

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie Minier

Laboratoire de Génie Minier

Mémoire de Master en Génie Minier

**L'effet de l'acide chlorhydrique sur la lixiviation du concentré de la sphalérite de
Chaabet el Hamra de la W. de Sétif en vue de production du zinc métallique**

Réalisé par :

BELHADDAD Abdelmadjid

Sous la direction de :

Dr A.AKKEL

Présenté et soutenu publiquement le : 21/06/2017

Composition du Jury :

Président :	Dr.OULD HAMOU Malek	M C A, ENP, Alger
Promoteur :	Dr.AKKEL Arezki	M C A, ENP, Alger
Examinatrice :	Mme.MERCHICHI Amira	M A A, ENP, Alger

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie Minier

Laboratoire de Génie Minier

Mémoire de Master en Génie Minier

**L'effet de l'acide chlorhydrique sur la lixiviation du concentré de la sphalérite de
Chaabet el Hamra de la W. de Sétif en vue de production du zinc métallique**

Réalisé par :

BELHADDAD Abdelmadjid

Sous la direction de :

Dr A.AKKEL

Présenté et soutenu publiquement le : 21/06/2017

Composition du Jury :

Président : Dr.OULD HAMOU Malek M C A, ENP, Alger
Promoteur : Dr.AKKEL Arezki M C A, ENP, Alger
Examinatrice : Mme.MERCHICHI Amira M A A, ENP, Alger

ENP 2017

Remerciements

On remercie ALLAH le Tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

On tient tout d'abord à remercier notre rapporteur Monsieur **AKKAL ,A** pour ces précieux conseils qu'il nous a donné et pour ces connaissances théoriques et expérimentales qu'on a exploité durant notre mémoire de fin d'études.

Je remercie tous les membres du jury d'avoir accepté d'examiner mon travail, et d'y avoir porté leur juste appréciation.

Nos remerciements les plus chaleureux vont également aux enseignants du département Génie Minier qui ont contribué à notre formation. À tous nos collègues avec qui on a partagé ces années de post graduation.

Et en fin nos vifs remerciements à nos parents, nos frères et sœurs et nos amis. Enfin, je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicace

**À la mémoire de mon défunt père
Que Dieu bénisse son âme**

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre ,,,

À cet source de tendresse, de patience et de générosité,,,

À ma mère !

À tous mes frères et sœurs, Wakil, Anfel, Aya, Yasser, Islem.

À toute ma famille BELHADDAD

À toute la famille BOUDEBBOUZ

Au Group TAMWIH et ces membres

Et à tous ceux que j'aime

À tous mes amis

À tous les étudiants de la promotion 2017

Abdelmadjid

يعتبر الزنك من بين المعادن الأكثر أهمية نظرا لارتباطه بالعديد من الاستعمالات في مختلف المجالات نظرا لخصائصه الكيميائية والفيزيائية.

الهدف من هذا العمل هو دراسة عملية استخراج معدن الزنك من سفاليريت منجم شعبة الحمراء (ولاية سطيف) بالآلية الهيدروميتالورجية ، باستعمال حمض الهيدروكلوريك كعامل محل، هذه العملية تتكون من عدة مراحل، ابتداء من الاعداد الميكانيكي (سحق و طحن) والذي يعمل على تصغير أبعاد الجسيمات للشروع في عملية تغذية المعدن بالاعتماد على عملية الطفو بهدف رفع الجودة وتحضير المنتج للشروع في عملية الاستخراج الهيدروميتالورجي للزنك، الهدف من هذه العملية هو دراسة تأثير تركيز العامل المحل على نسبة الزنك المستخرج من أجل تحسين جودة المنتج مع احترام البروتوكول : النض، التصفية، المعايرة، التحليل الكهربائي.

الكلمات المفتاحية: الزنك، شعبة الحمراء، الطفو، الاستخراج الهيدروميتالورجي، النض، التصفية، التحليل الكهربائي.

Abstract :

Zinc metal is particularly popular in various sectors where Chemical and physical characteristics that enable it to be associated with Many applications.

The purpose of this work is to investigate the extraction of zinc metal from Of the sphalerite (blende) of the CHAABET EL-HAMRA mine (Wilaya : Setif Commune : Ain-Azel) by Hydrometallurgical process using hydrochloric acid (HCl) as a leaching agent, this process is subdivided into several parts, starting with a mechanical preparation (crushing and grinding) which serves to reduce the size of the ore and then to enrich it using the Method of flotation in order to arrive at a state permitting a hydrometallurgical extraction of the zinc, this step consists in passing the ore through various operations whose objective is to study the influence of the concentration of the leaching agent On the zinc content of the final product recovered, in order to optimize the process while respecting the protocol of this operation : leaching, purification, dosing and electrolysis.

Keywords : Zinc - CHAABET EL-HAMRA mine - Flotation - Hydrometallurgical extraction - Leaching - Purification - Electrolysis - Content.

Résumé :

Le métal du zinc est particulièrement apprécié dans différents secteurs où ses caractéristiques chimiques et physiques lui permettant d'être associé à de nombreuses applications.

L'objet de ce travail est d'étudier l'extraction du métal du zinc à partir de la sphalérite (blende) de la mine de CHAABET EL-HAMRA (Wilaya : Sétif Commune : Ain-Azel) par voie hydrométallurgique en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) comme agent de lixiviation, ce processus se subdivise en plusieurs parties, commençant par une préparation mécanique (concassage et broyage) qui sert à diminuer les dimensions du minerai pour procéder ensuite un enrichissement en utilisant la méthode de flottation afin d'arriver à un état permettant d'effectuer une extraction hydrométallurgique du zinc, cette étape consiste à faire passer le minerai par différentes opérations dont l'objectif est d'étudier l'influence de la concentration de l'agent lixiviant sur la teneur en zinc du produit final récupéré, afin d'optimiser le processus tout en respectant le protocole de cette opération : lixiviation, purification, dosage et électrolyse.

Mots clés : Zinc - Mine de CHAABET EL-HAMRA - Flottation - Extraction hydrométallurgique - Lixiviation - Purification - Électrolyse - Teneur .

Table des matières

Liste des tableaux

Table des figures

Liste des abréviations

Introduction Générale	10
I Partie Théorique	11
1 Les gisements du zinc	12
1.1 Historique	12
1.2 Propriétés du zinc	12
1.2.1 Propriétés physico-chimiques	12
1.2.2 Propriétés mécaniques	12
1.3 Types des gisements	13
1.3.1 Gisement sulfuré	13
1.3.2 Gisement oxydé	13
1.4 Gisement de Chaabet el hamra	14
1.4.1 Information générale sur le site	14
1.4.2 Situation géographique du site	14
1.4.3 Géologie du site	16
2 Hydrométallurgie du zinc	18
2.1 Généralités	18
2.2 La lixiviation conventionnelle	19
2.3 Lixiviation sous pression	20
2.3.1 Électrolyse du zinc	21
II Partie Expérimentale	23
3 Partie Expérimentale	24
3.1 Introduction	24
3.2 Étude minéralogique et pétrographique	24
3.3 Paramètres physiques du minerai	25
3.3.1 Masse volumique absolue	25
3.3.2 Taux d'humidité	25

3.3.3	Porosité	25
3.3.4	Dureté	25
3.4	Technique d'extraction du zinc par HCl	26
3.5	Préparation du minerai au procédé hydrométallurgique	26
3.6	l'Hydrométallurgie du zinc par l'HCl	28
3.6.1	Lixiviation	28
3.6.2	Purification	29
3.6.3	Dosage	30
3.6.4	Électrolyse	32
3.6.5	L'effet de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la récupération en zinc	32
3.6.6	Interprétation	34
3.7	Étude comparative	35
	Conclusion générale	36
	Références bibliographiques	37
	Annexe	38

Liste des tableaux

1.1	Propriétés Physico-chimiques du zinc	13
1.2	Coordonnées UTM du gisement de CEH	15
3.1	Conditions de lixiviation	33
3.2	Domaine d'étude de la concentration de l'HCl	33
3.3	Teneur en Zn en fonction du concentration de l'HCl	33
3.4	Degré de pureté de la masse récupérée	35
3.5	Tableau comparatif des résultats	35

Table des figures

1.1	La situation géographique d'Ain Azel (ENOF 2010)	15
1.2	Géologie Régionale du site (ENOF 2010)	16
1.3	Coupe longitudinale du gisement de CEH(ENOF 2016)	17
2.1	Les différentes tailles obtenues lors de la préparation mécanique	18
2.2	La production électrolytique du zinc	19
2.3	Le processus de double lixiviation	20
2.4	Lixiviation sous pression du minerai de zinc	21
2.5	Schéma de l'électrolyse	22
3.1	Schéma de concassage	26
3.2	Cellule de flottation (DENVER)	26
3.3	Protocole de flottation de la blende	27
3.4	Schéma d'hydrométallurgique du zinc par l'HCl	28
3.5	Dispositif de lixiviation	29
3.6	Présence CuCl_2 dans la solution filtrée en bleu	29
3.7	Purification des ions métalliques	30
3.8	Dosage du zinc	31
3.9	Montage d'électrolyse	32
3.10	Dosage des échantillons	33
3.11	Variation de la teneur en zinc en fonction de la concentration de l'HCL	34
3.12	le Produit final de l'échantillon	35

Liste des abréviations

A.X : Amylxantate.

CEH : Chaabet El Hamra.

EDTA : Ethylène-Diamine-Tétra-acétate disodique.

ENOF : Entreprise Nationale des produits Miniers Non Ferreux et des Substances Utiles.

pH : Potentiel d'hydrogène.

Introduction Générale

De par sa position dans la partie nord ouest de l'Afrique, l'Algérie montre les caractéristiques géologiques et structurales du continent africain et du sud de l'Europe (pourtour méditerranéen). Elle dispose d'un sous-sol riche en ressources minérales réparties dans une multitude des mines et carrières et possède également des grandes réserves énergétiques.

Le Zinc fait partie de ces substances minérales, et il est considéré parmi les plus exploités en Algérie, vu le besoin du marché Algérien en zinc, car il intervient de manière significative au niveau des industries de transformation, dans la protection anti-corrosion (principalement la galvanisation), les fabrications du laiton des autres alliages que le laiton, des demi-produits, les usages chimiques et la fabrication de produits divers.

Dans le marché, les produits répondent à un certain nombre de critères de qualité exigée par les utilisateurs. D'une manière générale, ces critères sont liés aux propriétés physiques et chimiques de la substance minérale considérée, tels que : le degré de pureté, la nature et la teneur des impuretés, la forme et les dimensions des grains, il faut que le produit fini ou semi-fini réponde à ces critères. Sa valeur marchande est fixée par le cours du marché et jugé selon le degré de réponse à ces critères.

Les minerais de zinc se trouvent dans la nature sous deux formes principales : d'une part, les variétés sulfurées, blende (ou sphalérite) et wurtzite; d'autre part, les variétés oxydées, smithsonite, hydrozincite (carbonates), franklinite, zincite (oxydes), hémimorphite (ou calamine), willemite (silicates), les teneurs en zinc du minerai varient de 4 % à 20 %.

Notre travail consiste à réaliser une étude sur l'extraction du métal du zinc par voie hydrométallurgique en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) comme agent d'attaque au lieu de l'acide sulfurique tout en gardant les mêmes conditions opératoires optimales trouvées durant les essais du PFE.

Le document est subdivisé en deux parties :

- - Une partie théorique pour la description des principaux gisements du minerai du zinc ainsi que les différentes méthodes utilisées pour l'extraction du métal du zinc.
- - Une partie expérimentale qui décrit toutes les étapes utilisées afin d'extraire le zinc en métal pour différentes concentrations d'acide chlorhydrique.

Première partie
Partie Théorique

Chapitre 1

Les gisements du zinc

1.1 Historique

Le zinc (Zn) a été utilisé à Rome et en Chine il y a plus de 2000 ans en tant que composant du laiton qui est un alliage zinc-cuivre. La production commerciale du zinc n'a pas commencé en Europe jusqu'au 18^{ème} siècle, et aux États-Unis en 1860. Le zinc est un composant naturel de la croûte terrestre et une partie inhérente de notre environnement. Il se trouve pas seulement dans les roches ou dans le sol mais on peut le trouver aussi dans l'air, l'eau et la biosphère, même les plantes, les animaux et les humains contiennent du zinc. Cependant les minéraux et les métaux sont obtenus principalement à partir de la croûte terrestre. Le taux naturel moyen du zinc dans la croûte terrestre est de 70 mg / kg (poids sec) compris entre 10 et 300 mg / kg (Malle 1992).

Dans certaines régions le zinc se trouve à des concentrations très élevées, formé par des processus géologiques et géochimiques naturels (5-15% ou 50.000-150.000 mg / kg). Les gisements du zinc sont largement répandus dans le monde entier. Les minerais du zinc sont extraits dans plus de 50 pays. La Chine, l'Australie, le Pérou, l'Europe et le Canada sont les plus grands pays miniers de zinc. Le zinc est normalement utilisé en conjonction avec d'autres métaux, y compris le cuivre, l'or et l'argent.

1.2 Propriétés du zinc

Le zinc est un métal de transition qui se trouve au centre du tableau périodique. L'espace entre les groupes 2 et 13 est occupé par les métaux de transition, ces métaux partagent de nombreuses propriétés physiques et chimiques en commun.

1.2.1 Propriétés physico-chimiques

Le zinc est un métal blanc bleuâtre avec une surface brillante. Il n'est ni ductile ni malléable à la température ambiante. cependant à des températures supérieures à 100 ° C le zinc devient un peu malléable.

1.2.2 Propriétés mécaniques

Le zinc est malléable et peut être laminé entre 100 ° C et 200 ° C. Il devient cassant à une température supérieure. Cependant, vers 50 ° C, il est relativement souple et peut

Symbole	Zn
Nombre atomique	30
Masse atomique	65,38
Groupe	12
Mode du réseau	Hexagonale
Configuration électronique	[2,8,18]4s ²
Point de fusion	419,5 ° C
Point d'ébullition	908 ° C
Densité	7,24
Dureté	2,5

TABLE 1.1 – Propriétés Physico-chimiques du zinc

être embouti ou étiré en fils. La densité du zinc s'élève par martelage ou laminage jusqu'à 7.25. Sa résistance à la traction pour la qualité ordinaire 97,75% est de 16 à 20 kg/mm² avec un allongement de 25 à 40%. Plus le métal est pur, moindre est sa résistance à la traction et l'allongement est plus élevé. Ainsi, pour le zinc à 99%, la résistance descend à 12 kg et l'allongement s'accroît jusqu'à 50%.

1.3 Types des gisements

Le minerai du zinc se trouve dans deux types principales de gisements : minerai primaire dans les filons minces (sulfuré) ou secondaire formé par l'altération et/ou l'oxydation des filons (oxydé).

1.3.1 Gisement sulfuré

Le sulfure de zinc désigne principalement deux corps ioniques inorganiques dimorphes, également composés de cations zinc et d'anions sulfures, de formule ZnS, on distingue deux types de sulfure de zinc, le premier de structure hexagonale correspondant à la wurtzite, et le sulfure de zinc, de structure cristalline cubique, correspondant à la sphalérite. Il existe également ZnS, de structure tétragonale très rare, de couleur noire à grise, nommée polhemusite, de formule (Zn,Hg)S.

la wurtzite se présente pure au laboratoire sous l'aspect de granules blancs, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique. Sa masse volumique est de l'ordre de 4,1 g.cm⁻³ à 25 ° C.

La sphalérite naturelle peuvent être bruns, noirs, foncés à légèrement colorés, transparents... Elle contiennent souvent du fer, du manganèse... et parfois, mais plus rarement ou à l'état de traces, de l'or et de l'argent.

1.3.2 Gisement oxydé

Les gisements oxydés sont devenus des cibles d'exploration intéressantes en raison de nouveaux développements en hydrométallurgie. Les gisements oxydés peuvent être séparés en deux grandes catégories génétiques, les Gisements supergène et les Gisements hypogène :

Gisements supergènes

Les Gisements supergènes sont formés par l'oxydation des gisements sulfurés et/ou des gisements non sulfurés(oxydés). Ils sont les plus dominants dans la catégorie des gisements oxydés et ils ont une distribution mondiale.

La plupart des gisements supergènes se produisent dans les roches carbonatées en raison de la forte réactivité des minéraux carbonatés avec des fluides acides, oxydés et riches en zinc dérivés de la rupture des corps riches en sphalérite. Les principaux minéraux contenant du zinc présents sont en général smithsonite, hemimorphite, hydrozincite et sauconite.

Gisements hypogènes

Un petit nombre de gisements de ce type sont reconnus dans le monde entier dans lequel les accumulations de minéraux de zinc oxydés ne semblent pas être dérivées directement des corps sulfurés. Ces gisements contiennent principalement du Willemite ; alors que la smithsonite, l'hémimorphite, l'hydrozincite et la sauconite sont rares, sauf dans des gisements proches de la surface. Dans certains cas, les silicates du zinc sont entrelacés avec de la sphalérite.

1.4 Gisement de Chaabet el hamra

1.4.1 Information générale sur le site

La wilaya de Sétif, située au nord-est du pays est réputée pour ses ressources minérales riches en, Plomb, Zinc, Baryte, Fer.Elle renferme d'Ain Azel un important district métallique et surtout zincifère. Soulignant que cette région possède une grande quantité de minerai de zinc et de plomb avec une teneur supérieure à 5%. Elle est également l'une des plus grandes réserves de Zinc du pays.

Gisement de CHAABET EL HAMRA est connu depuis longtemps, il a été l'objet d'exploitation des affleurements de calamines (Oxydés)de 1910 à 1920 et de 1936 à 1941. Au lendemain de la nationalisation des mines en 1966, le gisement de Chaabet El-Hamra a fait l'objet de premiers travaux de prospection géologique , de 1967 à 1988 , suivis ensuite de travaux d'évaluation par sondages à maille régulière de 50 x 100 et de 100 x 100 m , de 1989 à 1991.

En 1991, à la suite de la catastrophe du "coup d'eau" survenu le 02 juin 1990 à la mine de Kherzet Youcef, et ayant coûté la vie à 19 mineurs, l'ENOF a élaboré une étude pour l'ouverture du gisement. Les travaux miniers ont démarré en janvier 1992 et les ouvrages d'accès ont été achevés en avril 1994.La mine de CHAABAT EL-HAMRA a démarré l'extraction du tout-venant en avril 1994.

Les résultats financières de la mine ont été toujours déficitaires, ce qui a poussé l'ENOF à engager périodiquement des analyses et évaluations technico-économiques.

1.4.2 Situation géographique du site

La wilaya de Sétif est située à 300 Km à l'est d'Alger. Elle est limitée au nord, par les wilayas de Bejaia et Jijel ; A l'est, par la wilaya de Mila, à l'ouest, par la wilaya de Bordj-Bou-Argeridj ; au sud-est, par la wilaya de Batna et au sud-ouest, par celle de M'Sila.

La daïra d’Ain Azel est située à 50 Km de Sétif (Figure 3.10), de part et d’autre de la route nationale 78, à une position médiane par rapport à son territoire communal et à l’intersection de la route nationale no 78 et le chemin 64 de wilaya. Le site est plat, dont la pente est inférieure à 5%. Il est caractérisé par d’alluvions anciens et quelques affleurements de conglomérats gris roux.

La région d’Ain-Azel possède un sous-sol riche en potentialités minières non exploitées dans leur totalité, une industrialisation en cours de développement, notamment de petites entreprises qui pourront absorber une partie considérable du chômage qui sévit actuellement dans la région.

Les résultats enregistrés en matière de développement local, sont porteurs d’espoir pour les habitants.

Le gisement de Chaâbet-El-Hamra est situé dans la wilaya de Sétif, à 04 Km au Sud-est de Ain-Azel et 12 Km de la mine de kherzet-youcef, aux coordonnées ci-dessous :

Points	A	B	C	D
X	726 900	728 500	728 500	726 900
y	3963200	3963200	3962500	3962500

TABLE 1.2 – Coordonnées UTM du gisement de CEH

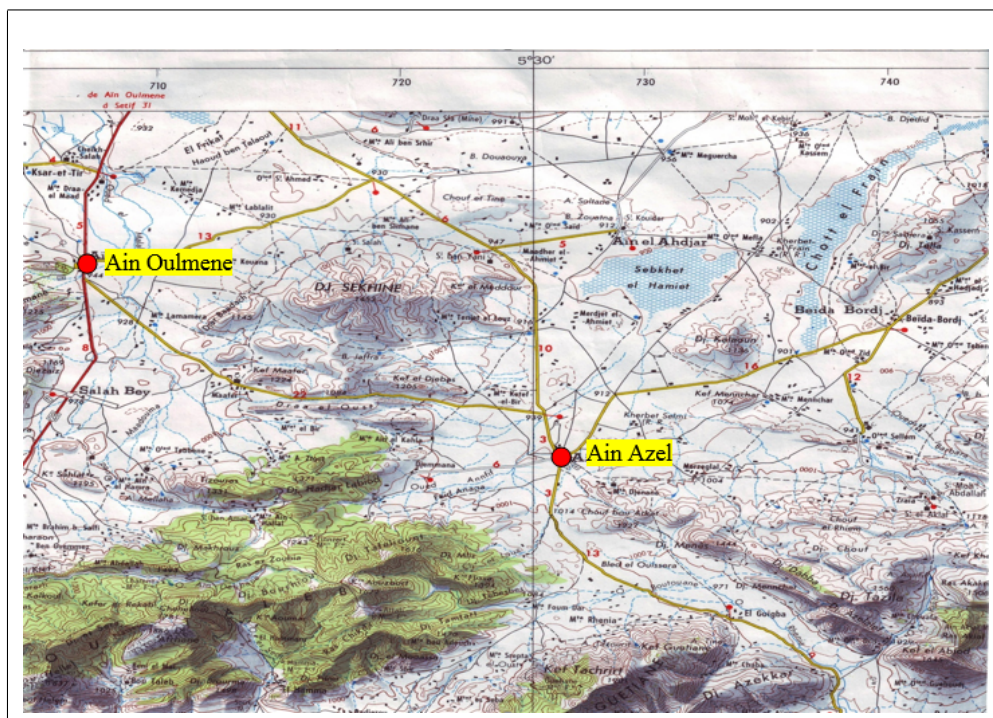


FIGURE 1.1 – La situation géographique d’Ain Azel (ENOF 2010)

1.4.3 Géologie du site

Géologie régionale

Le gisement de Chaâbet-el-hamra fait partie de la zone métallogénique du HODNA au raccordement tectonique de trois (03) structures distinctes :

- Le secteur est de l'Atlas Tellien ;
- Le secteur sud de l'Atlas saharien ;
- Le massif médian le môle d'Ain M'lila.

Les formations du Crétacé inférieur sont prédominantes et constituées essentiellement de dolomies massives, de grès, de calcaires et de dolomies gréseuses.

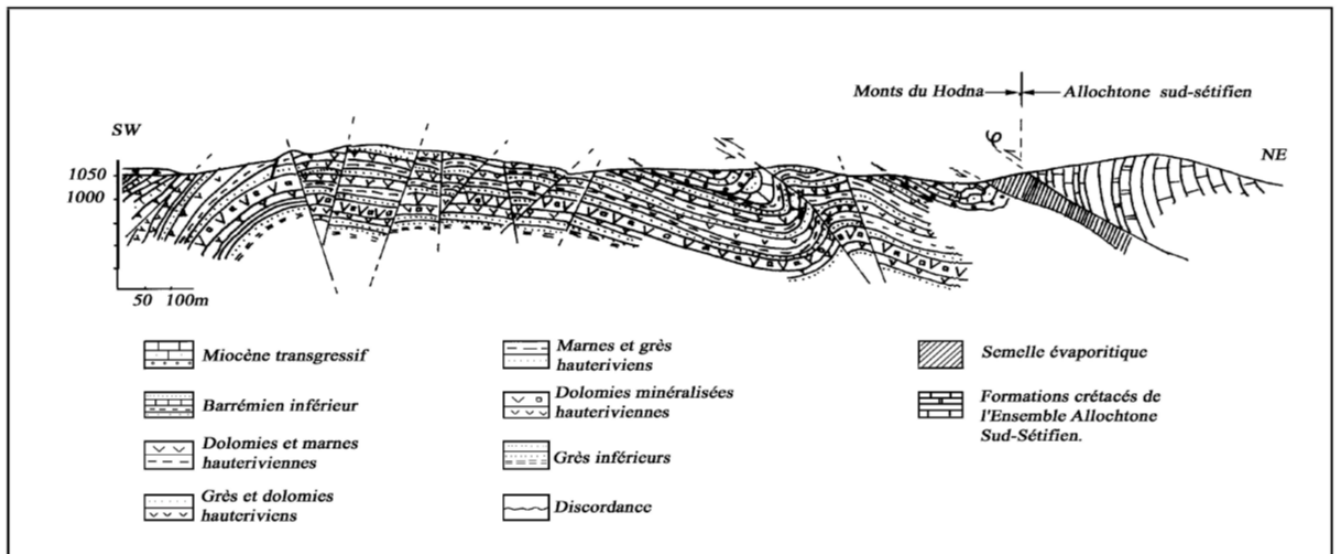


FIGURE 1.2 – Géologie Régionale du site (ENOF 2010)

Géologie locale

Profil 0 – profil 10

Le minerai zincifère du gisement, Pr0- Pr10, est composé de deux (02) principaux corps appelés corps 1 ou supérieur et corps 2 ou inférieur. Les deux corps sont allongés en bandes sur une longueur de 600 m, en direction, et 150 m, en pendage.

Le minerai de cette partie du gisement est encaissé dans une dolomie poreuse ou bréchique située dans la partie inférieure de l'étage Hauterivien (Crétacé inférieur), le toit du corps supérieur, ou corps 1, est une dolomie à lits marneux. Par contre, le mur du corps inférieur, ou corps 2, est une dolomie massive à concrétions (dolomie tachetée).

Les deux (02) corps minéralisés sont stratiformes, subparallèles et séparés d'un intercalaire constitué d'une dolomie à minéralisation pauvre et parfois stérile de puissance variable. La puissance moyenne du corps 1, ou corps supérieur, est de 5.49 m et celle du corps 2, ou inférieur, est de 3.47 m. Il n'existe aucune corrélation entre les épaisseurs et les teneurs. Il est fait constat d'une distribution irrégulière dans les corps de minerai.

Profil 10 – profil 15

Le minerai zincifère du gisement, Pr10- Pr15, est composé de deux (02) principaux corps appelés corps 1 ou supérieur et corps 2 ou inférieur. Les deux corps sont allongés en bandes sur une longueur de 500 m, en direction, et 150 m, en pendage.

Le minerai de cette partie du gisement est encaissé dans une dolomie poreuse ou bréchique située dans la partie inférieure de l'étage Hauterivien (Crétacé inférieur), le toit du corps supérieur, ou corps 1, est une dolomie à lits marneux. Par contre, le mur du corps inférieur, ou corps 2, est une dolomie massive à concrétions (dolomie tachetée).

Les deux (02) corps minéralisés sont stratiformes, subparallèles et séparés d'un intercalaire constitué d'une dolomie à minéralisation pauvre et parfois stérile de puissance variable. Ce niveau peut-être absent de telle sorte que les deux (02) corps se confondent en un seul corps de minerai continu.

La puissance moyenne du corps 1, ou corps supérieur, est de 4.17 m et celle du corps 2, ou inférieur, est de 3.72 m. Il n'existe aucune corrélation entre les épaisseurs et les teneurs. Il est fait constat d'une distribution contrastée dans les corps de minerai.

Les corps minéralisés plongent d'un double pendage de 10n° vers le N.O et S.O qui devient plus important à partir du Pr14 (Coupe longitudinale).

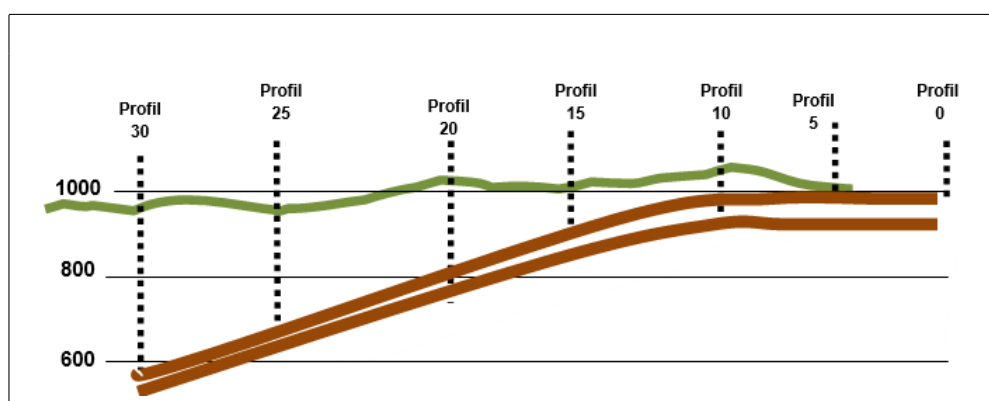


FIGURE 1.3 – Coupe longitudinale du gisement de CEH(ENOF 2016)

Chapitre 2

Hydrométaballurgie du zinc

2.1 Généralités

Avant de procéder l'hydrométaballurgie, une préparation mécanique doit être effectuée sur le minerai, qui consiste à réduire la taille des grains jusqu'à des tailles de libération permettant d'entamer l'hydrométaballurgie, cette préparation est subdivisée en plusieurs étapes : Concassage (primaire, secondaire, tertiaire), broyage (Figure 2.1), classification et enrichissement du minerai.

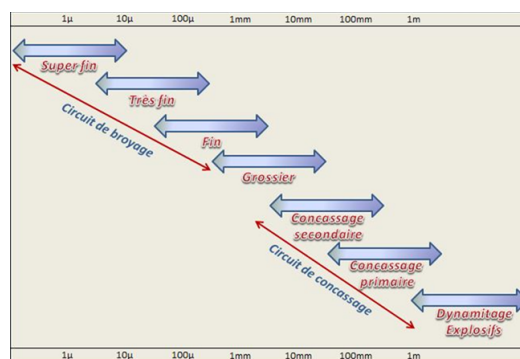


FIGURE 2.1 – Les différentes tailles obtenues lors de la préparation mécanique

L'hydrométaballurgie consiste en une succession d'opérations chimiques caractérisées par la mise en solution d'un métal et son élaboration à partir de cette solution ; elle comprend principalement les étapes suivantes qui sont séparées par des opérations de séparation solide/liquide :

- lixiviation : mise en solution du métal ;
- purification : extraction de la solution des impuretés autres que le métal désiré ;
- élaboration du métal désiré.

Dans le monde, plus de 90 % de la production de zinc provient des minerais de sulfures primaires traités par le processus grillage-lixiviation- électrolyse. Les minerais de carbonate de zinc ($ZnCO_3$) sont traités selon le schéma suivant : four à arc électrique-lixiviation- électrolyse..

2.2 La lixiviation conventionnelle

Le concentré de zinc obtenu après le processus de flottation peut être traité par lixiviation dans des procédés discontinus ou continus. La figure (2.2) montre le processus de zinc électrolytique simple appelé «lixiviation unique». Pour le concentré de zinc de type sulfure, le grillage est la première étape de ce processus. Durant cette première étape, ZnS réagit avec de l'oxygène selon la réaction (2.1). À la fin de la réaction, on obtient de la calcine de zinc (ZnO) et on libère du SO₂ en usine acide pour produire de l'acide sulfurique.

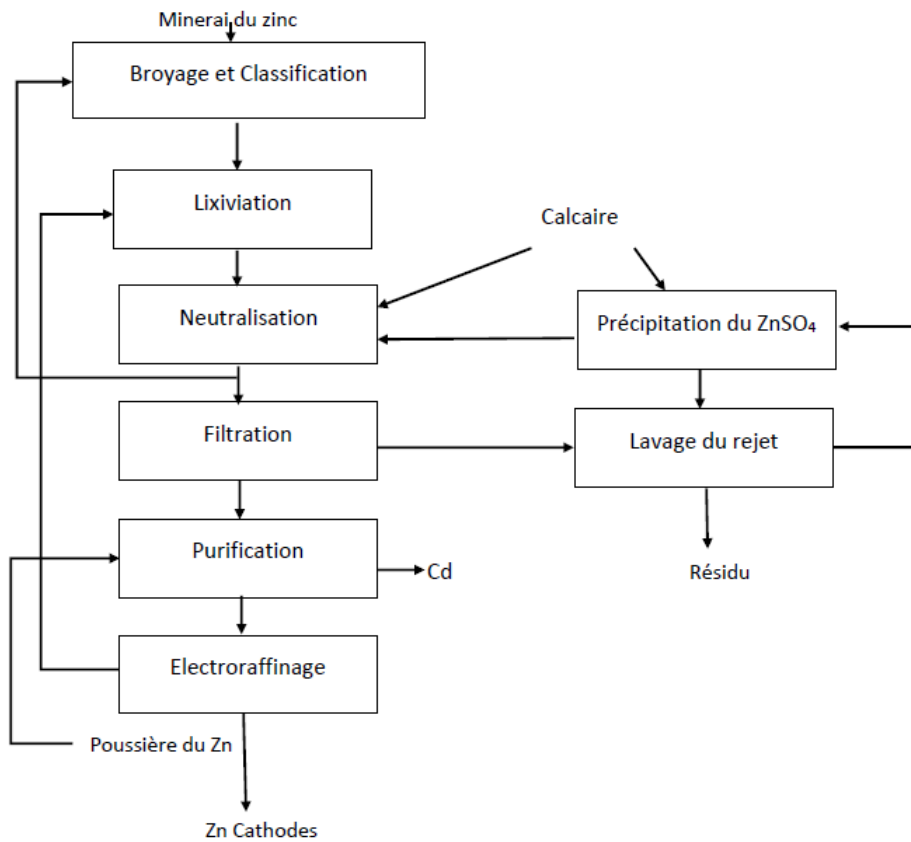
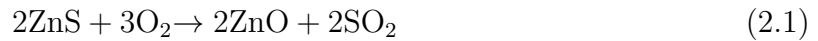


FIGURE 2.2 – La production électrolytique du zinc

Selon les nouvelles technologies, le processus de «double lixiviation», illustré à la figure (2.3), est développé. Principalement, ce processus comporte deux étapes de lixiviation. Dans la première étape, on ajoute de l'excès de calcine jusqu'à ce que tout l'acide dans l'électrolyte soit consommé, tandis que le fer et d'autres impuretés sont précipités. La deuxième phase de lixiviation se fait par une solution à faible acidité. Ensuite, cette solution revient à la première étape de lixiviation et les résidus de lixiviation sont éliminés.

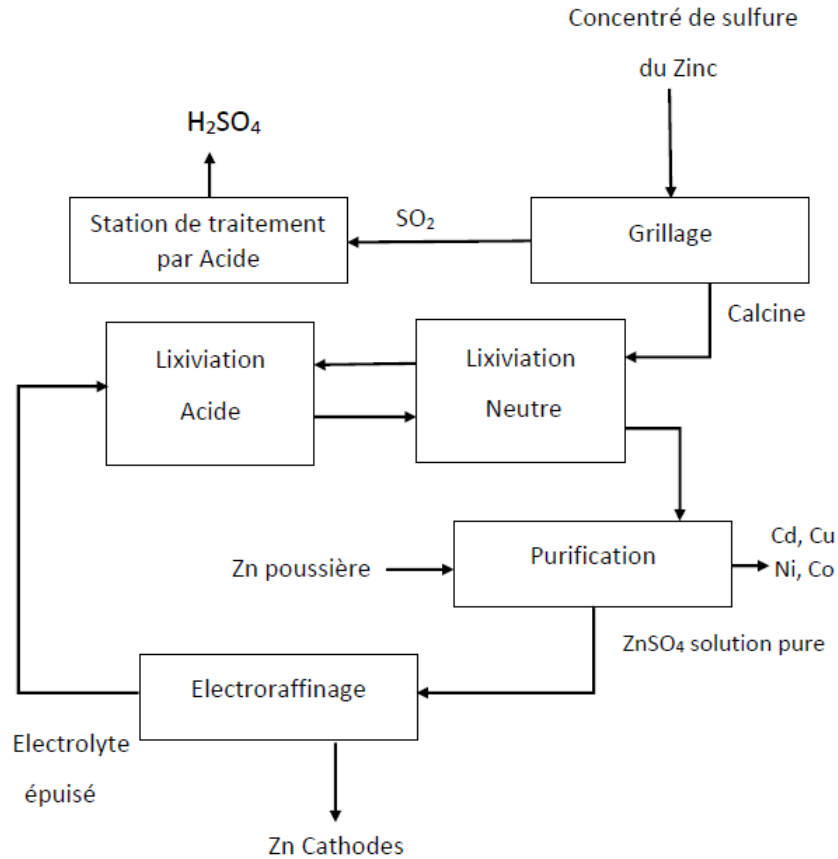


FIGURE 2.3 – Le processus de double lixiviation

2.3 Lixiviation sous pression

Étant donné que la sphalérite est directement attaquée avec de l'acide sulfurique dans ce procédé, elle s'appelle «lixiviation directe du concentré de zinc» ou comme procédé de lixiviation sous pression. Par rapport au processus conventionnel, le procédé de lixiviation directe présente des avantages. Tout d'abord, le stade de grillage est éliminé, ce qui empêche la formation de ferrite de zinc complexe ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$). En outre, les minerais de faible teneur peuvent être évalués par lixiviation directe même en présence de fer à haute teneur dans le minerai. Un autre aspect positif est le faible coût en capital de ce processus. Le processus de lixiviation directe est donné dans la figure suivante.

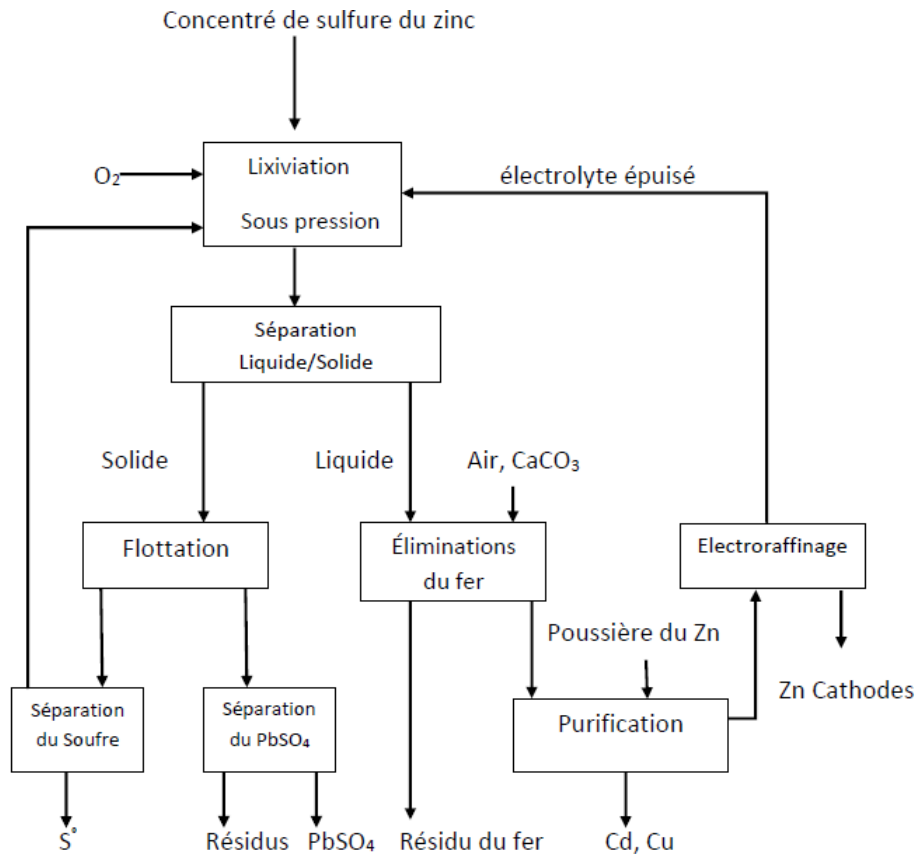
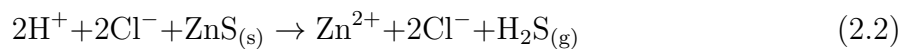


FIGURE 2.4 – Lixiviation sous pression du minerai de zinc

En utilisant le procédé cité dans la figure précédente (Figure 2.4), tout métal précieux peut être obtenu avec différents lixivants (Acide sulfurique, Acide chlorhydrique...). Pour la récupération du zinc à partir du concentré en utilisant de l'acide chlorhydrique comme lixiviant, le concentré doit être finement broyé pour que toutes les particules réagissent avec l'HCl.

La réaction globale qui se produit dans les autoclaves est la suivante :



Après la lixiviation, la liqueur de lixiviation une purification afin d'éliminer les éléments de fer. Enfin, le zinc métal est obtenu par électrolyse et l'électrolyte utilisé revient à la première étape. Pour la lixiviation optimale, la température maximale devrait être inférieure à 150 ° C et une pression partielle minimale d'oxygène devrait être supérieure à 2 bars. En utilisant ces conditions, on peut obtenir plus de 97% d'extraction de zinc.

2.3.1 Électrolyse du zinc

L'électrolyse est un processus d'échange au cours duquel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique. La réaction a lieu dans une solution d'électrolyte. Les ions doivent pouvoir circuler librement dans cette solution électrolytique pour passer d'une électrode à l'autre. Les deux électrodes sont reliées par l'électrolyte et par un générateur de tension/courant électrique comme le montre la figure 2.5.

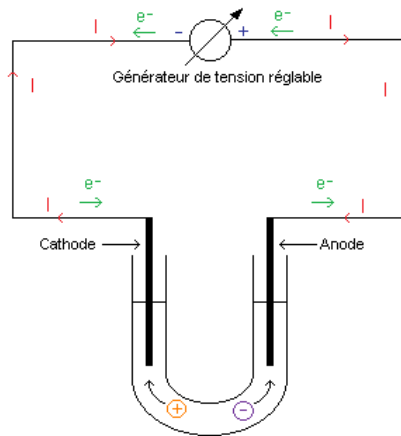
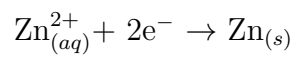


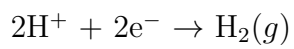
FIGURE 2.5 – Schéma de l'électrolyse

Elle met en jeu les réactions suivantes :

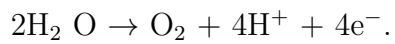
-Cathode en aluminium :



et



-Anode en plomb :



Deuxième partie
Partie Expérimentale

Chapitre 3

Partie Expérimentale

3.1 Introduction

Cette partie consiste à réaliser une étude expérimentale sur l'effet de la concentration de l'agent lixiviant(HCl) sur la récupération en zinc dans le produit final. Pour cela on prend des échantillons du concentré reçu de la laverie de Ain Azel située dans la wilaya de Setif. L'échantillon brut, afin de le préparer aux essais d'hydrométallurgie, a subi une succession d'opérations représentées par : une préparation mécanique (concassage et broyage) dont la taille finale obtenue est variable entre 74-150 microns. Le produit final est ensuite utilisé pour la flottation dont les conditions optimales sont fixées sur la base des études ultérieures.

3.2 Étude minéralogique et pétrographique

L'étude pétrographique et minéralogique du minerai(Essais de valorisation du minerai de CEH ,Banka 2014) a permis de distinguer les principales minéralisations :

- **Les pyrites** : Elles apparaissent sous trois formes :
 - en grains fins xénomorphes 0.050 mm, disséminés dans la dolomie.
 - en agrégats (0-0.5 mm).
 - en filonnets de 10 à 15 cm de longueur.
- **La blende** :
 - Elle se présente en général sous forme d'agrégats monocristallins, de dimension 10 mm ou en cristaux classiques isolés de dimension 0.08 à 0.3 mm.
 - La répartition de la sphalérite dans les dolomies encaissantes est irrégulière.
 - Elle est présente dans les trois principaux corps porteurs de minéralisation.
- **La marcassite** : Elle se présente sous forme d'agrégats cristallins aplatis. Quant aux minéralisations secondaires :
 - **La galène** : est peu fréquente, on la trouve parfois associée à la barytine.
 - **Hématite** : est très abondante, parfois associée à la barytine.
 - **La dolomie** : présente une teneur importante dans la constitution de la gangue, elle forme les roches encaissantes.
 - **La barytine** : est rare, elle se présente sous forme de filonnets, de composition monominérale, formant des nids dans les minerais pyriteux de couleur blanche.

3.3 Paramètres physiques du minerai

3.3.1 Masse volumique absolue

La masse volumique absolue est le rapport entre la masse du minerai et la différence entre volume initial et final comme l'indique la formule (3.1)

$$\rho = \frac{M}{V_2 - V_1} \quad (3.1)$$

Tel que :

M : la masse du minerai.

V_1 : Volume initial.

V_2 : Volume final.

On a trouvé les valeurs suivantes :

M = 750 g.

V_1 = 250 ml.

V_2 = 470 ml.

$$\rho = 3.41 \text{ g/cm}^3$$

3.3.2 Taux d'humidité

Le taux d'humidité est le rapport entre la différence des masses avant et après séchage par la masse initiale comme le montre l'équation (3.2) :

$$T(\%) = 100 \times \frac{(M - M_0)}{M} \quad (3.2)$$

M = 212 g.

M_0 = 211.2 g.

$$T(\%) = 0.38\%$$

3.3.3 Porosité

La porosité est définie comme étant le rapport entre le volume des vides et le volume de la roche selon la formule suivante (3.3) :

$$n(\%) = 100 \times \frac{V_v}{V} \quad (3.3)$$

Tel que :

v : volume du matériau.

v_v : volume des vides.

$$n(\%) = 4.72\%$$

3.3.4 Dureté

Ce paramètre a été déterminé au niveau du laboratoire de minéralogie du département de génie minier par la méthode de l'échelle de MOHS.

On trouve : d comprise entre 5 et 6, sur l'échelle de MOHS.

3.4 Technique d'extraction du zinc par HCl

3.5 Préparation du minerai au procédé hydrométallurgique

L'extraction du zinc à partir de la sphalérite commence par une réduction progressive (concassage et broyage) de la taille de l'échantillon brut jusqu'à une taille qui permet de libérer le concentré de la gangue par un procédé de flottation, cette réduction se fait au laboratoire du génie minier de l'ENP en utilisant un concasseur à mâchoire, un concasseur giratoire et enfin un broyeur à boulets dans le but d'atteindre des tailles d'environ +74-150 microns, comme le montre la figure 3.1.

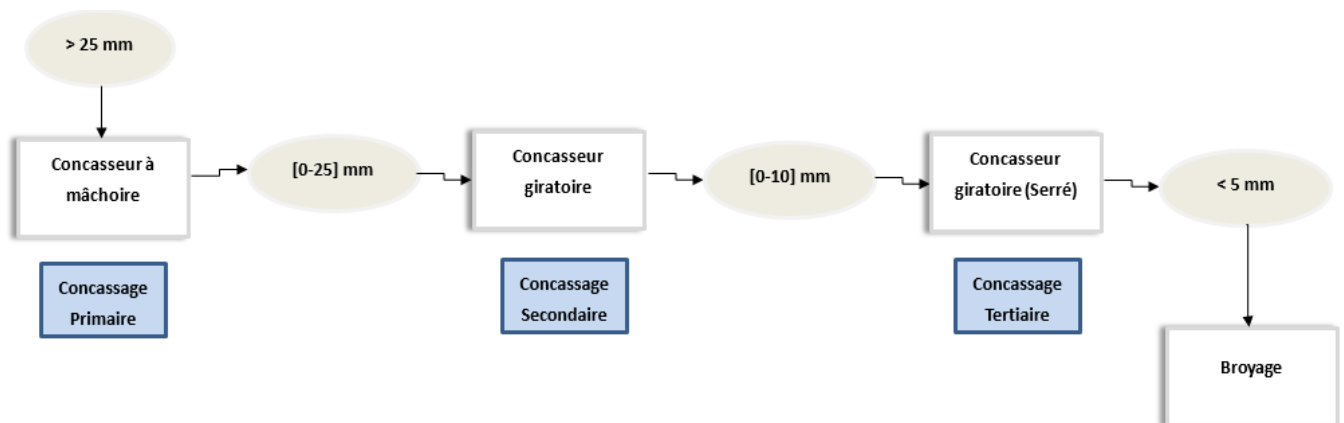


FIGURE 3.1 – Schéma de concassage

Dans ce qui suit le minerai obtenu à la sortie du broyage sera l'objet d'une flottation directe en utilisant une cellule de type DENVER (Figure 3.2) dans le but d'enrichir le minerai et d'avoir plus du minerai utile (ZnS) que de la gangue, en respectant le protocole de cette opération (Figure 3.3).



FIGURE 3.2 – Cellule de flottation (DENVER)

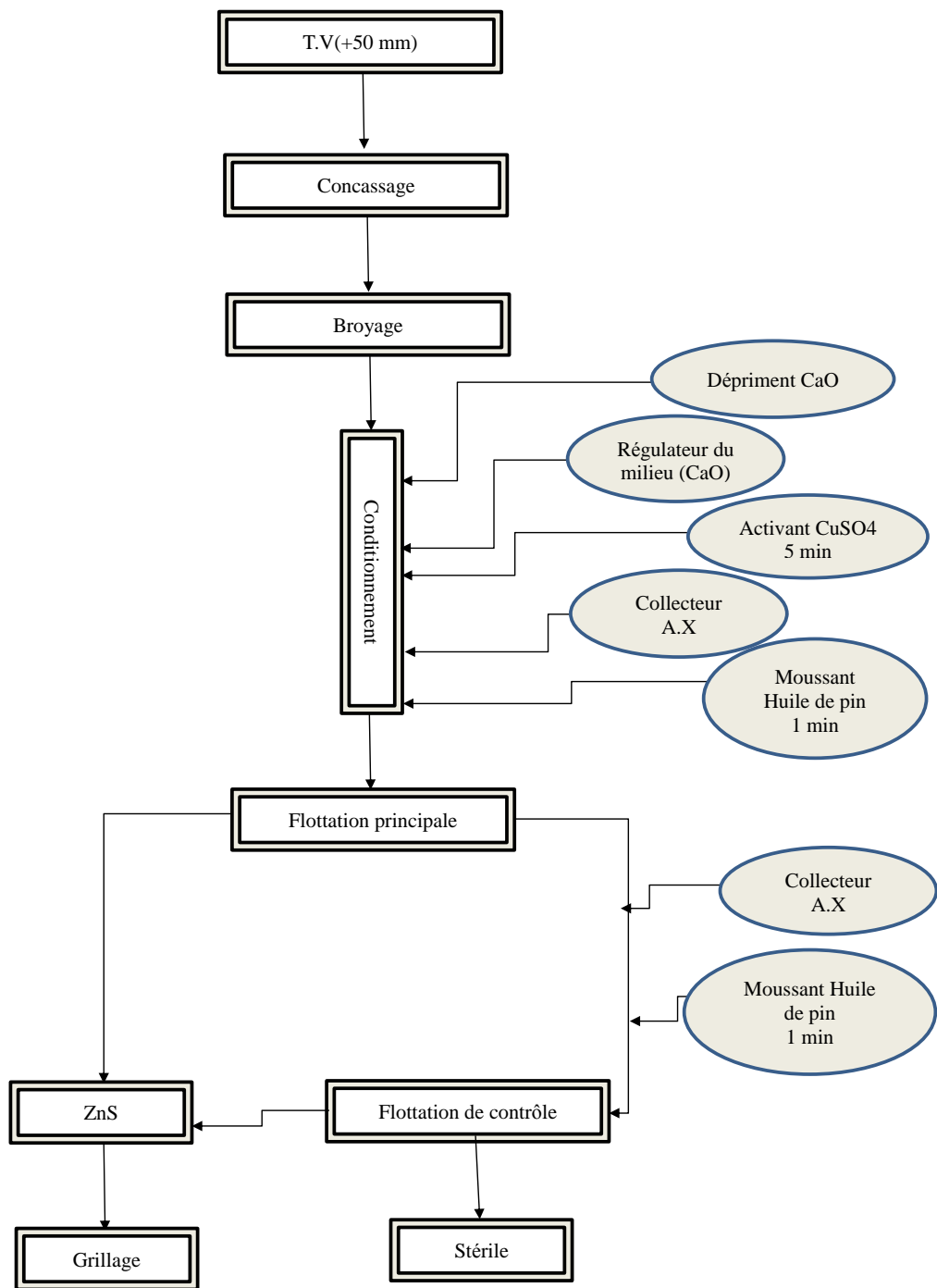


FIGURE 3.3 – Protocole de flottation de la blende

3.6 l’Hydrométallurgie du zinc par l’HCl

C’est l’ensemble des opérations permettant d’obtenir du zinc métallique à partir du minerai de sphalérite qui préalablement traité par flottation, en utilisant l’acide chlorhydrique comme agent lixiviant. Le concentré du minerai sulfuré obtenu par flottation est composé essentiellement des éléments sulfureux ZnS, FeS, PbS et les éléments oxydés CuO et SiO₂.

les principales étapes suivies sont : Lixiviation, Purification, Dosage et enfin électrolyse (Figure 3.4).

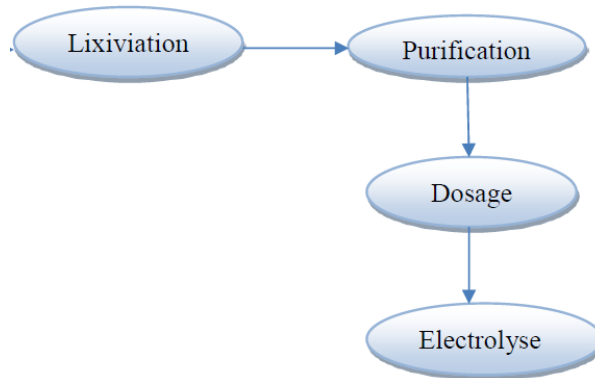
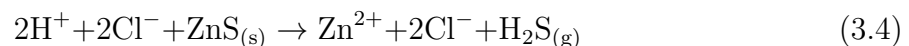


FIGURE 3.4 – Schéma d’hydrométallurgique du zinc par l’HCl

3.6.1 Lixiviation

Le minerai broyé ou le concentré est lixivié dans des tanks munis d’un système d’agitation pneumatique et/ou mécanique. Pour obtenir un lixivier clair après lixiviation, une séparation solide liquide est appliquée.

La séparation solide liquide peut se faire par décantation à contre courant, par filtration au filtre à bande, par filtration au filtre à tambour ou à disque ou par la combinaison de la décantation contre courant suivi de la filtration, ça consiste en une lixiviation acide où le concentré est attaqué par une solution diluée d’acide chlorhydrique selon la réaction suivante :



Le protocole adopté est le suivant : une suspension composée du concentré obtenu par flottation est mélangée, dans un récipient, avec de l’eau formant un rapport solide/liquide bien déterminé. La suspension est agitée en utilisant un agitateur magnétique et est chauffée par une plaque chauffante. Un volume d’acide sulfurique diluée est ajoutée continuellement par une burette pendant l’agitation de la suspension. Le volume d’acide sulfurique est fixé par le pH. La température est surveillée en utilisant un thermomètre (voir Figure 3.5).

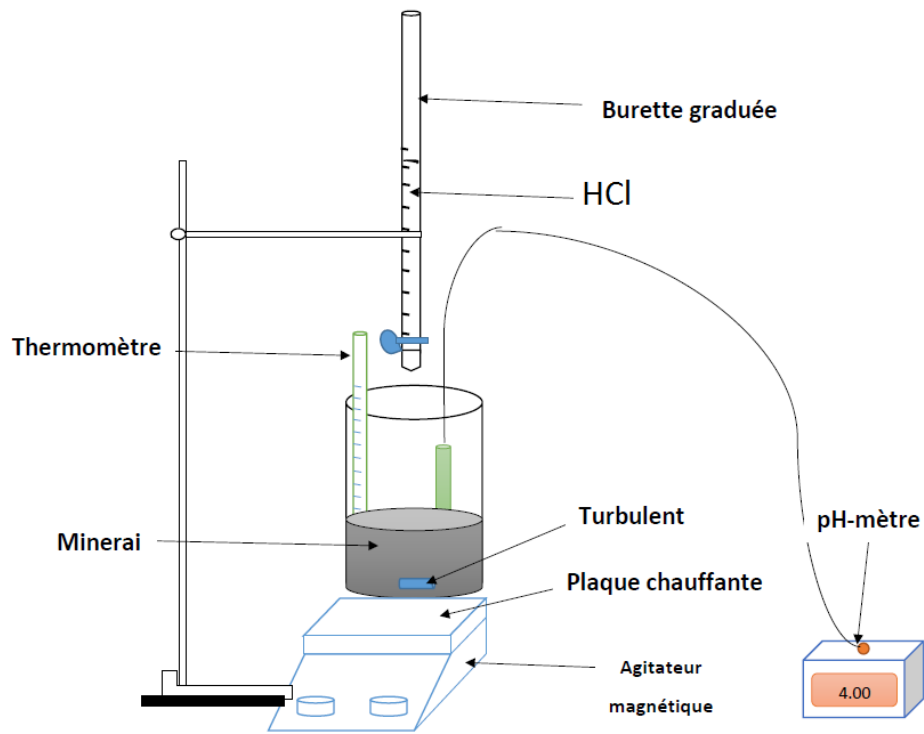


FIGURE 3.5 – Dispositif de lixiviation

La solution obtenue après la lixiviation est composée essentiellement des éléments sous forme ionique tels que Fe^{3+} et Cu^{2+} , et les oxydes (PbO et SiO_2) restent insolubles.

3.6.2 Purification

Dans ce qui suit, la solution (lixiviat) obtenue par lixiviation contient des impuretés qui sont insoluble telles que PbO et SiO_2 qui seront éliminées par filtration. La solution obtenue contient essentiellement des ions métalliques tels que Cu^{2+} (Figure 3.6) et Fe^{3+} , qui seront l'objet d'une précipitation/filtration par complexométrie.

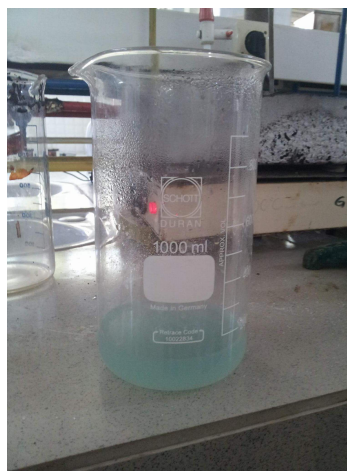


FIGURE 3.6 – Présence CuCl_2 dans la solution filtrée en bleu

La purification des ions Fe^{3+} se fait par l'ajout du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ avec un $\text{pH} = 5$ (précipité rouge brique), et les ions Cu^{2+} seront précipités par l'ajout de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (précipité vert) comme le montre la figure 3.7.

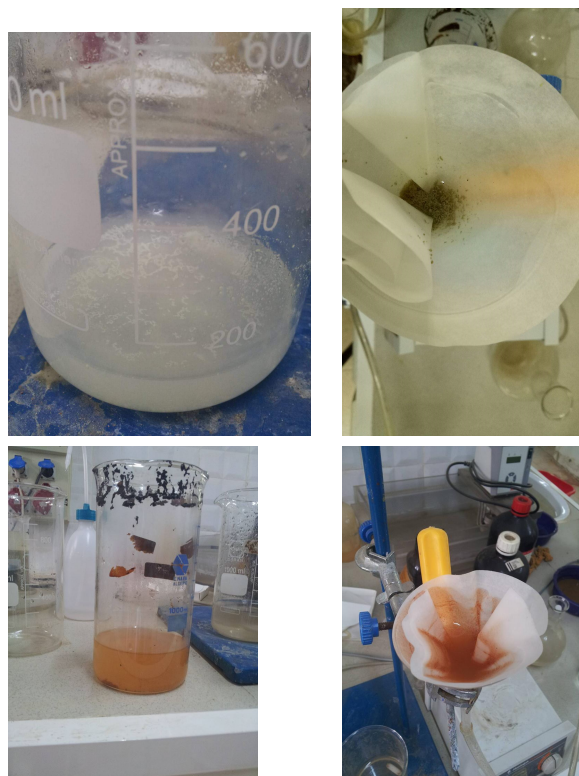


FIGURE 3.7 – Purification des ions métalliques

3.6.3 Dosage

Afin de connaître la teneur en zinc dans la solution purifiée, nous utilisons la méthode classique volumétrique.

Cette méthode est basée sur le titrage volumétrique par la solution du sel disodique de E.D.T.A (Ethylène-Diamine-Tétra-acétate disodique) (**0.2 M**) en présence de l'orange de xylénol utilisé comme indicateur pour des titrages par complexométrie. Le titrage s'effectue en ajoutant l'orange de xylénol jusqu'à ce que la couleur devienne violette. Le titrage doit être effectué avec de la solution du sel disodique de l'E.D.T.A jusqu'à ce que la couleur tourne du bleu violet au jaune citron comme le montre la figure 3.8. Relever la quantité (en ml) de complexes Utilisée pour le titrage.

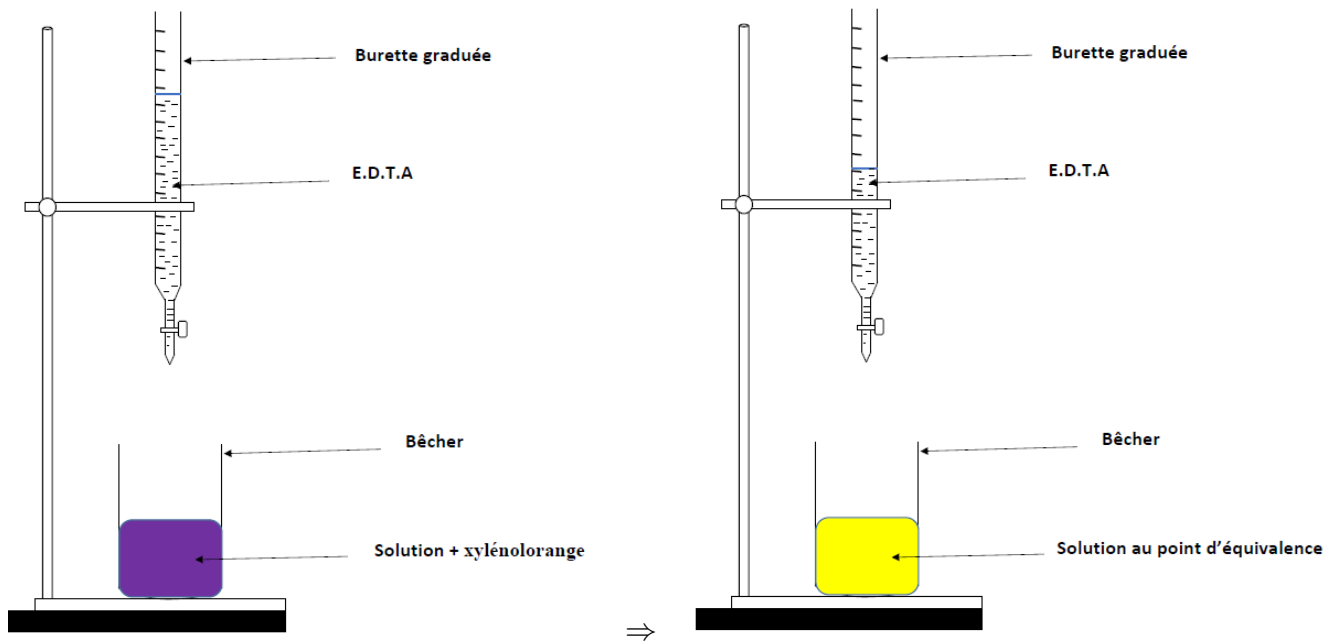


FIGURE 3.8 – Dosage du zinc

La teneur du zinc est déterminée selon la formule suivante 3.5 :

$$Zn\% = \frac{V_{EDTA} T_{Zn} \times 100}{G} \quad (3.5)$$

Tel que :

V_{EDTA} : Volume de complexons(EDTA) utilisée pour le titrage (ml).

T_{Zn} : Quantité de zinc correspondant à 1ml de complexons(EDTA) en $g.ml^{-1}$.

G : Poids de l'échantillon(g).

3.6.4 Électrolyse

Afin de récupérer le zinc contenu dans la solution purifiée après lixiviation, nous allons procéder à l'électrolyse en utilisant la solution purifiée comme électrolyte et deux électrode l'un en aluminium comme cathode et l'autre en plomb comme anode. Afin de récupérer le zinc contenu dans la solution purifiée après lixiviation, nous allons procéder à l'électrolyse en utilisant la solution purifiée comme électrolyte et deux électrode l'un en aluminium comme cathode et l'autre en plomb comme anode.

Cette opération est réalisée à l'aide d'un générateur de courant (type Gw-INSTEK GPS-3303), en appliquant une tension supérieure à la tension minimale de l'électrolyse du zinc qui est voisine de 3.35 V.

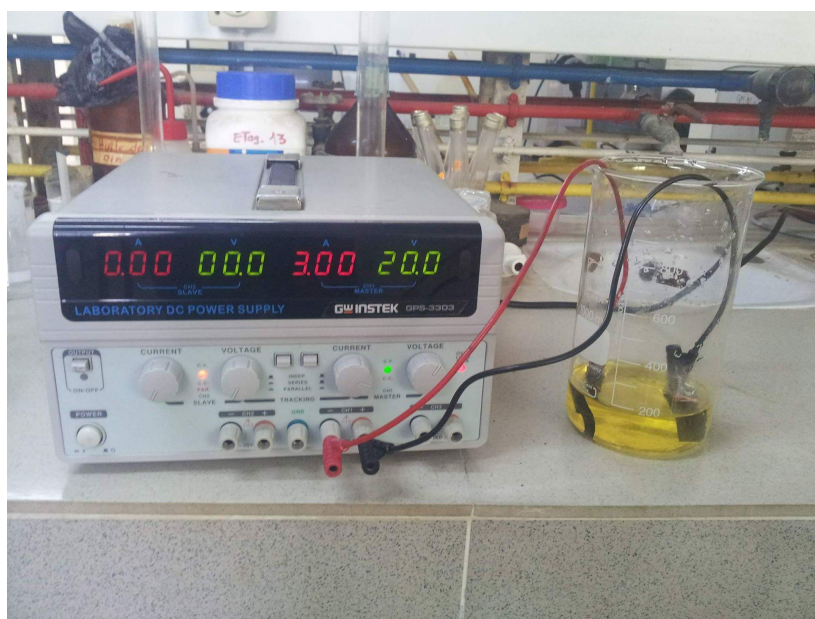


FIGURE 3.9 – Montage d'électrolyse

Afin de récupérer la quantité du zinc précipitée on fait une filtration suivie par un séchage à 105 ° C pendant 24 h.

3.6.5 L'effet de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la récupération en zinc

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet de la concentration de l'acide chlorhydrique (HCl) sur la récupération en zinc en maintenant les mêmes conditions opératoires optimales obtenues durant les essais hydrométallurgiques réalisés avec l'acide sulfurique (H₂SO₄).

Ces essais sont opérés sur le concentré de sulfure de zinc (ZnS) obtenu par flottation de la sphalérite en provenance de la laverie de Kharzet-Youcef (m=1g pour chaque essai), en faisant varier la concentration de l'acide chlorhydrique HCl. Les conditions optimales sont fixées sur la base des études ultérieures réalisées dans le PFE (Tableau 3.1). Le domaine d'étude la concentration en acide chlorhydrique est donné dans le tableau 3.2.

pH	4
Température (° C)	80
Rapport solide/liquide (%)	50
Temps d'agitation (min)	30

TABLE 3.1 – Conditions de lixiviation

Paramètre	Domaine d'étude			
[HCl](mol.l ⁻¹)	0.1	0.2	0.3	0.4

TABLE 3.2 – Domaine d'étude de la concentration de l'HCl

L'étape suivante consiste à procéder un dosage pour les 4 échantillons (Figure 3.10) pour déterminer la teneur en zinc correspondante à chaque concentration d'HCl.

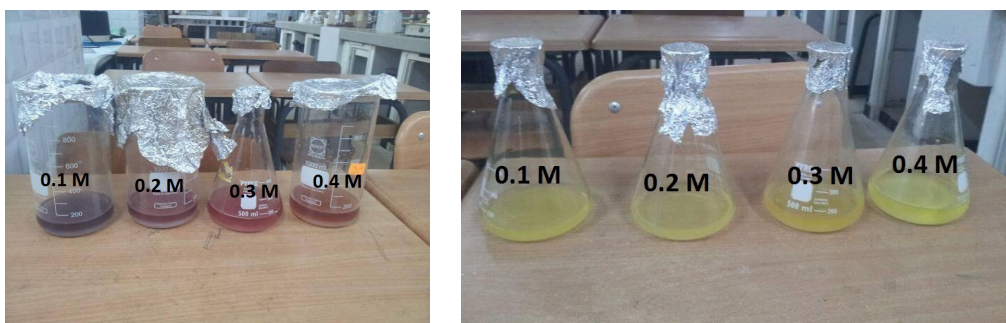


FIGURE 3.10 – Dosage des échantillons

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Concentration de l'HCl(mol.l ⁻¹)	0.1	0.2	0.3	0.4
V _{EDTA} (ml)	32	32	34	35
%Zn	41.85	41.85	44.47	45.77

TABLE 3.3 – Teneur en Zn en fonction du concentration de l'HCl

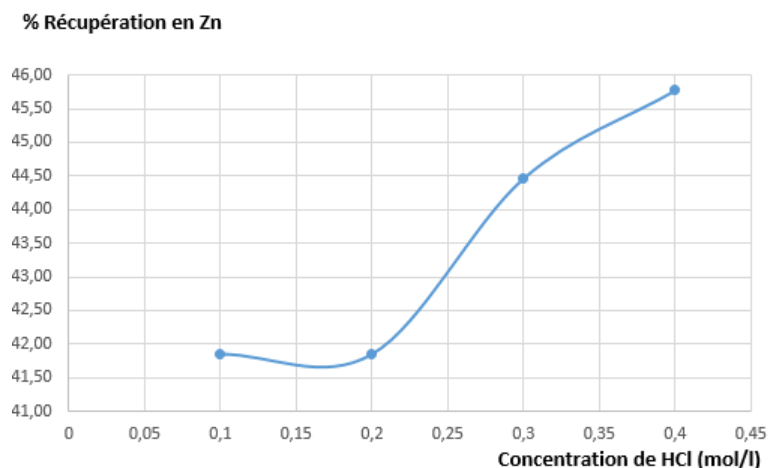


FIGURE 3.11 – Variation de la teneur en zinc en fonction de la concentration de l’HCL

3.6.6 Interprétation

La figure 3.11 montre la variation de la teneur en zinc en fonction de la concentration de l’HCL. Nous remarquons à travers cette figure que la récupération en zinc est maintenue stable pour des valeurs de concentrations en acide chlorhydrique entre 0.1-0.2 mol/l. Cette concentration est accentuée et est proportionnelle à la récupération en zinc ayant une forme exponentielle dont le maximum est à atteint à 0.4 mol/l (récupération en zinc > 45.50%). Ce résultat suggère que l’acide chlorhydrique affecte d’une manière significative les particules de sulfures pour libérer les ions de zinc (Zn^{2+}). Il est évident, à travers ces essais, que la vitesse de la réaction augmentent linéairement avec l’augmentation de l’activité des ions H^+ tout au long de la plage de concentration d’acide étudiée, montrant une dépendance des activités des ions d’hydrogène avec le zinc récupérée (Zn^{2+}).

Le mécanisme de réaction possible est proposé comme suit : Un équilibre d’adsorption sur les particules de la sphalérite comme le montre l’équation 3.6. Ensuite, des ions Zn^{2+} se libèrent dans la solution avec formation l’ion hydrogénosulfure (équation 3.7). Enfin, ces ions (HS^-) réagissent avec les ions d’hydrogène en formant le sulfure d’hydrogène sous forme gazeux (équation 3.8).



Dans ce qui suit on cherche à déterminer le degré de pureté du produit final, pour cela on fait l’électrolyse pour l’échantillon ayant la teneur maximale en zinc (l’échantillon correspondant à $[HCl]=0.4 \text{ mol.l}^{-1}$) afin de faire précipiter le zinc contenant dans l’électrolyte. Après on filtre la solution obtenue et on passe à l’étuve pendant 24 h pour avoir à la fin la masse récupérée(Figure 3.12).

Le degré de pureté est calculé comme suit :

$$P(\%) = \frac{M_{Zn}}{M_{Récupérée}} \times 100 \quad (3.9)$$

Tel que :

M_{Zn} : La masse du zinc pur contenant dans l'électrolyte.

$M_{Récupérée}$: La masse du produit final.

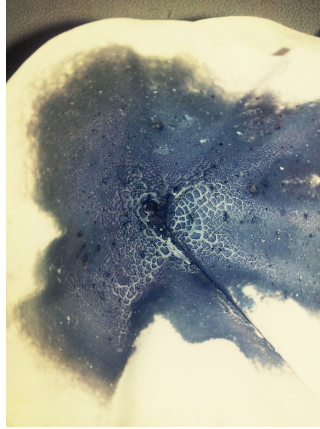


FIGURE 3.12 – le Produit final de l'échantillon

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

M_{Zn} (g)	$M_{Récupérée}$ (g)	P (%)
0.4577	0.5097	89.79

TABLE 3.4 – Degré de pureté de la masse récupérée

3.7 Étude comparative

Dans cette partie nous allons faire une étude comparative entre les résultats obtenus en utilisant deux agents différents de lixiviation tels que : l'acide sulfurique (les résultats sont obtenus à partir des essais réalisés dans le PFE) et l'acide chlorhydrique.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Agent lixiviant	M_{Zn} (g)	$M_{Récupérée}$ (g)	Degré de purté (%)
Acide chlorhydrique	0.4577	0.5097	89.79
Acide sulfurique	0.4600	0.4961	92.73

TABLE 3.5 – Tableau comparatif des résultats

Sur la base de ces deux résultats, il est à constater que la récupération est relativement plus élevée pour l'échantillon traité par l'acide sulfurique que pour l'échantillon traité par l'acide chlorhydrique avec des récupérations de 92.73% et 89.79% respectivement.

Conclusion générale

Dans cette étude, le but était de réaliser une étude sur l'extraction du métal du zinc à partir de la sphalérite en provenance de la laverie de Chabet El Hamra à Setif par voie hydrométallurgique en utilisant l'acide chlorhydrique(HCl) comme agent lixiviant, en respectant les conditions optimales déduites des essais du PFE. Pour cela un échantillon du concentré de sulfure de zinc (ZnS) traité par flottation au sein de la laverie de CEH qui titrait 56% a été utilisé pour effectuer les différents essais pour différentes concentrations d'acide chlorhydrique.

L'échantillon a subi une lixiviation par HCl pour une plage de concentrations allant de 0.1 jusqu'à 0.4 mol.l⁻¹, il a été constaté que la récupération en zinc augmente avec l'augmentation de la concentration de l'agent lixiviant (HCl), et la concentration d'HCl optimale est de 0.4 mol.l⁻¹ qui correspond à une teneur en zinc de 45.77% dans le lixiviat.

Le lixiviat obtenu par l'attaque acide (HCl) de concentration 0.4 mol.l⁻¹ et après sa purification a subi une électrolyse afin de récupérer le zinc contenu dans la solution purifiée, ensuite une filtration du zinc précipité est effectuée suivie par une opération du séchage pour arriver à la fin à extraire un produit final d'une masse de 0.5097 g avec un degré de pureté de 89.79%, en comparant ces résultats avec les résultats obtenus dans le PFE en utilisant l'acide sulfurique comme agent de lixiviation, la lixiviation par l'acide sulfurique paraît plus efficace.

Références bibliographiques

- Rosenqvist, T. Principles of Extractive Metallurgy. Tapir Academic Press,2004. ISBN 9788251919227.
- Davenport, W.G. and King, M.J. and Schlesinger, M.E. and Biswas, A.K. Extractive Metallurgy of Copper. Elsevier Science,2002. ISBN 9780080531526.
- Cottrell, A.H. and Institute of Materials (Great Britain). An Introduction to Metallurgy. Institute of Materials,1995. ISBN 9780901716934.
- ENOF. Plan du directeur de développement de CHAABET EL HAMRA, Déc 2016.
- Murray W. Hitzman Neal A. Reynolds D. F. Sangster Cameron R. Allen Cris E. Carman. Classification, Genesis, and Exploration Guides for Nonsulfide Zinc Deposits. Economic Geology, June 2003. Volume 98, N° 4.
- Habashi, F. A Textbook of Hydrometallurgy. Metallurgie Extractive Quebec,1993. ISBN 9782980324703.
- Kordosky, Gary A. Copper solvent extraction : The state of the art. JOM,1992. Volume 44, N° 5, p 40-45.
- BANKA A,TRAHI A. Essai de Valorisation par Flottation de minerais polymétallique de Chaabet El-Hamra (122p).PFE,Alger,école nationale polytechnique : 2014.
- Gupta, C.K. and Mukherjee, T.K. Hydrometallurgy in Extraction Processes. Taylor Francis,1990. ISBN 9780849368042.
- Gilchrist, J.D. Extraction metallurgy. Pergamon Press,1989. ISBN 9780080366128.
- Blazy, P. La métallurgie extractive des métaux non ferreux. Société de l'Industrie Minière,1979. ISBN 9782902723010.

Annexe

Masse volumique

La masse volumique d'un corps est la masse de l'unité de volume de ce corps, on distingue : La masse volumique absolue et la masse apparente.

La masse volumique absolue : c'est la masse de l'unité de volume absolu du corps, sans tenir compte du volume du vide.

Tandis que la masse volumique apparente, on tient compte du volume des vides.

On s'intéresse à la masse volumique absolue, pour la déterminer, on a utilisé la méthode de l'éprouvette graduée.

Appareils utilisés :

- Balance ;
- Pelle ;
- Deux récipients A et B, le premier est muni de trop plein, le deuxième peut être un bêcher ;
- Éprouvette graduée.

Principe :

-Mettre dans une éprouvette graduée un volume V_1 d'eau.

- Poser une masse M du corps, et l'introduire dans l'éprouvette.

Lire le nouveau volume V_2 .

Le volume absolu est $V = V_2 - V_1$.

Et la masse volumique absolue :

$$\rho = \frac{M}{V_2 - V_1}$$

Taux d'humidité

Le taux d'humidité est défini par le pourcentage d'eau contenu dans l'échantillon. On procède de la manière suivante : Nous séchons l'échantillon de masse M_i a la température de $T=105^\circ \text{C}$.

Nous pesons notre échantillon après deux heures de séchage, nous obtenons une nouvelle masse M_0 , on calcule le taux d'humidité :

$$T(\%) = 100 \times \frac{(M_i - M_0)}{M_i}$$

La porosité

Toutes les roches présentent dans une proportion plus ou moins grande, des fissures ou des petits vides, qui renferment souvent l'eau. On appelle porosité d'une roche, le volume des vides contenus dans l'unité de volume de matière.

$$n(\%) = 100 \times \frac{V_v}{V}$$

La dureté

La dureté est définie par la résistance d'un minerai à la rayure ou à l'abrasion, elle dépend de la structure cristalline et des forces de liaisons entre les atomes. Dans l'échelle

de MOHS chaque minéral raye le précédent et il est rayé par le suivant,
-Echelle de MOHS :

1. TALC $\text{Mg} [\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})$
2. GYPSE $\text{CaCO}_4\text{H}_2\text{O}$
3. CALCITE CaCO_3
4. FLUORINE CaF
5. APATITE $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{F}$
6. ORTHOSE $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_2)$
7. QIARTZ (SiO_2)
8. TOPAZE $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}_8\text{OH}_2)$
9. CORINDON Al_2O_3
10. DIAMANT C.