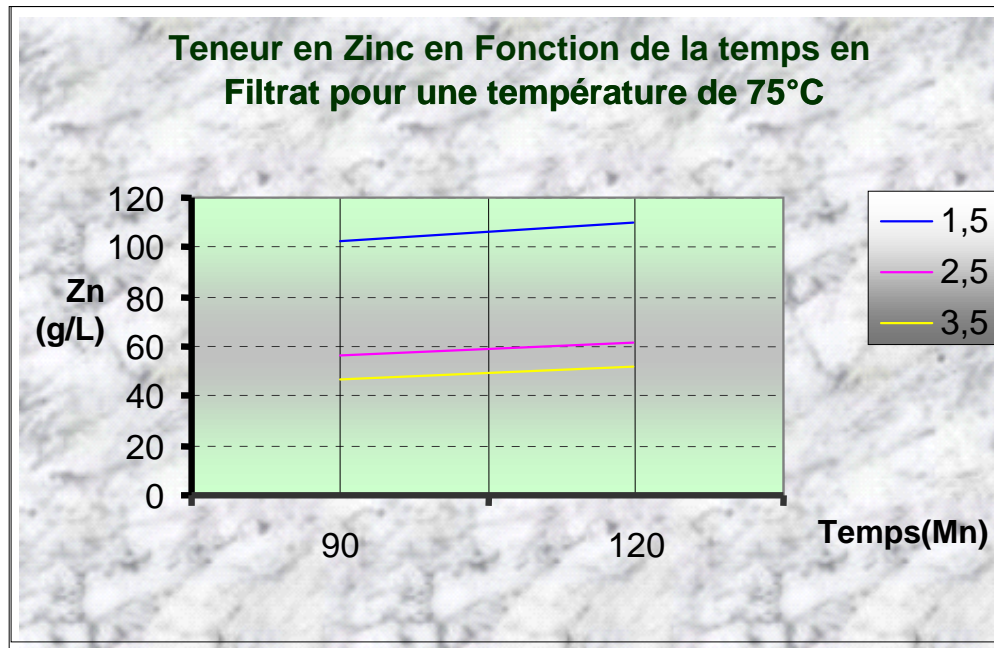
Graphe 3



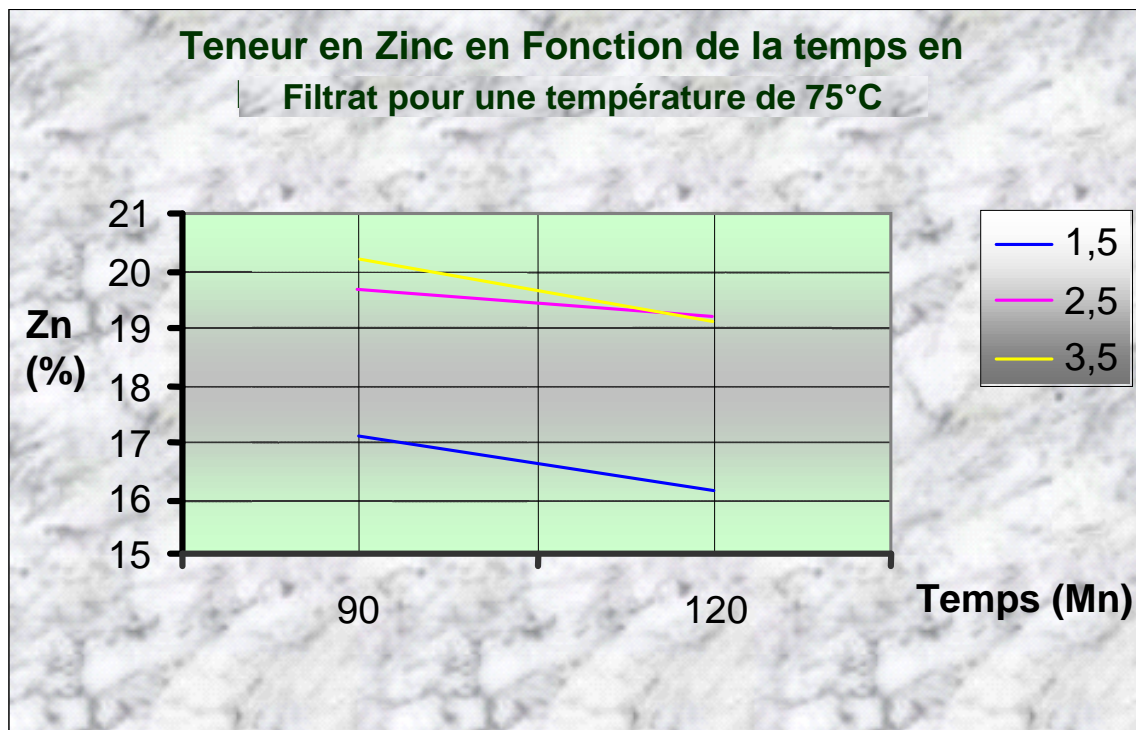
Graphe 4



Graphe 5



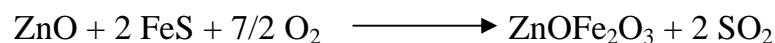
Graphe 6



1- Causes des pertes du zinc :

Le rendement de lixiviation dépend de plusieurs paramètres, mais dans l'extraction du zinc c'est pas que le rendement qui compte, il y a aussi la pureté de l'électrolyse obtenu, car on doit extraire le maximum de zinc sans mettre les autres éléments en solution, ces éléments diminuent le rendement en électrolyse et détériorent la qualité du zinc obtenu.

Le principal facteur influant sur la dissociation du zinc est la présence du fer dans les concentrés. Lorsqu'une blende est riche en fer, ce qui est souvent le cas il se forme des ferrites, oxydes mixtes de zinc et de fer, cela s'effectue pendant le grillage selon la réaction suivante :



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

La vitesse d'agitation peut améliorer la cinétique de dissolution, l'installation d'Alzainc est conçue pour un débit de 50 m³/h, mais si on ira un peu plus vite, on risque de diminuer le rendement de lixiviation et la dissolution sera faible. Donc le temps de réaction joue un rôle important dans le rendement de l'extraction.

Le milieu de la lixiviation doit être oxydant pour transformer le fer ferreux en fer ferrique, mais la présence de soufre sulfure, ce qui est le cas d'un mauvais grillage, et son qualité de réducteur entraîne une diminution du rendement et la dissolution des impuretés.

D'autres opérations peuvent aussi augmenter l'extraction du zinc, tel que le lavage des boues pendant la filtration pour récupérer le zinc sous forme de ZnSO₄ piégé dans le résidu.

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.

Les résultats montrent que l'extraction de zinc en solution dépend de nombreux paramètres dont la nature des corps chimiques présents dans le résidu solide, le pH du milieu réactionnel, la température, le temps de réaction et la méthode d'extraction.

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 75°C a augmenté le rendement de récupération en zinc mais des analyses sur filtrats a montrés la présence d'autres éléments tels que le fer, cuivre, cadmium, plomb,...qui sont passés en solution par redissolution et qui influent sur la rendement et la qualité du zinc.

2.2 Influence du pH

L'acidité de la solution RC est aussi un facteur déterminant pour le rendement tel qu'elle doit être maintenue au alentour de 158 g/L. Les résultats ont montrés qu 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 $ZnSO_4$ ($Zn(H_2O)$) favorable à l'extraction.

On a constaté également qu'une concentration élevée de H_2SO_4 entraîne la dissolution du fer et des impuretés comme le Cu, Cd, Pb,...

2.3 Influence du temps de mise en solution

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. Nous avons obtenus Tableau 8 avec un $pH = 2.5$, température $75^\circ C$, des teneurs en Zinc dans le filtrat de 55.47 – 61.20 montrant l'influence du temps de mise en solution lorsqu'il varie de 90 à 120 mn. Une élévation du temps améliore les conditions d'extraction mais entraîne la redissolution simultanée des impuretés.

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 :

Tableau .1 Teneur en zinc récupéré

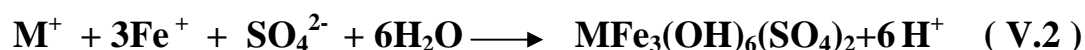
Zinc récupéré	Teneur %
Zinc total	4
Zinc H_2SO_4	6.66
Zinc H_2O	6

Ces résultats montrent que le zinc initialement perdu dans les résidus de lixiviation peut être récupéré par extraction acide avec une teneur moyenne de 3 – 9 % en utilisant la solution RC avec un pH ajusté à 2.5, une température inférieure à $70^\circ C$ et un temps suffisamment long $t = 120$ mn pour permettre une cinétique normale de mise en solution.

3 - Extraction acide du zinc suivie de Jarosite

Dans les résidus de lixiviation acide, le zinc se trouve surtout sous forme de ferrite. Ces ferrites sont solubles à chaud dans une solution plus concentrée d'acide sulfurique. Les ferrites une fois mises en solution, le procédé de séparation du fer de la solution été mie au point : procédé jarosite

Dans la méthode d'extraction acide du Zinc suivi de Jarosite, des résidus solides de lixiviation que nous avons développés dans ce projet consiste à une séparation du fer en solution par attaque acide d'une prise d'essai du résidu par la solution RC et les additifs Jarosite 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. Ce procédé a été développé pour extraire le zinc tout en piégeant le fer sous forme de complexe insoluble. La précipitation par Jarosite implique l'introduction de cation monovalent à ph 1.5 (5g/l d'acidité) et une température d'environ 90°C – 98°C selon la réaction:



Les résultats montrent que l'extraction du zinc en solution dépend de nombreux paramètres dont la nature des corps chimiques présents dans le résidu solide, le pH du milieu réactionnel, la température, le temps de réaction et la méthode d'extraction. Les teneurs en zinc récupéré par la méthode d'extraction acide suivie d'une jarosite sont donnés dans le tableau

Tableau.2 Teneur en zinc récupéré

Zinc récupéré	Teneur %
Zinc total	12
Zinc H ₂ SO ₄	8
Zinc H ₂ O	5

Ces résultats montrent une nette amélioration dans l'extraction du zinc initialement perdu dans les résidus de lixiviation avec une teneur moyenne de 12% en utilisant la solution RC avec un pH ajusté à 1.5, une température inférieure à 90°C et un temps suffisamment long $t = 120$ mn pour permettre une cinétique normale de mise en solution et les additifs de Jarosite.

4 - Extraction neutre du Zinc

La méthode d'extraction neutre consiste à un relavage des résidus solides de lixiviation avec l'eau de process légèrement chauffée et non chauffée. Les résultats sont donnés dans le tableau 3

Tableau.3 Teneur en zinc récupéré

Zinc récupéré	Teneur %
Zinc total	1 - 2
Zinc H ₂ SO ₄	0.68
Zinc H ₂ O	2

Le zinc se trouvant dans le résidu solide est facilement récupéré au relavage neutre s'il se trouve sous la forme soluble à l'eau Zn(H₂O).

Ces résultats ont été obtenus au laboratoire. Pour améliorer les opérations dans le process, nous proposons un relavage à l'eau de process tout en ajoutant un filtre rotatif complémentaire.

Conclusion :

Les résultats ont montrés que l'extraction de zinc en solution dépend de nombreux paramètres dont la nature des corps chimiques réagissant, le pH du milieu réactionnel, la température, le temps de réaction et la méthode d'extraction. 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. Plus l'acidité du milieu augmente (pH acide) plus la mise en solution augmente moins les pertes en zinc dans les résidus solides. La cinétique de dissolution de zinc peut être améliorée si le temps de la réaction augmente permettant une meilleure teneur du zinc dans les filtrats. Cette teneur obtenue dans les filtrats par méthode d'extraction acide suivi d'un piégeage du fer sous forme de complexe insoluble (Jarosite) est de 321 mg/l ce qui donne une diminution de 8% en zinc total dans les résidus solides.

Considérant les résultats obtenus des différentes méthodes d'extraction du zinc des résidus de lixiviation, extraction acide avec la solution RC, extraction acide suivi d'une réaction de complexations par Jarosite et méthode de relevage où les teneurs en zinc sont différents.

Une extraction acide donne des teneurs en zinc récupérés de 4 à 8 % avec un risque de mise en solution parasite des impuretés indésirables particulièrement le fer.

Une extraction au relevage donne des teneurs faibles en zinc récupérés avec un risque moins de mise en solution des impuretés et du fer.

Une extraction avec méthode Jarosite donne des teneurs maximales en zinc récupérés de 12% sans risque de mise en solution du fer et des impuretés. Selon cette méthode, le fer est éliminé par formation d'un complexe insoluble.

Considérant les paramètres d'extraction, les résultats montrent que l'extraction de zinc en solution dépend de nombreux paramètres dont la nature des corps chimiques présents dans le résidu solide, le pH du milieu réactionnel, la température, le temps de réaction. Les valeurs optimales d'extraction sont le milieu acide (pH = 2.5), un temps suffisant pour la redissolution complète (120 mn) et la température entre 65°C et 75 °C.

Nous proposons une méthode d'extraction progressive utilisant ces méthodes successivement en commençant par un relavage, une extraction acide suivie d'une Jarosite. Une installation de précipitation jarosite est nécessaire pour exploiter les résidus stockés depuis l'ouverture qui contient 20 à 25 % en zinc, aussi elle ne pourra pas se contenter que des charges pauvres en fer